

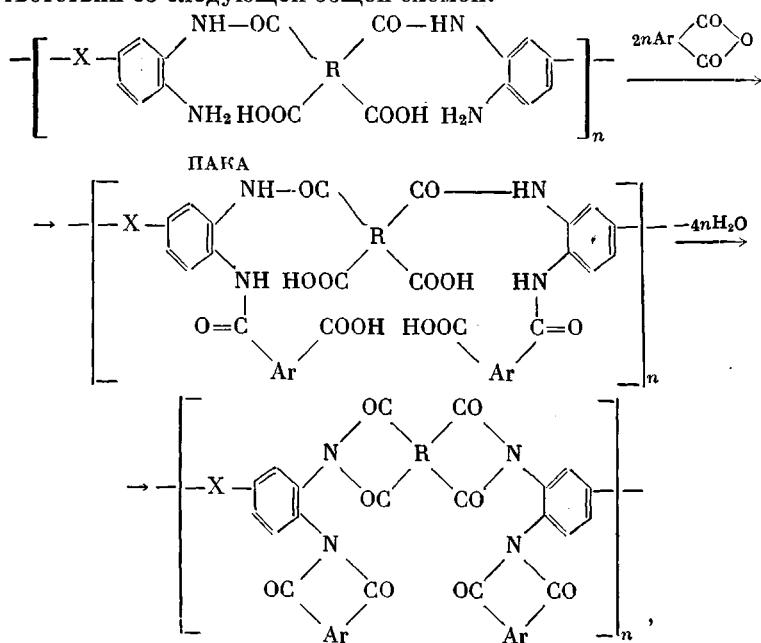
УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ С БОКОВЫМИ
АРИМИДНЫМИ ГРУППАМИ

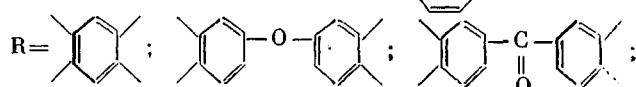
*B. B. Коршак, A. L. Русанов, P. D. Кацарава,
Ф. Ф. Ниязи, И. Батироев*

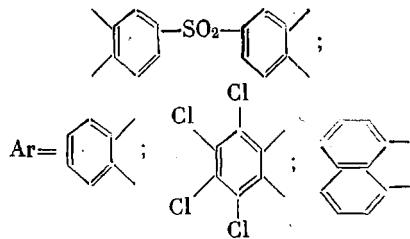
Ароматические полиимиды, содержащие аримидные боковые группы и растворимые в полярных органических растворителях, получены путем обработки реакционных растворов поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов ангидридами ароматических дикарбоновых кислот и последующей химической имидизацией продуктов реакции.

Ранее была показана возможность синтеза полиимидов, содержащих боковые аримидные группы [1, 2]. Продолжая исследование, мы синтезировали ряд не описанных ранее полиимидов с боковыми аримидными группировками и изучили взаимосвязь между строением и свойствами этих полимеров. Синтез указанных полиимидов был осуществлен путем полимераналогичной реакции поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов (ПАКА) с циклическими ангидридами ароматических дикарбоновых кислот и последующей имидизацией продуктов реакции в твердой фазе или в растворе в соответствии со следующей общей схемой:



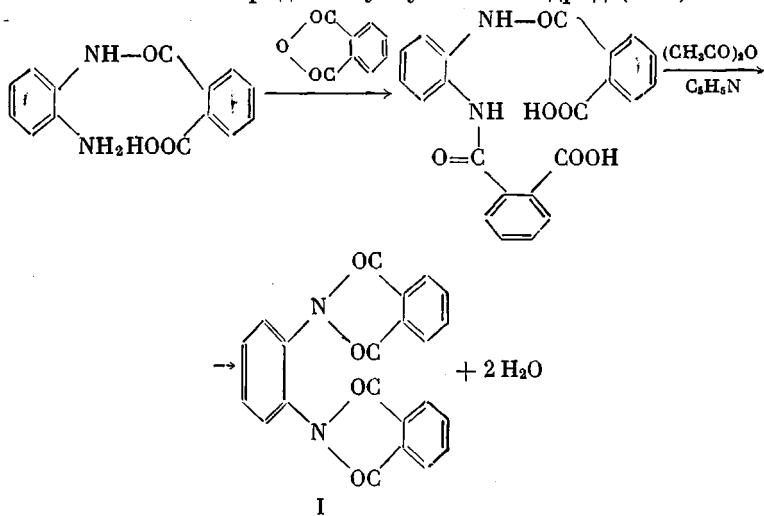
где $X = -; -\text{O}-; -\text{CH}_2-; -\text{SO}_2-; -\text{CO}-; -\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$;



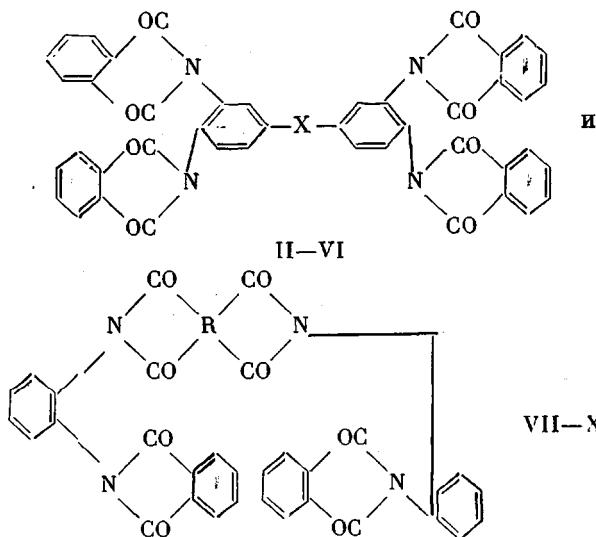


Синтезу полимеров предшествовало изучение ряда модельных реакций и модельных соединений, связанное с необходимостью установления оптимальных условий реакции и идентификации структур полимеров.

Простейшее модельное соединение — *o*-фенилендифталимид — было получено с наибольшим выходом (95 %) при взаимодействии эквимольных количеств N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты и фталевого ангидрида с последующей химической циклизацией продукта реакции в присутствии избытка смеси циридин — уксусный ангидрид (1 : 1)



В результате аналогичных реакций с участием бис-(*o*-фенилендиаминов) или диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот были получены модельные соединения общих формул



в которых значения X и R те же, что и выше.

Таблица 1

Модельные соединения

Обозначение соединений	Соединение	T. пл., °C	Брутто-формула	Элементный состав					
				вычислено, %			найдено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	<i>o</i> -Фенилендифтал-имид *	304—305 **	C ₂₂ H ₁₂ O ₄ N ₂						
II	3,3',4,4'-Дифенилтетрафталимид	417	C ₄₄ H ₂₂ O ₈ N ₄	71,9	3,01	7,7	71,60	3,04	7,49
III	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетрафтал-имид	354	C ₄₄ H ₂₂ O ₉ N ₄	70,4	2,93	7,46	70,67	2,65	7,52
IV	3,3',4,4'-Дифенилметантетрафтал-имид	361	C ₄₅ H ₂₄ O ₈ N ₄	72,19	3,23	7,48	71,24	3,24	7,38
V	3,3',4,4'-Дифенилсульфонтетрафтал-имид	340	C ₄₄ H ₂₂ O ₁₀ N ₄	66,16	2,77	7,02	64,59	3,25	8,26
VI	Тетрафталимид-3,3',4,4'-дифенилового эфира гидрохиона	400	C ₅₀ H ₂₈ O ₁₀ N ₄	71,2	3,11	6,65	70,33	3,09	6,28
	<i>Бис-(o-фениленфтал-имидо)димииды кислот:</i>								
VII	пиromеллитовой	460	C ₃₈ H ₁₈ O ₈ N ₄	69,3	2,75	8,5	68,5	3,50	8,33
VIII	3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой	376	C ₄₄ H ₂₂ O ₉ N ₄	70,4	2,95	7,46	69,87	3,13	6,85
IX	3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой	391	C ₄₄ H ₂₂ O ₉ N ₄	70,8	2,90	7,34	69,98	2,95	7,15
X	3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой	215	C ₄₄ H ₂₂ O ₁₀ N ₄	66,16	2,77	7,02	67,2	3,09	7,76

* Лит. данные: т. пл. 293° [3].

** Соединение I очищено перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты, остальные — из нитробензола.

Строение синтезированных модельных соединений подтверждено данными элементного (табл. 1) и ИК-спектрального анализов.

Синтез ПАКА был осуществлен по методикам [4, 5]. Поскольку основные закономерности синтеза ПАКА изучены достаточно подробно, в ходе данного исследования основное внимание было уделено изучению реакции свободных боковых аминогрупп ПАКА с циклическими ангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Как было показано в [6], основным препятствием гладкому протеканию этого полимераналогичного процесса является пониженная нуклеофильная реакционная способность R_N аминогрупп, находящихся в орто-положениях к амидным связям основных цепей макромолекул.

Так, исследуя ИК-спектральным методом взаимодействие различных ПАКА со стехиометрическим количеством фталевого ангидрида, мы нашли, что эта реакция не доходит до конца даже за 90 час. Реакция с нафтальевым ангидридом протекает еще медленнее, что, вероятно, обусловлено низкой электрофильной реакционной способностью нафтальевого ангидрида.

Изучение взаимодействия ПАКА с фталевым ангидридом показало, что по мере протекания процесса вязкостные характеристики полимеров практически не меняются. Этот результат следует признать несколько неожиданным, исходя из равновесного характера взаимодействия диангидридов с аминами. Несмотря на высокие константы равновесия этих реакций (так,

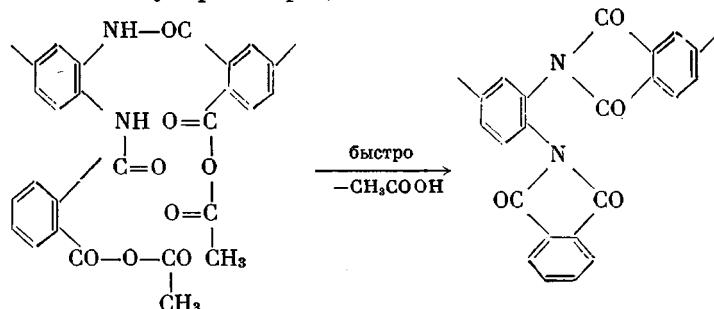
$K_{\text{равн}}$ взаимодействия 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в твердой фазе при 25° равна 10^{15} [7]), в реакционной среде постоянно возникают свободные *o*-фенилендиаминные и ангидридные концевые группы макромолекул. При наличии в реакционной среде фталевого ангидрида возникает возможность протекания конкурирующих реакций (*o*-фенилендиаминная концевая группа с ангидридом концевой группы макромолекулы и с фталевым ангидридом), что, с учетом высокой концентрации фталевого ангидрида в системе, должно было бы приводить к уменьшению вязкостных характеристик ПАКА. Возможно, причину наблюдаемого явления следует искать в «эффекте клетки», связанном с ассоциацией макромолекул, вследствие которого образующиеся ангидридные и *o*-фенилендиаминные концы макромолекул вновь вступают в реакции друг с другом.

Для проведения твердофазной циклогидратации из растворов ацилированных ПАКА были получены пленки, которые затем подвергали термообработке при 150—250°. По мере повышения температуры циклогидратации полимеры постепенно теряли растворимость в органических растворителях и в минеральных кислотах и при температурах циклизации около 200° были полностью нерастворимыми. Объяснение наблюдаемого явления кроется, вероятно, в возможности протекания ряда межмолекулярных реакций в ходе твердофазной имидизации.

Кроме того, следует учитывать, что при повышении температуры равновесие системы сдвигается в сторону распада *o*-карбоксиамидных фрагментов [8, 9] с образованием фталевого ангидрида и полимеров с ангидридными и *o*-фенилендиаминными концевыми группами. Поскольку при повышении температуры селективность процесса амидирования тетрааминов нарушается [10], возможно протекание реакций обеих аминогрупп концевого фрагмента макромолекулы с ангидридными концевыми группами различных макромолекул, приводящее к «спивке».

При проведении циклизации в растворе уменьшается вероятность протекания межмолекулярных реакций и соответственно увеличивается вероятность протекания внутримолекулярных реакций. Кроме того, как было постулировано в [5], при обработке N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты эквимольным количеством смеси пиридин:уксусный ангидрид (1:1) образуется промежуточное соединение — смешанный ангидрид.

По всей вероятности, по аналогичному механизму протекает циклизация продуктов ацилирования ПАКА: образуется промежуточный смешанный полиангидрид, который обладает высокой реакционной способностью, что резко увеличивает скорость внутримолекулярной циклизации и уменьшает долю межмолекулярных процессов.



Высокая скорость реакции циклизации в растворе определяет не только хорошую растворимость, но и высокие молекулярные веса полимидов, поскольку при этом уменьшается доля деструктивных процессов, возникающих в результате реакции трансацилирования (ацидолиза) между амидными звенями макромолекул и выделяющейся уксусной кислотой (в отношении которой имидный цикл устойчив [11]), а также в результате ре-

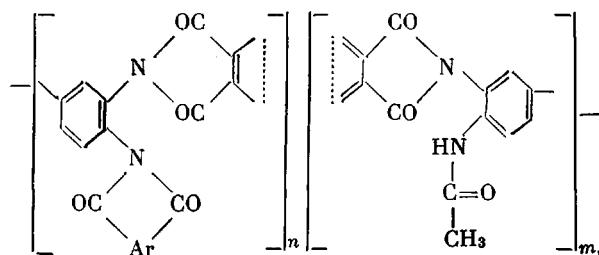
акций переамидирования между амидными звеньями макромолекул и амидным растворителем [12].

Деструкция полиимидов, интенсивно протекающая при нагревании в амидных растворителях вследствие гидролиза [13], в данном случае полностью ингибируется вследствие наличия в реакционной среде избытка циклизующей смеси, поглощающей как влагу, так и диметиламин, образующийся при нагревании амидных растворителей [14].

Строение всех синтезированных полимеров было доказано данными ЯМР- и ИК-спектрального анализа. В спектрах полимеров отсутствуют полосы, характерные для амидных связей. Вероятно, полиимиды, полученные в растворе, практически не содержат незациклизованных амидокислотных фрагментов, поскольку при циклизации в растворе снимается фактор «ожестчения» цепей, который, как известно, является основным препятствием для достижения полноты циклизации в реакциях твердофазной полиликлизации [15].

Более вероятным является наличие в изученных нами полиимидах ацетамидных боковых групп, которые, в соответствии с ранее полученными результатами (16), могут образовываться в результате ацетилирования непрореагировавших аминогрупп ПАКА.

Однако количество этих групп настолько незначительно, что находится за пределами чувствительности использованных спектральных методов. Следовательно, структурную формулу полученных нами полиимидов можно описывать как сополимерную структуру следующего строения:



где $n \gg m$.

Из табл. 2 видно, что почти все синтезированные полиимиды хорошо растворимы в диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА), диметилсульфоксида (ДМСО), смеси ТХЭ+фенол, крезоле, образуя растворы концентрации от 5 до 40 %. Как показал анализ термомеханических кривых синтезированных полимеров, большинство из них начинает размягчаться при 300—350°.

Согласно данным динамического термогравиметрического анализа (табл. 2), синтезированные полимеры начинают разлагаться в температурном интервале 430—480°.

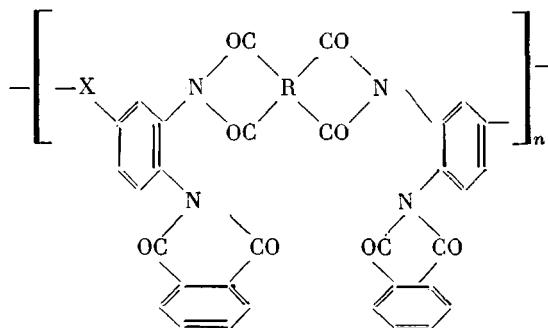
Как видно из вышеизложенного, нами разработан простой и технологичный способ синтеза растворимых ароматических полиимидов, не требующий использования новых исходных соединений и позволяющий широко варьировать структуру, а следовательно, и свойства полимеров. Характерным примером модификации свойств в желаемом направлении может служить частичная замена фталевого ангидрида на тетрахлорфталевый ангидрид, что, как известно, может привести к получению полимеров с повышенной негорючностью и, в то же время, стабилизованных наличием атомов галогена [17].

Экспериментальная часть

Исходные соединения. *o*-Фенилендиамин был очищен перекристаллизацией из воды; т. пл. 100,5—101,5°. Фталевый ангидрид очищали перекристаллизацией из бензола; т. пл. 131°.

Таблица 2

Основные свойства полиимидов



X	Остаток кислоты (R)	$\eta_{\text{приж}}^{\circ}$ (0,5%-ный раствор в ДМФА, 30°)	$T_{\text{разм}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	Свойства пленок	
					$\sigma_{\text{разр}}$, n.f./см ²	ε , %
—O—	Пиромеллитовой	0,5*	350	470	684	7
	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	0,8**	310	470	796	91
	3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновой	0,9***	320	470	828	20
—CH ₂ —	3,3',4,4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой	0,3	300	480	—	—
	Пиромеллитовой	0,7	360	470	—	—
	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	0,6	310	480	—	—
	3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновой	0,7	310	470	807	7
—SO ₂ —	3,3',4,4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой	0,2	305	450	—	—
	Пиромеллитовой	0,14	310	460	—	—
	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	0,2	305	450	—	—
	3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновой	0,16	300	460	—	—
—O—	3,3',4,4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой	0,22	340	460	—	—
	Пиромеллитовой	2,5	290	470	686	7
	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	0,7	240	470	670	21
Отсутствует	3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновой	1,00	280	440	960	5,4
	Пиромеллитовой	0,35	400	500	—	—
	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	0,46	320	470	818	13
	3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновой	0,5	320	470	—	—
—CO—	3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	1,08	320	470	—	—

Молекулярный вес: * 27 400; ** 103 000; *** 69 000.

Ангидрид тетрахлорфталевой кислоты очищали возгонкой в вакууме 1–2 мм; т. пл. 255°; лит. данные: т. пл. 255° [18]. Ангидрид нафталевой кислоты очищали перекристаллизацией из этанола; т. пл. 274°; лит. данные: т. пл. 274° [19].

Синтез и очистку всех бис-о-фенилендиаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот проводили по методикам [4, 5].

Синтез модельных соединений. *o*-Фенилендифталимид был получен в соответствии со следующей методикой. К раствору 0,05 моля *o*-фенилендиамина в 30 мл сухого ДМФА при перемешивании и охлаждении до 0° прибавляли раствор 0,05 моля фталевого ангидрида в 30 мл сухого ДМФА. Реакционную смесь перемешивали при 0° в течение 2 час., и полученный раствор *o*-аминофенилфталамовой кислоты обрабатывали 0,05 молями фталевого ангидрида. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 час. при комнатной температуре, после чего прибавляли к ней 0,5 моля пиридина и 0,5 моля уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали до кипения при перемешивании в течение 5 час., охлаждали и выливали в 500 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили, перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Т. пл. 304–305°; лит. данные: т. пл. 293° [3]. Выход 95%.

Модельные соединения тетрафталимидного типа II–VI и бис-(*o*-фениленфталимидо)димииды тетракарбоновых кислот (VII–X) получали аналогичным образом.

Синтез и исследование полимеров. Синтез полимидов с арильными группировками в орто-положениях к основным цепям макромолекул. К 10%-ному раствору ПАКА в ДМФА при комнатной температуре добавляли 0,04 моля пиридина и 0,05 моля циклическогоmonoангидрида (фталевого, тетрахлорфталевого, нафтальевого). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 час. Затем к раствору ацилированного таким образом ПАКА добавляли 0,16 моля пиридина и 0,2 моля уксусного ангидрида (суммарное количество пиридина 0,2 моля), при этом наблюдалось выделение тепла и образование интенсивной красной окраски. Температуру реакционной смеси доводили до 150° и выдерживали смесь при этой температуре в течение 3 час. Красная окраска при нагревании реакционного раствора постепенно исчезает, и раствор становится коричневого цвета. После охлаждения до комнатной температуры вязкий реакционный раствор отфильтровывали, и полимер высаживали в воду, отфильтровывали, тщательно промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Термомеханические кривые полимеров снимали на приборе Цетлина при постоянной нагрузке 100 г и диаметре пуансона 4 мм.

Кривые динамического термогравиметрического, дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализов снимали на дериватографе при скорости подъема температуры 4,5 град./мин на воздухе.

ИК-спектры модельных соединений и полимеров снимали на спектрофотометрах UR-10 и UR-20. Спектры снимали как с пленок, нанесенных на призму из NaCl, так и с порошков, прессованных с KBr.

ЯМР-спектры полимеров и модельных соединений записаны на приборе «Перкин–Эльмер R-12» при частоте 60 Мгц. В качестве эталона использовали гексаметилдисилоксан.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Институт химии АН ТаджССР

Поступила в редакцию
17 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2418.
2. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, т. 1, Будапешт, 1969, стр. 59.
3. В. Ошака, Г. Ванас, Изв. АН ЛатвССР, 168, 45, 1961.
4. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., A11, 2090, 1969.
5. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., A14, 186, 1972.
6. Р. Д. Кацарава, Диссертация, 1971.
7. И. Б. Рабинович, А. Л. Рusanов, Н. В. Карякин, Высокомолек. соед., A15, 360, 1973.
8. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
9. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
10. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Polimery, 8, 400, 1970.
11. M. Michman, S. Patai, J. Shenfeld, J. Chem. Soc., C, 1967, 1337.
12. А. Я. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, Докл. АН СССР, 194, 116, 1970.
13. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A12, 1987, 1970.
14. А. Паркер, Успехи органической химии, т. 5, «Мир», 1968.
15. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 2309, 1971.
16. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Р. Д. Кацарава, Ф. Ф. Ниязи, Высокомолек. соед., A15, 2643, 1973.
17. С. Р. Рафиков, В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Е. М. Бондаренко, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., A11, 2043, 1969.
18. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, 3685.
19. R. Mason, J. Chem. Soc., 125, 2116, 1924.