

УДК 541.64:542.954:547.585

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОИМИДОВ НА ОСНОВЕ  
ДИАНГИДРИДОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ  
КИСЛОТ

*Б. А. Жубанов, Т. П. Маймаков, С. А. Машкевич,  
Е. М. Имашев*

Получен ряд полиамидоимидов путем взаимодействия дигидразидов дикарбоновых кислот алифатического и ароматического рядов с диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот — фотоаддуктов малеинового ангидрида с бензолом, толуолом, изопропилбензолом, дифенилэтаном. Показано, что на первой стадии образуются полигидразидокислоты, и наибольшее значение вязкости достигается при проведении реакции в растворе в диметилсульфоксиде при 80° в течение 1,5–2,0 час. Термическая циклодегидратация полигидразидокислот в вакууме при 150–300° приводит к образованию полиамидоимидов, растворимых в ряде полярных органических растворителей и устойчивых на воздухе до 300–420°.

В работах [1, 2] описан синтез полииimidов на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот и диаминов. Эти полимеры обладают высокой термической стабильностью, но не плавятся и не растворяются, что затрудняет их переработку. Поэтому в настоящее время проводятся исследования по модификации таких полимеров с целью придания им эластичности и растворимости путем введения гибких связей, например сложноэфирных или амидных. Использование в качестве аминных компонентов дигидразидов кислот позволяет получать полииimidы, модифицированные амидными связями. В литературе имеются сведения о взаимодействии диангидридов пиromеллитовой [3] и бензофенонететракарбоновой [4–6] кислот с дигидразидами кислот, в результате чего образуются полиамидоимиды. Эти полимеры обладают высокой термической устойчивостью наряду с растворимостью в ряде полярных растворителей. Аналогичных свойств следует ожидать от полимеров на основе дигидразидов и диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот, являющихся продуктами фотосинтеза малеинового ангидрида и углеводорода.

В настоящей работе описан синтез и исследование полиамидоимидов на основе диангидридов трициклодецентетракарбоновой кислоты (аддукт бензола — АБ), 7-метил-трициклодецентетракарбоновой кислоты (аддукт толуола — АТ), 7-изопропил-трициклодецентетракарбоновой кислоты (аддукт изопропилбензола — АИПБ) и 7-фенилэтилтрициклодецентетракарбоновой кислоты (аддукт дифенилэтана — АДФЭ) и дигидразидов адипиновой, себациновой, изофталевой, терефталевой, дифенилоксидикарбоновой и 2,5-пиридиндикарбоновой кислот.

**Исходные вещества.** Аддукты бензола и его гомологов с малеиновым ангидридом были получены по методике, приведенной в работе [7]. Константы полученных мономеров соответствовали литературным данным [2, 7].

Дигидразиды дикарбоновых кислот (изофталевой, себациновой, адипиновой, 2,5-пиридиндикарбоновой) были синтезированы по методикам [8]. Дигидразиды терефталевой и дифенилоксидикарбоновой кислот получали нагреванием навески

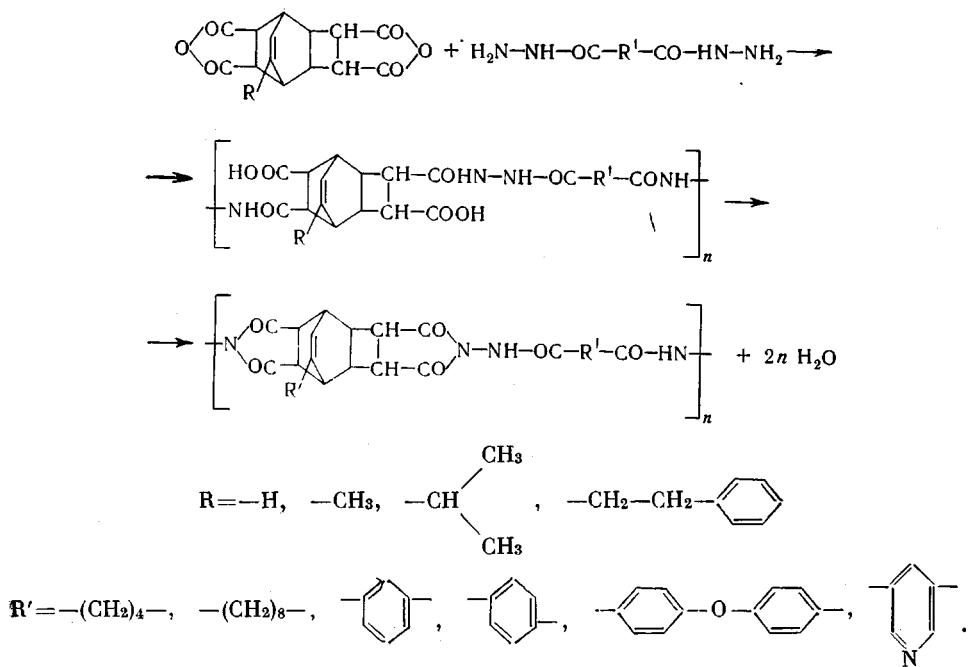
диметилового эфира этих кислот с гидразин-гидратом при мольном соотношении 1,0 : 2,5 в запаянной ампуле, помещенной в автоклав. Дигидразид образовывался при 140–170° в течение 4 час. Дигидразиды идентифицировали по температуре плавления, элементному составу и ИК-спектрам. Полученные данные соответствовали литературным.

Синтез полиамидиомидов проводили двухстадийным способом при взаимодействии на первой стадии эквимольных количеств диангидрида алициклической тетракарбоновой кислоты и дигидразида кислоты в растворе в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 80° в течение 3 час. Полимеры получали либо в виде пленки, либо в виде порошка осаждением в воде.

Циклодегидратацию проводили в пленке или в порошке нагреванием образца полимера в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 150 до 300° в течение 4–5 час.

Кинетику термического разложения исследовали методом термогравиметрии в изотермических условиях на установке типа весов Мак-Бела. Опыты проводили в интервале температур 320–400°. По кинетическим кривым потери в весе были вычислены начальные скорости термического разложения при различных температурах.

Образование полиамидиомидов на основе аддуктов бензола и его гомологов с малеиновым ангидридом и дигидразидов кислот протекает в две стадии согласно схеме



Поскольку формирование полимерной цепи происходит в основном на первой стадии, нами изучено влияние некоторых факторов (природы растворителя, концентрации исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции) на молекулярный вес полигидразидокислот (ПГК). Исследование проведено на примере взаимодействия аддуктов бензола с дигидразидами изофталевой, себациновой, дифенилоксидикарбоновой и 2,5-пиридиндикарбоновой кислот и аддуктов толуола и изопропилбензола с дигидразидами изофталевой, себациновой кислот.

Изучение влияния природы растворителя (ДМФА, ДМАА, ДМСО) на молекулярный вес ПГК показало, что полимер с наибольшей вязкостью образуется в растворе в ДМСО.

Существенное влияние на молекулярный вес ПГК оказывает концентрация исходных компонентов в растворе. Во всех случаях кривая имеет ярко выраженный максимум, соответствующий 25–30 вес.% реагирующих веществ (рис. 1, а). Образование высокомолекулярных полимеров в концен-

тированных растворах обусловлено, вероятно, лучшей растворимостью ПГК по сравнению с полиамидокислотами. По-видимому, с различием растворимости в ряду исследуемых ПГК связано и то, что полимеры на основе АБ обладают максимальной вязкостью при 25 %-ной концентрации реагентов, а полимеры из аддуктов с объемистыми заместителями в кольце (АТ, АИПБ) — при 30—35 %-ной концентрации. Падение вязкости после достижения максимума при увеличении концентрации до 35—40 вес. % связано с затруднением диффузии мономеров в сильно вязкой реакционной среде.

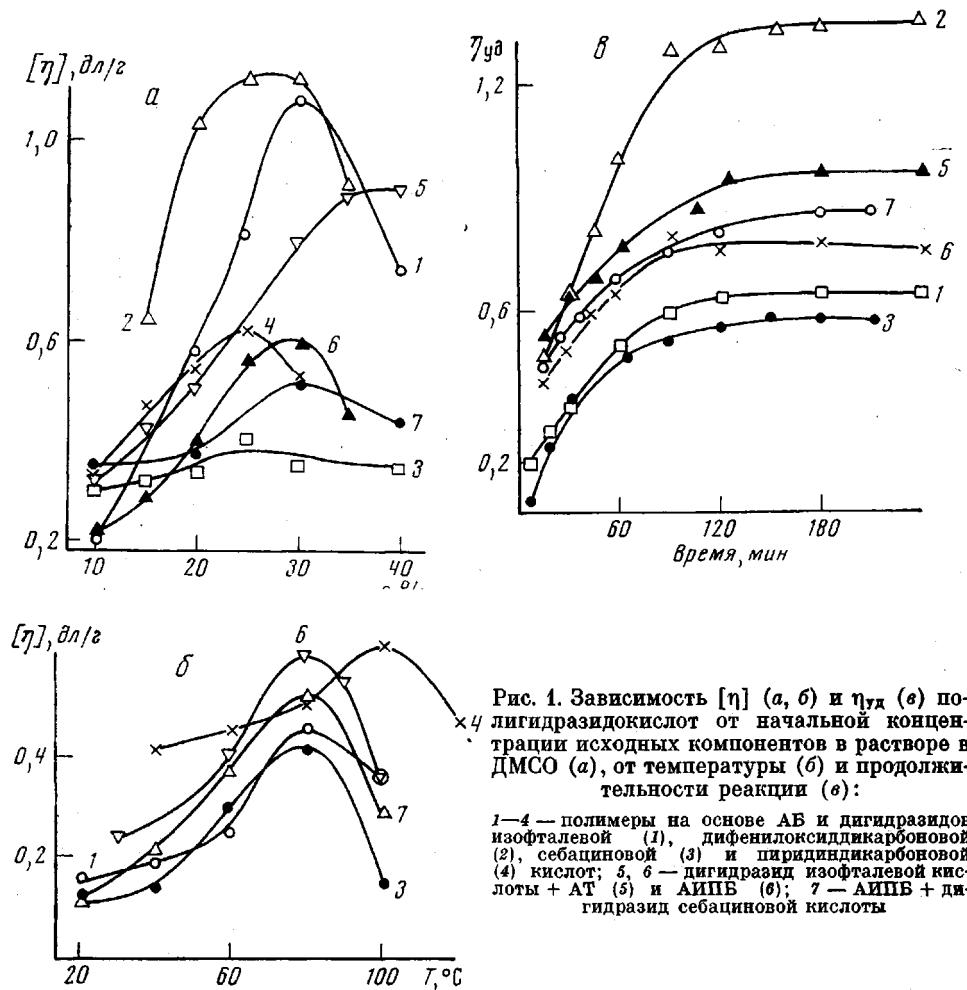


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  (а, б) и  $\eta_{ud}$  (в) полигидразидокислот от начальной концентрации исходных компонентов в растворе в ДМСО (а), от температуры (б) и продолжительности реакции (в):

1—4 — полимеры на основе АБ и дигидразидов изофтальевой (1), дифенилоксидикарбоновой (2), себациновой (3) и пиридинидикарбоновой (4) кислот; 5, 6 — дигидразид изофтальевой кислоты + АТ (5) и АИПБ (6); 7 — АИПБ + дигидразид себациновой кислоты

Полимеры с максимальной вязкостью образуются при 80° (рис. 1, б). Это, вероятно, связано в основном с природой аминного компонента. Дигидразиды кислот, являясь слабыми основаниями, обладают более низкой реакционной способностью, чем диамины. Поэтому высокомолекулярные ПГК образуются в более жестких условиях, чем полиамидокислоты из диангидридов и диаминов. Дальнейшее повышение температуры до 100—120°, как правило, ведет к понижению молекулярного веса полимера, по-видимому, в результате деструкции под действием воды, выделяющейся при имидизации, которая может протекать в этих условиях. В случае полимеров на основе дигидразида 2,5-пиридинидикарбоновой кислоты максимальное значение вязкости достигается при 100°. Это может быть связано с протеканием конкурирующей реакции комплексообразования по азоту пиридино-

вого кольца с ангидридной группой. Поэтому необходима более высокая температура для разрушения этого комплекса и освобождения ангидридной группы для основной реакции ацилирования аминов.

Природа исследуемых мономеров сказывается и на продолжительности образования полигидразидокислот (рис. 1, б). Так, если в случае взаимодей-

Таблица 1  
Характеристика полимеров

Исходные мономеры		Полигидразидо-кислоты		Полиамидоимиды	
диангидриды	дигидразиды кислот	выход, %	[η], дЛ/г (ДМСО, 20°)	[η], дЛ/г (ДМСО, 20°)	температуры начала процессов (°С) деформации разложе- ния
Аддукт бензола	Изофталевой	86,1	0,40	0,42	335 360
	Терефталевой	89,2	0,49	0,55	360 380
	Дифенилоксиддикарбоновой	97,6	0,86	0,93	— 420
	Себациновой	88,3	0,60	0,71	240 300
	Адипиновой	87,4	—	0,43	— 400
	2,5-Пиридиндикарбоновой	89,2	0,45	0,43	360 380
Аддукт толуола	Изофталевой	88,3	0,38	0,37	360 370
	Терефталевой	90,1	0,50	0,56	— 390
	Дифенилоксиддикарбоновой	98,5	0,79	0,76	— 405
	Себациновой	87,9	0,50	0,80	215 320
	Адипиновой	86,4	0,79	0,70	— 390
	2,5-Пиридиндикарбоновой	85,3	0,60	0,60	— 440
Аддукт изопропилбензола	Изофталевой	94,0	0,33	0,30	335 340
	Терефталевой	92,6	0,37	0,44	380 380
	Дифенилоксиддикарбоновой	96,5	0,83	0,75	335 395
	Себациновой	90,6	0,57	0,69	215 280
	Адипиновой	89,2	0,92	0,72	270 380
	2,5-Пиридиндикарбоновой	93,0	0,47	0,40	360 375
Аддукт дифенилэтана	Изофталевой	95,4	0,28	0,35	320 365
	Терефталевой	92,3	0,39	0,42	310 —
	Дифенилоксиддикарбоновой	96,7	0,65	1,02	— 380
	Себациновой	91,5	0,35	0,41	— 300
	Адипиновой	89,8	0,46	0,80	240 380
	2,5-Пиридиндикарбоновой	85,2	0,38	0,54	310 385

ствия диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот и диаминов реакция заканчивается в течение 30–60 мин., то при взаимодействии этих же диангидридов с дигидразидами кислот наибольшее значение вязкости полигидразидокислот достигается через 100–120 мин., после чего вязкость практически не меняется (рис. 1, б). Можно отметить резкое увеличение вязкости до 1,0 дЛ/г в первые 30–60 мин. для полимера на основе АБ и дигидразида дифенилоксиддикарбоновой кислоты (рис. 1, б, кривая 2). Для полимеров из дигидразидов алифатических кислот характерно более медленное и постепенное нарастание молекулярного веса (рис. 1, б, кривые 3, 6).

Таким образом, особенностью взаимодействия диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот с дигидразидами, по сравнению с реакцией

этих же диангидридов с диаминами, является протекание процесса при более высоких температурах и в течение более длительного времени.

Некоторые свойства полигидразидокислот, синтезированных в описанных выше условиях, представлены в табл. 1. Полигидразидокислоты представляют собой растворимые, плавкие полимеры. Молекулярный вес полимеров в значительной мере зависит от структуры исходных мономеров. Так, диангидриды по своей способности образовывать высокомолекулярные ПГК могут быть расположены в ряд АБ>АТ>>АИПБ; дигидразиды ароматических кислот со всеми аддуктами образуют полимеры с большим молекулярным весом, чем дигидразиды алифатических кислот.

Термическая обработка ПГК в вакууме при 150–300° приводит к образованию полиамидоимидов, которые сохраняют способность растворяться в ряде органических растворителей (ДМСО, ДМФА, DMAA) и в конц.  $H_2SO_4$ . Поэтому пленки могут быть получены как из реакционных растворов полигидразидокислот, так и из зациклизованных полимеров. Следует отметить, что пленки, полученные из ароматических дигидразидов, в процессе термической циклодегидратации теряют эластичность, становятся хрупкими. Кроме того, для ароматических полигидразидокислот не наблюдается изменения вязкости и прочности на разрыв в процессе циклодегидратации. Поэтому пленки из полимеров ароматической структуры получали из зациклизованных образцов; при этом прочность на разрыв для пленок из полимеров различного строения была порядка 670–930  $kG/cm^2$ , а относительное удлинение составляло 6–7%.

Свойства полиамидоимидных пленок из диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот и алифатических дигидразидов в значительной мере зависят от режима термообработки (рис. 2). Например, нагревание пленок из полигидразидокислот на основе аддукта бензола и дигидразидов себациновой и адипиновой кислот показало, что увеличение температуры до 220–240° приводит к повышению вязкости и улучшению прочностных характеристик. Однако дальнейшее прогревание пленки приводит к понижению вязкости и предела прочности на разрыв. По-видимому, при высоких температурах происходят деструктивные превращения, понижающие прочность и молекулярный вес полимеров.

Исследуемые полимеры являются диэлектриками; их показатели соизмеримы с аналогичными параметрами известных полиимидов ( $\epsilon \sim 3,0–4,2$ ;  $\rho \sim (2–3) \cdot 10^{14} \text{ om} \cdot \text{cm}$ ,  $\text{tg } \phi \sim 0,010–0,014$ ).

Из термомеханических кривых, снятых при нагревании образцов полимеров со скоростью 8 град/мин при нагрузке 12  $kG/cm^2$ , следует, что начальная деформация для полиамидоимидов с алифатическими группами в цепи (фрагменты адипиновой и себациновой кислот) наблюдается при 215–270°, а для полимеров с ароматической структурой переход в термопластическое состояние отмечается в области температур 310–380° (табл. 1).

Термическая деструкция ряда полученных полиамидоимидов была изучена при нагревании на воздухе на дериватографе и на установке типа весов Мак-Бена в изотермических условиях. Из дериватограмм следует, что начало разложения полимеров (скорость подъема температуры 8 град/мин) наблюдается в интервале температур 300–420° в зависимости от строения исходных компонентов. Наибольшей термостойкостью обладают полимеры

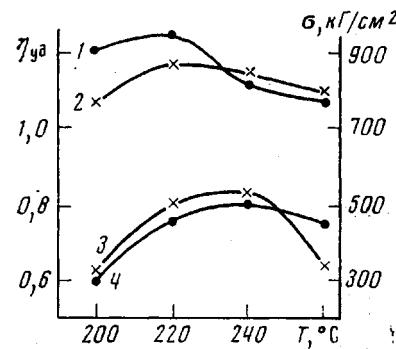


Рис. 2. Изменение удельной вязкости (1, 4) и механической прочности (2, 3) полиамидоимидов на основе аддукта бензола в процессе циклодегидратации. Исходные дигидразиды: 1, 2 – себациновой, 3, 4 – адипиновой кислот

из аддуктов бензола и его гомологов с дигидразидами ароматических кислот симметричного строения (терефталевая, 4,4'-дифенилоксидикарбоновая и 2,5-пиридиндикарбоновая кислоты).

Структура диангидрида, а именно величина объемистого заместителя в бензольном кольце, мало сказывается на термостойкости полиамидоимидов. Например, полимеры из различных аддуктов и дигидразидов изофталевой кислоты устойчивы до 360—370°.

Таблица 2

**Потери в весе полиамидоимидов на основе аддукта бензола и различных дигидразидов при изотермическом нагревании**

Дигидразид кислоты	Начальная скорость разложения (%/мин.) при температурах, °С					
	320	340	360	380	400	$E_{акт.}$ , ккал/моль
Себациновой	0,12	0,65	2,30	—	—	52,0
Изофталевой	—	—	0,30	2,20	7,0	80,0
Дифенилоксиддикарбоновой	—	0,27	1,15	2,85	10,40	93,5

Как видно из табл. 2, полимер на основе АБ и алифатического дигидразида значительно менее термоустойчив в изотермических условиях, чем полимеры из того же аддукта и ароматических дигидразидов. Начальная скорость разложения полимеров с алифатическим фрагментом на порядок больше, а значение кажущейся энергии активации почти в 1,5—2,0 раза меньше, чем для полимеров ароматического строения. Сравнение начальной скорости разложения полимеров из ароматических дигидразидов различного строения показало, что при относительно низких температурах полимер на основе дигидразида дифенилоксиддикарбоновой кислоты разлагается гораздо быстрее, чем полимер из дигидразида изофталевой кислоты. С повышением температуры до 380—400° разница в скоростях разложения сглаживается. Высокие значения кажущейся энергии активации свидетельствуют о радикальном механизме распада.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
23 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Алмабеков, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Труды Института химии АН КазССР, 28, 124, 1970.
2. Ж. И. Исмаилова, Тезисы докладов 7-й Республиканской конференции молодых специалистов-химиков, Алма-Ата, 1973.
3. J. Imai, K. Uno, G. Jiwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
4. Пат. США 3182039, 1965.
5. Франц. пат. 1507461, 1966.
6. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., Б11, 507, 1969.
7. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, В. П. Деревянченко, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 6, 51.
8. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова, Химия гетероциклич. соед., 4, 993, 1967.