

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1973

Том (A) XV

№ 8

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ

С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский,
В. В. Коршак

Синтезированы и исследованы ароматические смешанные полииимида на основе диангидридов пиромеллитовой, 3,3',4,4'-дифенил-3,3',4,4'-диленоксида, 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновых кислот и следующих диаминов: 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена, 9,9-бис-(4-аминофенил)-антрона, 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида и 4,4'-диаминодифенилоксида. Показано, что в ряду исследованных сополииимидов их свойства (растворимость в органических растворителях и температуры размягчения) определяются главным образом химическим строением кислотного компонента. Установлено, что термообработка пленок смешанных полииимидов, содержащих остатки 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты, приводит к значительному повышению их прочностных характеристик.

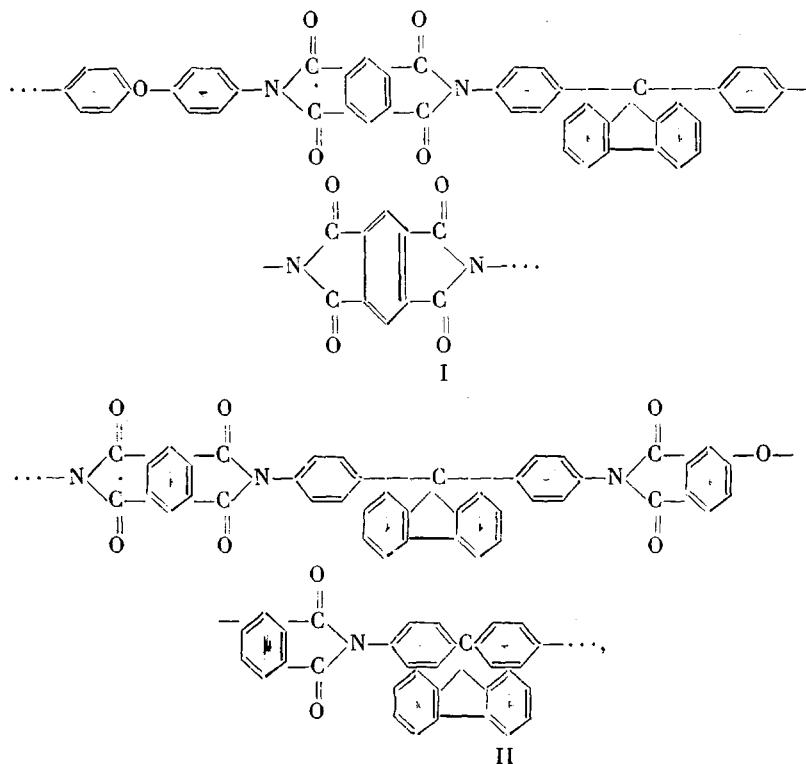
Исследования в ряду однородных ароматических кардовых полииимидов показали [1, 2], что их растворимость, тепло- и термостойкость определяются как химическим строением входящих в них группировок, так и их взаимным расположением. Естественным развитием этих работ представлялся синтез смешанных полииимидов. С этой целью были синтезированы и исследованы смешанные полииимиды на основе ангидрида одной тетракарбоновой кислоты (пиромеллитовой) и различных диаминов (анилинфталеина, анилинфлуорена, анилинантрона, 4,4'-диаминодифенилоксида), а также одного диамина, в основном анилинфлуорена, и ангидридов различных тетракарбоновых кислот (пиромеллитовой, 3,3',4,4'-дифенил-, 3,3',4,4'-диленоксид- и 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислот).

Результаты и их обсуждение

Смешанные полипиромеллитимиды анилинфлуорена, анилинантрона, анилинфталеина и 4,4'-диаминодифенилоксида. Синтез смешанных полипиромеллитимидов различных диаминов был осуществлен одностадийной высокотемпературной поликонденсацией [3] в нитробензole.

Исследование свойств этих полимеров показало, что из всех группировок кардового типа лучшую растворимость полимера обеспечивает несимметрично построенная фталидная группировка. В ряду сополипиромеллитимидов анилинфталеина, анилинфлуорена и анилинантрона растворимость полимера в значительной степени определяется его составом. Так, если при равных мольных соотношениях анилинфлуорена и анилинфталеина сополимер, подобно сополииимида другим диаминов, растворим только в конц. H_2SO_4 , с увеличением содержания в полимере остатков анилинфталеина он уже растворяется в ряде органических растворителей. В отличие от однородного полидифенилфталидпиромеллитимида, такие сополимеры растворяются, наряду с амидными растворителями, в симметратехлорэтане. Всем смешанным полииимида этого типа свойственна высокая тепло- и термостойкость.

Смешанные полиимиды анилинфлуорена и ряда диангидридов тетракарбоновых кислот. Ранее [1, 2] было отмечено, что свойства ароматических полиимидов (теплостойкость, растворимость) во многом определяются степенью конденсированности бензольных и имидных циклов в полимерной цепи. В ряду исследованных нами смешанных сополиимидов это положение нашло убедительное подтверждение. Сопоставление пар сополиимидов I и II, содержащих в элементарном звене одинаковое количество имидных циклов, простых эфирных связей и приблизительно одно и то же число бензольных ядер



показывает, что свойства их совершенно различны. Так, сополимеры II размягчаются при значительно более низкой температуре (400—440°), чем I (500°) и, в отличие от них, растворимы в различных органических растворителях. При этом, если в первой группе полимеров растворимость и теплостойкость сополиимидов практически не зависит от их состава, то во второй группе, с увеличением мольной доли 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты сополимеры приобретают растворимость, помимо амидных растворителей, в хлороформе, метиленхлориде, *симв*-тетрахлорэтане, а температура размягчения их уменьшается.

С целью получения растворимых сополимеров с более высокой температурой размягчения нами были синтезированы сополиимиды анилинфлуорена с пиромеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновыми кислотами. Температура размягчения сополимера, полученного при равных мольных соотношениях исходных диангидридов тетракарбоновых кислот 455°; он растворим в растворителях амидного типа, *симв*-тетрахлорэтане и др., в противоположность полипиромеллитимиду анилинфлуорена, нерастворимому в органических растворителях, и полиимуиду 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена, растворимому из перечисленных выше растворителей только в *симв*-тетрахлорэтане. С увеличением содержания в сополиимиде остатков 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кис-

лоты полимеры приобретают растворимость в хлороформе и метиленхлориде, при этом температура их размягчения почти не изменяется (430°).

Обобщая вышеизложенное, следует отметить, что в ряду исследованных нами полимеров свойства смешанных полипиромеллитимидов значительно чувствительнее к изменениям в химическом строении кислотной компоненты, чем аминной.

Смешанные полииимида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты. Как было показано в [1], однородные полииимида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и различных диаминов при синтезе их высокотемпературной полициклизацией в нитробензоле или низкотемпературной по-

Таблица 1

Свойства смешанных полииимидов на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты

(Мольное соотношение анилинфлуорен : смесь диангидридов = 1 : 1)

Содержание диангидридов кислот в исходной смеси			T, * размягч., °C	До термообработки			После термо- обработки ***	
тетра- карбокси- бензофе- нона	тетра- карбокси- дифенил- оксида	пиromел- литовой кислоты		η_{1n}^{**} dl/g	проч- ность на разрыв, kG/cm^2	относи- тельное удлинение, %	η_{1n}^{***} dl/g	проч- ность на разрыв, kG/cm^2
1,0	—	—	370	1,2	1000	20	—	1350
0,8	0,2	—	370	0,71	1050	20	1,55	1250
0,6	0,4	—	365	0,63	1100	20	0,71	1450
0,4	0,6	—	370	0,57	1050	20	0,57	1400
0,2	0,8	—	385	0,42	1050	25	0,46	1400
—	1,0	—	385	0,76	1100	30	0,68	1300
0,8	—	0,2	—	0,81	1150	15	0,72	1400
0,6	—	0,4	410	0,62	1150	15	0,53	1350
0,4	—	0,6	420	0,56	1100	15	—	1300
0,2	—	0,8	—	0,62	—	—	—	—
—	—	1,0	525****	(H ₂ SO ₄) 0,65	—	—	—	—
				(H ₂ SO ₄)	—	—	—	—

* За температуру размягчения принимали точку пересечения касательных к термомеханической кривой в области течения полимера (нагрузка 100 г, диаметр таблетки 4 мм).

** Здесь и далее η_{1n} определяли для раствора 0,05 г полимера в 10 мл диметилформамида (ДМФА) при 25°.

*** Относительные удлинения пленок всех сополимеров после термообработки составили 15%.

**** Температура размягчения определена по области работоспособности по методике [4].

ликонденсацией с последующей термической циклизацией полiamидокислоты структурируются в результате взаимодействия первичных амино-групп с карбонильными группами бензофеноноевых остатков. Единственно возможным способом синтеза растворимых однородных и смешанных полииимидов 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты является низкотемпературная поликонденсация с последующей циклизацией полiamидокислоты обработкой смесью уксусного ангидрида и пиридина. Полученные в таких условиях смешанные полииимиды, содержащие в элементарном звене остатки бензофено- и дифенилоксидетракарбоновой кислот, хорошо растворимы в амидных растворителях, хлороформе, метиленхлориде и др. при любых соотношениях исходных мономеров и размягчаются при 370—380°. При замене в полимерной цепи части 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты на пиромеллитовую температура размягчения сополимера возрастает с 370 до 420° (табл. 1), но сополимеры теряют растворимость в хлорированных и амидных растворителях.

После термической обработки при 300° в вакууме в течение 5 час. однородный хорошо растворимый полииimid 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена утрачивает растворимость в органиче-

ских растворителях, в то время как термообработанные смешанные полиимиды не растворяются только в нитробензоле. Прочностные свойства пленок этих полиимидов после термической обработки значительно улучшились, что, по-видимому, может быть следствием разветвления и частичного структурирования полиимидов за счет карбонильных групп остатков 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты. В пользу этого свидетельствует потеря растворимости однородных полиимидов 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена и уменьшение вязкости смешанных полиимидов бензофенонетракарбоновой кислоты и пиromеллитового диангидрида после термической обработки (табл. 1). Возможно также, что изменение свойств таких полиимидов связано и с изменением физической структуры полимеров после термообработки.

Экспериментальная часть

Диамины и диангидриды тетракарбоновых кислот, использовавшиеся для синтеза полиимидов, очищали перекристаллизацией и возгонкой в вакууме; они имели температуры плавления, соответствующие литературным данным (табл. 2).

Таблица 2

Температуры плавления исходных веществ

Исходные вещества	Т. пл. *, °C	Литера- тура
4,4'-Диаминодифениловый эфир	190,0—191,0 (190,0—191,0)	[5]
3,3-Бис-(4-аминофенил)фталид	204,0—205,0 (203,0—204,0)	[6]
9,9-Бис-(4-аминофенил)флуорен	236,7—237,5 (233,0—234,0)	[7]
9,9-Бис-(4-аминофенил)антрон	311,0—312,0 (311,0—312,0)	[8]
Пиромеллитовый диангидрид	286,0—287,0 (286,0—287,0)	[9]
Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоноксидифенила	301,5—303,0 (299,0—301,0)	[10]
Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоноксидифенилоксида	228,0—229,0 (226,0—227,0)	[11]
Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоноксизензофенона	226,5—227,5 (226,0—227,0)	[11]

* В скобках приведены литературные данные.

Синтез полиимидов одностадийной высокотемпературной поликонденсацией осуществляли в среде нитробензола в токе аргона при 210—220° (в бане). Продолжительность реакции составляла 14—16 час. Полимеры, растворимые в нитробензоле, выделяли осаждением из реакционной смеси ацетоном или эфирем, отфильтровывали, экстрагировали ацетоном и сушили в вакууме при 80°. Порошки полиимидов, нерастворимых в нитробензоле, отделяли от нитробензола, экстрагировали ацетоном и сушили в вакууме при 80°. Выход полимеров близок к количественному.

Синтез полиимидов низкотемпературной поликонденсацией с последующей циклизацией полiamидокислоты в присутствии смеси пиридина и уксусного ангидрида. К раствору 1,20 г анилинфлуорена в 18 мл N,N-диметилацетамида, охлажденному до 5°, добавляли при перемешивании 1,11 г диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты. После перехода диангидрида в раствор температуру повышали до комнатной и продолжали реакцию при этой температуре 5 час. Затем к раствору добавляли смесь уксусного ангидрида и пиридина (из расчета 5 молей пиридина и уксусного

ангидрида на элементарное звено полимера) и при 100° продолжали реакцию в течение 5 час. Полимер выделяли осаждением реакционного раствора в воду, отфильтровывали, многократно промывали водой, ацетоном, сушили в вакууме при 80°, η_{D} полимера в ДМФА 1,2 дл/г.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 2725, 1969.
2. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Н. А. Чурочкина, Д. Р. Тур, В. Г. Давилов, Высокомолек. соед., A13, 1507, 1971.
3. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1987, 1970.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
5. Словарь органических соединений, под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бенбери, «Мир», 1964.
6. G. Schwarzenbach, M. Brandenberger, Helv. chim. acta, 20, 1253, 1937.
7. Англ. пат. 467824, 1935; Chem. Abstrs, 31, 8944, 1937.
8. A. Etienne, J. C. Arcos, Bull. Soc. Chim. France, 1951, 727.
9. W. Utermark, W. Schick e. Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen, Acad. Verlag, Berlin, 1963.
10. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
11. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Makromolek. Chem., 108, 18, 1967.