

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ N, N'-*bis*-(ТРИМЕЛЛИТИМИДОКИСЛОТ)
И ПОЛИАМИДОИМИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

B. A. Жубанов, С. А. Машкевич, С. Р. Рафиков

В работах [1—3] описаны полиамидоимиды, полученные взаимодействием ангидрида тримеллитовой кислоты, а также некоторых других ее производных (дихлорангидрида тримеллитовой кислоты и имидодикарбоновых кислот) с диаминами. Использование в качестве мономеров бифункциональных соединений, содержащих в молекуле имидный цикл, имеет ряд преимуществ: возможность контроля полного перехода амидных групп в имидные еще в процессе получения мономеров; создание регулярной структуры полимера с определенным чередованием амидных и имидных групп; гидролитическая стабильность растворов конечных продуктов по сравнению с полиамидокислотами. Кроме того, изменение строения исходного мономера позволяет модифицировать свойства полимеров на их основе в широком диапазоне.

В настоящей работе представлены результаты синтеза диимидодикарбоновых кислот с алифатическими и ароматическими фрагментами и полимеров на их основе.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Ангидрид тримеллитовой кислоты, 4,4'-диаминодифениловый эфир, *m*-фенилендиамин и бензидин очищали возгонкой в вакууме 10^{-3} мм. Их константы соответствовали описанным в литературе. Гексаметилендиамин перегоняли в токе аргона при 198—199°, т. пл. 40°, эквивалент нейтрализации 58,3.

Синтез диимидодикарбоновых кислот. 0,2 моля тримеллитового ангидрида растворяли в *m*-крезоле, после чего добавляли 0,1 моля диамина. Смесь нагревали при перемешивании в течение 5—6 час. при 160—170°. Выпавшую в осадок кислоту отфильтровывали, тщательно промывали спиртом и эфиром, высушивали до постоянного веса. Выход кислот составлял 90—93%.

N,N'-Гексаметилен-*bis*-(тримеллитимидокислота) имела т. пл. 310—311°, эквивалент нейтрализации 232,0 (вычислено 232,0).

Найдено, %: C 62,22; 62,63; H 4,35; 4,10; N 5,99; 6,04. $C_{24}H_{20}N_2O_8$. Вычислено, %: C 62,0; H 4,31; N 6,03.

N,N'-Дифенилоксид-*bis*-(тримеллитимидокислота) имела т. пл. 369—370°, эквивалент нейтрализации 273,0 (вычислено 274,0).

Найдено, %: C 65,84; 65,73; H 3,19; 3,02; N 5,06; 5,16. $C_{30}H_{16}N_2O_8$. Вычислено, %: C 65,69; H 2,91; N 5,10.

Дихлорангидрид диимидодикарбоновой кислоты получали нагреванием соответствующей кислоты с пятихлористым фосфором при добавлении небольших количеств хлорокиси фосфора. По окончании реакции отгоняли хлорокись фосфора, остаток последовательно обрабатывали сухим бензолом, хлороформом и CCl_4 , после чего перекристаллизовывали из сухого толуола.

Дихлорангидрид N,N'-гексаметилен-*bis*-(тримеллитимидокислоты) (ДХ-1) имел т. пл. 168—169°, молекулярный вес $M = 500$ (вычислено 501,7).

Найдено, %: C 57,18; 57,53; H 3,71; 3,81; N 5,24; 5,26; Cl 14,88; 14,83. $C_{24}H_{18}N_2O_6Cl_2$. Вычислено, %: C 57,48; H 3,57; N 5,58; Cl 14,17.

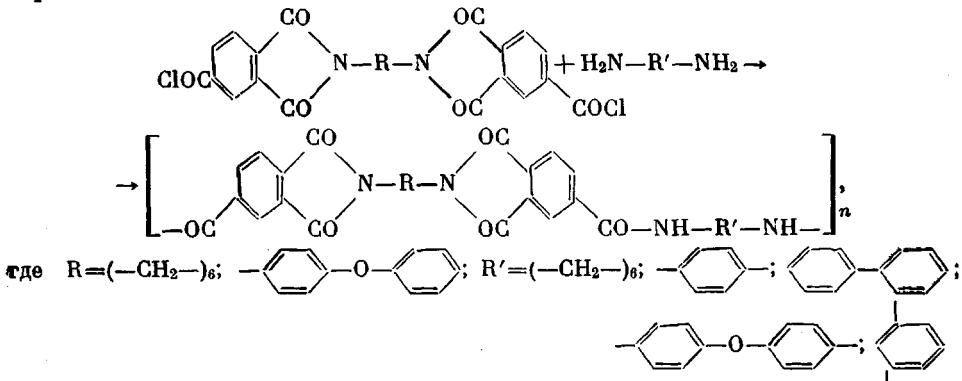
Дихлорангидрид N,N'-дифенилоксид-*bis*-(тримеллитимидокислоты) (ДХ-2) имел т. пл. 236—237°, $M = 590$ (вычислено 585,0).

Найдено, %: C 61,68; 61,77; H 2,85; 3,00; N 5,25; 5,32; Cl 12,06; 12,07. $C_{30}H_{14}N_2O_7Cl_2$. Вычислено, %: C 61,20; H 2,40; N 4,80; Cl 12,13.

Синтез полиамидоимидов. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, хлоркальциевой трубкой и капилляром для подачи инертного газа, помещали 0,02 моля диамина и 0,042 моля триэтиламина в растворе свежеперегнанного сухого растворителя (концентрация реагирующих веществ 10%), после чего порциями в течение 5–10 мин. прибавляли 0,02 моля дихлорангидрида диимидодикарбоновой кислоты. Реакцию вели при комнатной температуре в течение 3 час. По окончании реакции отфильтровывали солянокислый триэтиламин, а полимер из раствора осаждали в спирт или ацетон, промывали водой и ацетоном, после чего сушили до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Синтез полиамидоимидов на основе хлорангидридов диимидодикарбоновых кислот осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации в растворе. Схематически реакция может быть представлена следующим образом:



В результате этой реакции образуются полимеры линейного строения со строго чередующимися имидными и амидными группами в элементарных звеньях.

Большое значение при проведении низкотемпературной поликонденсации имеет выбор растворителя: его природа, способность растворять исходные соединения и образующийся полимер, а также возможность реагировать с участвующими в реакции веществами (табл. 1).

Видно, что в хлороформе полимеры получаются с наименьшим выходом и молекулярным весом. Это может быть связано с тем, что полимер

Таблица I

Полиамидоимиды из дихлорангидрида ДХ-1 с диаминами
в различных растворителях

Диамины	Растворитель	Растворимость полимера *	Выход, %	$[\eta]$, д.л./г
Гексаметилендиамин	Хлороформ	н. р	61,0	0,15
«	»	н. р	70,0	0,17
4,4'-Дiamинодифениловый эфир	»	н. р	73,0	0,36
Гексаметилендиамин	Ацетон	н. р	87,0	0,22
«	»	н. р	80,0	0,20
Гексаметилендиамин	Дихлорэтан	н. р	85,0	0,25
«	»	н. р	82,0	0,27
4,4'-Дiamинодифениловый эфир	Диметилформамид (ДМФА)	Полимер не образуется	—	—
«	N-Метилпирролидон	р	85,0	0,60
«	Диметилацетамид (DMAA)	р	90,0	0,56
«	»	р	87,0	0,48

* Растворимость полимера в применяемом для проведения реакции растворителе: н. р — нерастворим, р — растворим.

выпадает в осадок во время реакции и это ограничивает рост цепи. Кроме того, хлороформ легко реагирует с акцептором хлористого водорода (триэтиламином), образуя четвертичное аммониевое основание [4]. В ацетоне и дихлорэтане выход полимеров увеличивается, но молекулярный вес их остается относительно низким, по-видимому, также из-за выпадения полимера в осадок. Из полярных растворителей амидного типа (ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон) наиболее подходящими оказались N-метилпирролидон и DMAA, в которых полимеры растворяются. В ДМФА, вероятно, протекают побочные реакции взаимодействия хлорангидрида кислоты

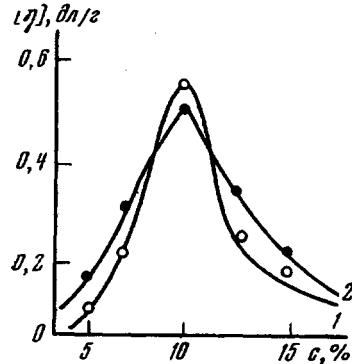


Рис. 1

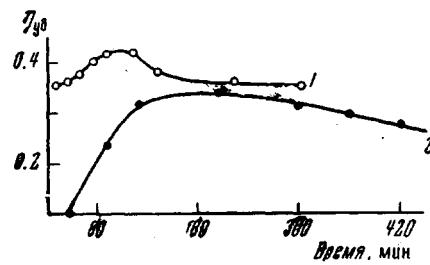


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости полiamидоимидов на основе *m*-фенилендиамина от концентрации исходных реагентов в растворе в N-метилпирролидоне: ДХ-1 (1) и ДХ-2 (2)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полiamидоимидов на основе *m*-фенилендиамина и ДХ-1 (1) и ДХ-2 (2) от продолжительности поликонденсации в N-метилпирролидоне

с растворителем с образованием продуктов, не способных участвовать в реакции поликонденсации [5, 6].

Существенное влияние на молекулярный вес полiamидоимидов оказывает начальная концентрация реагирующих веществ. Как видно из рис. 1, наибольшую характеристическую вязкость имеют полимеры при 10%-ной концентрации исходных веществ. Понижение характеристической вязкости раствора полимера с увеличением концентрации реагентов обусловлено значительным повышением вязкости реакционного раствора и выпадением образующегося полимера в осадок. Низкие значения вязкости при малых концентрациях мономеров связаны с уменьшением скорости полiamидирования в разбавленных растворах.

Понижение температуры реакции от 20 до 5° ведет к уменьшению молекулярного веса. Так, если при 20° характеристическая вязкость полiamидоимида из хлорангидрида ДХ-1 и *m*-фенилендиамина равна 0,56, то при 5° она составляет 0,16 дL/g.

Зависимость приведенной вязкости от продолжительности поликонденсации в растворе в N-метилпирролидоне (рис. 2) показывает, что для получения полимеров с достаточно высоким молекулярным весом необходимо проводить процесс в течение 1,5–3 час. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к некоторому понижению вязкости, вероятно, за счет протекания обычных при поликонденсации межцепных обменных реакций.

Характеристика полiamидоимидов, синтезированных методом низкотемпературной поликонденсации в описанных выше условиях, приведена в табл. 2.

Ценным качеством большинства полученных полимеров оказалось сочетание довольно высокой термоустойчивости (от 300 до 450° на воздухе, по данным термогравиметрии) с растворимостью в ряде доступных растворо-

Таблица 2

Свойства полиамидоимидов

Диамин	Выход, %	$[\eta]^*$, дл/г	Температура начала разложения, °С	Дизелектрическая проницаемость (при 20° и 10 ³ гц)	Удельное сопротивление $\sigma_v \cdot 10^{-18}$, ом·см	Динамический модуль упругости $E \cdot 10^{-10}$, дин/см ² (при 20°)
Полимеры на основе ДХ-1						
Гексаметилендиамин	80,0	0,18	280	3,4	1,70	2,1
<i>m</i> -Фенилендиамин	90,0	0,56	390	3,5	1,46	1,7
Бензидин	95,5	0,35	420	4,6	1,16	—
4,4'-Дiamинодифениловый эфир	85,0	0,60	360	3,5	1,32	2,3
Полимеры на основе ДХ-2						
Гексаметилендиамин	85,0	0,20	300	3,2	0,12	1,14
<i>m</i> -Фенилендиамин	87,0	0,55	380	3,8	1,00	1,81
<i>n</i> -Фенилендиамин	89,0	0,15	400	3,7	1,70	2,28
4,4'-Дiamинодифениловый эфир	90,0	0,50	420	3,3	1,35	2,32
Бензидин	88,0	0,42	450	3,3	1,35	2,80

* Вязкость полимеров определяли в *m*-крезоле при 20°.

рителей (*m*-крезоле, ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидоне, концентрированной серной кислоте).

По электрическим свойствам полученные полимеры можно отнести к разряду органических диэлектриков, и их электрические характеристики соизмеримы с соответствующими величинами известных полиимидов. Удельное сопротивление при комнатной температуре порядка 10¹⁵ ом·см, а дизелектрическая проницаемость — от 3,2 до 4,6.

По механическим свойствам, которые характеризовали динамическим модулем упругости, измеренным при комнатной температуре акустическим методом [7], синтезированные полиамидоимиды являются несколько более жесткими, чем полиамиды, и не уступают по прочности полипирромеллитимидам.

Выводы

1. Получены и охарактеризованы N,N'-гексаметилен- и N,N'-дифенилоксид-бис-(тримеллитимидокислоты) и их хлорангидриды.

2. Реакцией дихлорангидридов диимиодикарбоновых кислот с диаминами в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе получены полиамидоимиды регулярного строения, устойчивые от 300 до 450°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
15 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

- С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, К. В. Прокофьев, Е. И. Атаназевич, Высокомолек. соед., **B11**, 165, 1969.
- С. А. Машкевич, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Труды Ин-та химич. наук АН КазССР, **28**, 78, 1970.
- С. А. Машкевич, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Ж. М. Курмангазизева, Изв. АН КазССР, серия химич., 1970, 56.
- R. Foster, Chem. Ind., 1942, 1959.
- В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **7**, 772, 1965.
- Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **B10**, 407, 1968.
- И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Пласт. массы, 1967, № 7, 56.

SYNTHESIS OF N,N'-bis-(TRIMELLITIMIDO ACIDS)
AND POLY(AMIDO IMIDES) PREPARED ON THEIR BASIS
B. A. Zhubanov, S. A. Mashkevich, S. R. Rafikov

Summary

Diimido dicarboxylic acids have been prepared on the basis of trimellitic anhydride. Low-temperature polycondensation of their dichlorides with diamines in solution has yielded soluble poly(amido imides) of regular structure, stable in air from 300 to 450°.