

УДК 547.553:541.64

СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ МИГРАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИИМИДОВ С ДИАМИНАМИ

*С. Б. Сайденова, Б. А. Жубанов, И. А. Архипова,
С. Р. Рафиков*

На модельных соединениях и мономерах показана возможность использования реакции ароматических имидов с аминами для синтеза полииимида. Синтез полимеров на основе дииимида пиромеллитовой и бензофенонететракарбоновой кислот и диаминов алифатического и жирноарomaticкого ряда проводили в две стадии: на первой — при взаимодействии водной суспензии имида с диамином при 20° образуется полиамид, содержащий в о-положении к CO — NH-связи простую амидную группу, а также частично засыпавшиеся имидные звенья; на второй стадии — в результате термической обработки преполимера при 220—250° происходит окончательная циклизация с выделением аммиака и образованием полииимида. Показано, что реакция полициклогидразинирования полииамида протекает быстрее, чем полициклогидратации полииамидокислот, и приводит к более термоустойчивым полииимида.

Существующие способы синтеза полииимида из диангидридов кислот и диаминов обладают рядом существенных недостатков. К ним следует отнести, в первую очередь, гидролитическую неустойчивость полииамидокислот, а также невозможность проведения полной имидизации на второй стадии. В связи с этим поиск новых способов синтеза и новых исходных мономеров является весьма актуальным.

Настоящая работа посвящена исследованию синтеза полимеров миграционной сополимеризацией диаминов с незамещенными циклическими ароматическими имидами, которые становятся в последнее время доступными мономерами, благодаря разработке эффективных способов каталитического парофазного аммонолиза алкилбензолов [1]. Хорошие выходы имидов и легкость очистки обеспечивают им важные преимущества по сравнению с диангидридами.

Диимид пиромеллитовой кислоты (ПИ) получали окислительным аммонолизом 1,2,4,5-тетраметилбензола и перекристаллизовывали из ДМФА. Эквивалент нейтрализации (ЭН), определенный титрованием в пиридине 0,1 н. KOH, составлял 109,8. Найдено, %: C 55,71; H 2,04; N 12,54.

Диимид 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты (БФИ) синтезировали из диангидрида бензофенонететракарбоновой кислоты по методике [2] и очищали перекристаллизацией из ДМФА. ЭН, определенный титрованием в ДМФА 0,1 н. KOH, составлял 160,2. Найдено, %: C 64,57; H 3,15; N 8,37.

4-CN-фталимид(4-CN-ФИ) получали окислительным аммонолизом псевдокумола и перекристаллизовывали из диоксана, т. пл. 235°. Найдено, %: C 62,05; H 2,55; N 16,30.

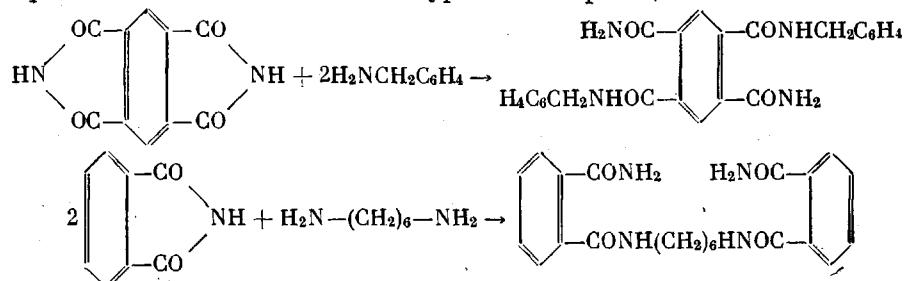
Фталимид (ФИ) марки ч. дополнительной очистке не подвергали. Моно-N-бензилфталимид получали обработкой ФИ водным раствором бензиламина. Продукт взаимодействия после промывки бензолом идентифицировали по ИК-спектру и элементному анализу. Найдено, %: C 71,38; H 5,76; N 10,68. Пиромеллитовый диангидрид (ПА) очищали возгонкой в вакууме, т. пл. 282°, ЭН 55,0.

Использованные амины: гексаметилендиамин (ГМДА), декаметилендиамин (ДМДА), *m*- и *n*-ксилилендиамины (*m*-КДА) и (*n*-КДА), 1,4-диаминометиленциклогексан (ДМЦГ), *m*-фенилендиамин, бензиламин (БА), анилин очищали перегонкой в вакууме; их константы соответствовали литературным данным.

Для синтеза полимеров и модельных соединений навеску имида обрабатывали в суспензии раствором амина при интенсивном перемешивании. Опыты проводили в большинстве случаев в водных или водно-спиртовых (1:1) концентрированных (10—

25%-ных) сусpenзиях при комнатной температуре в течение 60 мин. Продукты взаимодействия отфильтровывали, отмывали от исходных реагентов водой, ДМФА, спиртом и сушили в вакууме.

Исследование реакции модельных соединений. Взаимодействие ароматического имидного цикла с аминогруппой исследовали вначале на модельных соединениях. В качестве объектов исследования выбраны имиды различного строения — ФИ, 4-CN-ФИ, ПИ, БФИ и амины разных классов — БА, ГМДА, анилин и *m*-фенилендиамин, которые использовали в стехиометрических количествах согласно уравнениям реакции

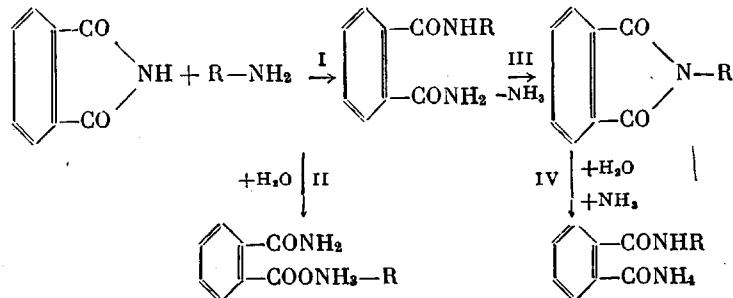


При проведении синтеза в сухих органических растворителях таких как диоксан, спирт, ДМФА, ацетон, реакция аминолиза не протекает. При обработке сусpenзий имидов в смеси органического растворителя с водой (1:1) или водным раствором алифатического или жирноароматического амина наблюдается быстрое взаимодействие исходных компонентов. Ароматические амины в этих условиях с имидами не реагируют.

Выход твердых продуктов аминолиза алифатическим или жирноароматическим амином составлял для всех исследованных имидов ~90 %. Из водного фильтрата после подкисления выделяли 5—10 % амидокарбоновых кислот. Исходный имид в продуктах превращения отсутствует. Тем не менее в ИК-спектрах твердых реакционных продуктов имеются характеристические полосы как амидных групп (1550, 1650, 3100, 3300 cm^{-1}), так и имидных циклов (1380, 1720 и 1780 cm^{-1}).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях синтеза имеет место частичная циклизация образующихся *o*-диамидных структур. Для подтверждения этого водную сусpenзию монобензилфталамида выдерживали несколько часов при комнатной температуре. В результате был получен полностью циклизованный N-бензилфталимид. К имидизации привела и кратковременная (30 мин.) обработка диамидов горячей водой. Однако в отличие от термической циклизации выход имидизованного продукта при этом не был количественным и колебался для разных имидов от 50 до 75 %. Циклизация сопровождалась частичным гидролизом образующихся N-замещенных имидных циклов и образованием водорастворимых аммонийных солей амидокарбоновых кислот.

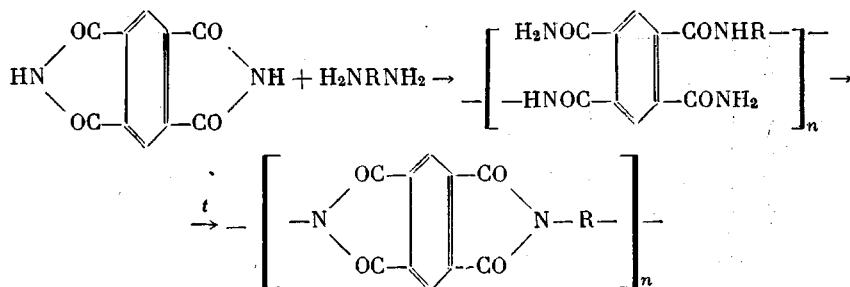
Таким образом, результаты, полученные на моделях, показывают, что при взаимодействии ароматических имидов с аминами в водной среде возможны несколько последовательных и параллельных реакций



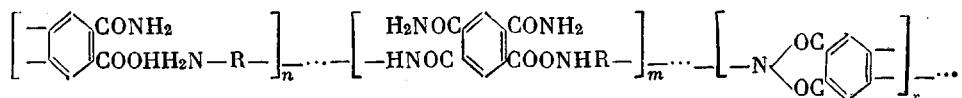
Основная реакция аминолиза (I) сопровождается гидролитическими реакциями (II) и (IV), а также частичным циклодезаминированием (III), при этом лишь побочная реакция II конкурирует с основной и может привести к обрыву полимерной цепи. Тем не менее в исследованных условиях основная реакция протекает с высокой скоростью, а выход продуктов гидролитического расщепления невелик.

Для окончательной циклизации и превращения в N-замещенные имиды продукты взаимодействия, полученные на стадии I, подвергали затем термической обработке при 170—220° в течение 1 часа. При этом происходит выделение аммиака и количественное образование целевого продукта. В ИК-спектрах исчезают при этом амидные полосы, а интенсивность имидных полос сильно увеличивается. В результате был получен ряд соединений, моделирующих элементарное звено полииамида, которые были идентифицированы по температуре плавления, ИК-спектрам и элементному анализу (табл. 1).

Синтез и исследование полимеров. Данные, полученные на модельных соединениях, показывают, что реакция аминолиза и последующее дезаминирование образующихся амидоимидов могут быть использованы для синтеза полииамидов. В качестве мономеров выбраны ПИ и БФИ и диамины алифатического и жирноароматического ряда. Полимеры получали в две стадии согласно схеме



В ИК-спектрах полимеров, полученных на первой стадии, как и в случае модельных соединений, содержались интенсивные характеристические полосы амидов и имидов. По соотношению этих полос можно заключить, что в полимерах, полученных из БФИ, степень циклизации выше, чем в случае полимеров на основе ПИ. В спектрах полимеров имелись также полосы, характерные для аммониевых солей карбоновых кислот. Исходя из этого мы полагаем, что полимеры, полученные на первой стадии, содержат в цепи, кроме амидных, имидные и солевые звенья и представляют собой фактически сополимеры (для краткости будем называть их полииамидоамидами)



Взаимодействие исследованных мономеров на первой стадии, как и в случае модельных соединений, протекало лишь в водной среде. Так, приведенная вязкость (0,5%-ный раствор в H₂SO₄) полииамидоамида на основе ГМДА и ПИ составляла: 1,22 — при синтезе в воде, 1,08 — в смеси вода — ДМФА (1:1), 0,91 — в смеси вода : этанол (1:1), и не превышала 0,04 в сухих ДМФА, этаноле, диоксане. Из литературных данных известно, что многие реакции полииамидирования ускоряются в присутствии воды, механизм действия которой не выяснен [3, 4, 5]. Можно полагать, что в случае

Таблица 1

Синтез N-замещенных имидов ароматических кислот

Исходные компоненты		Мольное соотношение имид : амин	Формула продуктов реакции	Выход, %	Т. имидизации, °C	Т. пд., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
имид	амин						C	H	N	C	H	N
ФИ	ГМДА	2 : 1		89	150	177	70,65	5,35	7,34	70,21	5,32	7,45
4-CN ИФ	ГМДА	2 : 1		87	170	264	67,70	4,76	12,90	67,61	4,22	13,14
ПИ	БА	1 : 2		84	220	293	72,79	4,09	7,45	72,72	4,06	7,06
БФИ	БА	1 : 2		98	170	350	73,35	3,98	5,82	74,39	4,02	5,59

аминолиза имидов вода играет роль основного катализатора, ускоряющего миграционную сополимеризацию.

Для нахождения оптимальных условий синтеза полиамидоамидов исследовали влияние продолжительности и температуры опыта, концентрации мономеров на выход и вязкость продуктов реакции. Как показали исследования, увеличение продолжительности опыта от 15 мин. до 3 час. мало влияет на выход полимеров, который составляет 80–90 % (рис. 1). Приве-

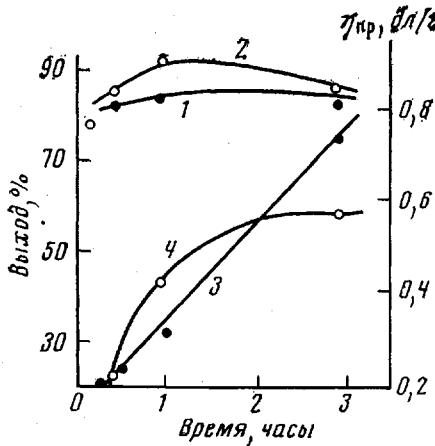


Рис. 1

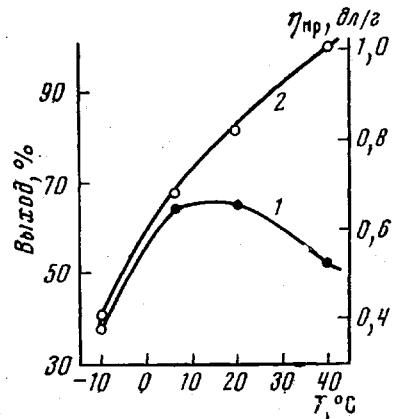


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности опыта на выход (1, 2) и вязкость (3, 4) полиамидоамидов при сополимеризации ДМДА с ПИ в воде при 20° (1, 3) и с БФИ в смеси вода : этанол (1 : 1) при 10° (2, 4)

Рис. 2. Влияние температуры на выход (1) и вязкость (2) полигексаметиленпиromеллитамидоамида в водно-этанольной смеси. Продолжительность синтеза 60 мин., концентрация мономеров в суспензии 3 %

Рис. 3. Влияние концентрации мономеров на выход полимера (1, 1'), его вязкость (2) и количество побочного продукта гидролиза (3, 3') при синтезе полигексаметиленпиromеллитамидоамида (1–3) и поли-(*m*-ксилилен)бензофенонамидоамида (1', 3') в водной суспензии при 20° и продолжительности 60 мин.

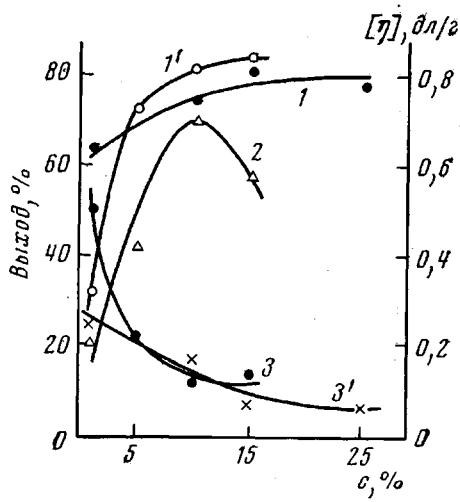


Рис. 3

денная вязкость преполимеров при этом возрастает, достигая через 3 часа 0,6–0,8 dl/g.

Влияние температуры на реакцию аминолиза пиromеллитимида гексаметилендиамином изучали в водно-спиртовой среде, продолжительность опыта составляла 1 час. Как видно из рис. 2, с повышением температуры от -10 до 20° выход полимера увеличивается, а при более высокой температуре начинает уменьшаться. Это может быть связано с увеличением скорости побочных гидролитических процессов. Однако вязкость полимера увеличивается с ростом температуры, достигая 1,0 dl/g при 40°. Возрастание вязкости может быть следствием ускорения процесса циклизации при повышении температуры. Это должно приводить к ухудшению растворимости, образованию микрогеля в растворе и в конечном итоге – к повышению

Таблица 2

Свойства полимеров, полученных в оптимальных условиях

Исходные мономеры	диамин	Полиамидоамиды			найдено, %			вычислено, %		
		выход, %	[η], dL/g	начальная степень циклизации *, %	Полиимиды			C	H	N
					т. 10%-ной потери веса по данным ТГА	C	N			
ПИ	ГМДА	72,0	0,84	30	360	63,72	4,94	9,25	64,42	4,73
	ДМДА	92,0	1,00	28	385	67,30	6,55	7,65	67,77	6,25
	<i>n</i> -КДА	90,0	0,38	38	375	66,63	3,66	8,43	67,93	3,17
	<i>n</i> -КДА	87,0	0,25	—	390	65,85	3,81	8,27	67,93	3,17
	1,4-ДМДГ	88,0	0,15	—	365	65,21	5,27	8,04	66,86	4,97
	ГМДА	84,0	—	76	355	68,15	4,57	8,65	68,64	4,50
БФИ	ДМДА	86,0	0,29	68	365	68,70	6,85	6,25	70,72	5,71
	<i>n</i> -КДА	81,5	0,35	86	325	70,67	4,47	6,73	71,77	2,41
	1,4-ДМДГ	80,0	—	—	300	—	—	—	70,09	4,71
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,54

* Определена по количеству аммиака, выпадавшего при циклизации на стадии II.

вязкости без увеличения молекулярного веса полимера. Действительно, полимеры, полученные при более высокой температуре ($60-80^\circ$), оказались нерастворимыми.

Большое влияние на синтез полимеров оказывает концентрация реагирующих мономеров (рис. 3). В разбавленных (1—3%-ных) суспензиях выход полимеров был невысоким и составлял 30—40% для полимеров на основе ПИ и ~80% для полимеров на основе БФИ. При этом из водного фильтрата выделяли продукты гидролитического расщепления имидного цикла — аммониевые соли амидокарбоновых кислот, количество которых составляло 50 и 30% для ПИ и БФИ соответственно. Из этого следует, что в разбавленных растворах, когда скорость основной реакции (аминолиза) невелика, побочные гидролитические процессы могут протекать с высокой конверсией.

При увеличении концентрации реагирующих мономеров до 15—25% выход полиамидоамидов увеличивается, достигая 80—90%. Вязкость полипиромеллитамидаамидов имела максимальное значение при 10%-ной концентрации и уменьшалась с увеличением концентрации до 15%, видимо, вследствие ограничения диффузии мономеров. Изменение вязкости полибензофенонамидаамидов оказалось не проследить не удалось, так как образующиеся полимеры оказались нерастворимыми, вследствие высокой степени циклизации.

Таким образом, оптимальными условиями для синтеза преполимеров из диимида являются температура 20° , концентрация мономеров 10—25%, продолжительность опыта 1—3 часа.

Для превращения полиамидоамидов в полиимиды полученные на первой стадии преполимеры подвергали термообработке при $170-250^\circ$. При этом наблюдалось выделение аммиа-

ка и воды. Аммиак является продуктом циклизации *o*-диамида структур, а вода выделяется в процессе полиамидирования солевых звеньев. ИК-спектры полученных полимеров соответствуют структуре N-замещенных имидов, что подтверждается также данными элементного анализа (табл. 2).

Таблица 3

Кинетические параметры имидизации полиамидаамидов и полиамидокислоты

Исходные мономеры	$k \cdot 10^{-3}$ (мин ⁻¹) при $T, ^\circ\text{C}$						$E, \text{ккал/моль}$
	160	170	180	200	220	240	
ПИ+ДМДА	12,6	31,5	64,5	172,0	—	—	24,0
ПА+ДМДА	4,6	—	7,8	11,2	23,8	46,6	12,5
ПИ+ГМДА	3,0	—	16,1	57,5	150,0	—	28,0
ПИ+ <i>m</i> -КДА	—	—	7,6	17,0	47,0	—	20,0
БФИ+ДМДА	—	18,4	—	29,5	—	—	7,0
БФИ+ГМДА	—	—	4,6	8,3	20,0	29,0	15,0
БФИ+ <i>m</i> -КДА	—	—	—	2,8	5,1	10,3	17,0

Исследование кинетики циклодезаминирования показало, что циклизация полиамидаамидов протекает с высокой скоростью и реакция практически заканчивается за 10–20 мин. при 200–220° [6]. Дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению степени превращения. Предельное количество аммиака составляет во всех случаях менее 100%, поскольку, как указывалось выше, уже на первой стадии протекает циклизация. Если для полиамидаамидов на основе ПИ предельное количество выделившегося аммиака составляет ~70%, то для преполимеров на основе БФИ оно не превышает 30%, что свидетельствует о большей склонности их к циклизации на первой стадии.

На начальных участках реакции поликлодезаминирования описывается уравнением первого порядка, по которому вычислены константы скорости k и кажущиеся энергии активации E (табл. 3). Константы скоростей имидизации выше для полимеров на основе пиromеллитимида и убывают в ряду диаминов: ДМДА>ГМДА>*m*-КДА. В табл. 3 приведены для сравнения константы скоростей поликлодегидратации полидекаметиленпиromеллитамидокислоты, полученной низкотемпературной поликонденсацией пиromеллитового диангидрида с ДМДА в растворе.

Таблица 4

Кинетические параметры термической и термоокислительной деструкции полидекаметиленпиromеллитимидов

Исходный мономер	Термоокисление на воздухе				Термическое разложение в вакууме					
	$k \cdot 10^3$ (мин ⁻¹) при $T, ^\circ\text{C}$				$E, \text{ккал/моль}$	начальная скорость деструкции (гор/мин) при $T, ^\circ\text{C}$				$E, \text{ккал/моль}$
	400	430	500	520		450	520	540	580	
ПИ	0,8	1,0	7,1	9,5	28	1,6	4,2	5,6	7,9	18,0
ПА	1,7	4,1	9,4	16,6	16	2,3	5,6	12,5	30,0	19,0
										56 37

Исследование кинетики термической и термоокислительной деструкции полидекаметиленпиromеллитимидов, полученных циклодезаминированием и циклодегидратацией в условиях максимально полного завершения реакции (220–240° для первого и 250–280° для второго способа), показало, что они существенно различаются по термической устойчивости. Как видно из табл. 4, скорости термического и термоокислительного разложения ниже,

а энергия активации выше в случае полииамида, синтезированного через шолиамидоамид. Мы полагаем, что в этом полимере отсутствуют незациклизованные амидные связи, являющиеся в полииимидах «слабыми» местами, с которых начинаются деструктивные процессы [7, 8].

Рентгенограммы показали, что все полученные полимеры обладают регулярной структурой. Доля регулярно упакованных молекул увеличивается при переходе от полиамидоамида к полииимиду.

По электрическим свойствам полученные полимеры относятся к классу органических диэлектриков, их типичные характеристики были следующими: диэлектрическая проницаемость 3,0, удельное объемное сопротивление $1,0 \cdot 10^{15}$ ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь 0,01.

Теплостойкость полимеров оценивали по термомеханическим кривым. Полииимиды не размягчаются до начала разложения, т. е. до температуры 300–400°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
31 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Суворов, Д. Х. Сембаев, И. С. Колодина, Л. А. Степанова, Авт. свид. 282310, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 45, 224.
2. M. Russo, Z. Mortillaro, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3337, 1969.
3. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
4. С. А. Закошников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 837, 1967.
5. Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, Высокомолек. соед., 8, 752, 1966.
6. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, С. Б. Сайденова, Н. И. Букетова, Докл. АН СССР, 209, 93, 1973.
7. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Высокомолек. соед., А13, 425, 1971.
8. В. В. Роде, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1566, 1970.