

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 196, 1963; W. Browne, D. Henley, Makromolek. Chem., 62, 164, 1963; 64, 49, 1963; 75, 179, 1964; 79, 6, 1964; J. Meyerhoff, N. Sutterlin, Makromolek. Chem., 87, 258, 1965.
2. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кузнецова, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А17, 46, 1975.
3. H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2843, 1972.
4. W. R. Moore, A. M. Brown, J. Colloid. Sci., 14, 343, 1959.
5. G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 29, 399, 1958.
6. F. H. Holmes, D. J. Smith, Trans. Faraday Soc., 53, 67, 1957.
7. P. J. Flory, Makromolek. Chem., 87, 958, 1965.
8. В. Н. Цветков, К. А. Андреанов, И. Н. Штенникова, Г. И. Охрименко, Л. И. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
9. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
10. O. Kratky, G. Porod, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.

УДК 541.64 : 547.553

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-БИС-(4-АМИНОФЕНИЛ)МЕТАНА

**Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов,
Л. М. Щербакова**

Большинство известных ароматических полииimidов нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их практическое использование. До последнего времени опубликовано лишь несколько исследований по получению растворимых полииimidов [1—3], поэтому было целесообразно продолжить исследования по синтезу термостойких ароматических полииimidов, растворимых в органических растворителях. Такого рода полимерами оказались ароматические полииimidы, полученные взаимодействием различных диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами — производными 2,2'-бис-(4-аминофенил)метана [4], растворимые в ряде полярных растворителей и образующие устойчивые концентрированные растворы для получения пленок и волокон.

Для синтеза ароматических растворимых полииimidов были использованы ароматические диамины — производные 2,2'-бис-(4-аминофенил)метана: 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметан и 2,2'-бис-(4-аминофенил)дифенилметан; для сравнения с целью получения модельного соединения и отработки методики использовали 2,2'-бис-(4-аминофенил)пропан.

Для синтеза диаминов была использована реакция кетонов с солянокислым анилином. Ввиду того что в литературе отсутствуют данные о синтезе 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметана, ниже приведены условия его синтеза. Эквимольные количества ацетофенона и насыщенного водного раствора солянокислого анилина помещали в ампулу, которую выдерживали в автоклаве при 160° в течение 25 час. По окончании реакции содержимое ампулы разбавляли водой и обрабатывали KOH до pH 10, и непрерагировавший анилин затем отгоняли с водяным паром. Остаток перекристаллизовывали из толуола; т. пл. 150—154°; выход 25%.

В литературе не описан синтез 2,2'-бис-(4-аминофенил)дифенилметана. Попытка синтезировать этот диамин, исходя из бензофенона и солянокислого анилина, не дала положительного результата, поэтому синтез проводили с дихлордифенилметаном [5], у которого атомы хлора более реакционноспособны, чем кислород в молекуле бензофенона. Реакцию дихлордифенилметана с солянокислым анилином проводили в автоклаве в ампуле при 160° 24 часа, дальнейшую обработку проводили как описано выше. Полученный диамин перекристаллизовывали из этанола; т. пл. 253—254°; выход 12%.

2,2'-Бис-(4-аминофенил)пропан получали из ацетона и водного насыщенного раствора солянокислого анилина в автоклаве при 120° в течение 24 час. Диамин перекристаллизовывали из воды; т. пл. 129—130°; выход 30%.

Все полученные диамины подвергали высоковакуумной сублимации (10^{-5} torr) и характеризовали по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Для синтеза ароматических полиимидов использовали диангидрид пиромеллитовой кислоты (т. пл. 285—286°), диангидрид (3,3',4,4'-дикарбоксидафенил)оксида (т. пл. 224—225°), диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)гидрохинона (т. пл. 264—265°) и диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина (т. пл. 164—165°).

Синтез ароматических полиимидов проводили методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе [6] и методом двухстадийной поликонденсации [7].

Наиболее полно нами изучен полиимид, полученный на основе диамина 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметана с диангидридом (3,3',4,4'-дикарбоксидафенил)оксида, который нашел практическое применение [8].

Получение полиимидов одностадийным методом. В трехгорлую колбу, снабженную эффективной мешалкой, барботером для подачи сухого аргона и отводной трубкой для удаления образующейся в результате реакции воды, помещали эквивалентные количества 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметана (1,44 г) и диангидрида (3,3',4,4'-дикарбоксидафенил)оксида (1,55 г) с 50 мл нитробензола. Температуру реакции постепенно поднимали до 200° и выдерживали при этой температуре 6 час. Уже при 180° реакционная смесь становится гомогенной, что свидетельствует о переходе амидокислот в растворимый полиимид. Полноту имидизации контролировали по ИК-спектрам. По окончании реакции смесь выливали в большой избыток ацетона, выпавший полимер промывали ацетоном, эфиром и сушили в вакууме при 80—90°. Выход полимера количественный. На величину молекулярного веса полиимиды, полученного одностадийным методом в нитробензоле, большое влияние оказывает концентрация растворов и реагирующих веществ: с увеличением концентрации от 6 до 15 вес.% характеристическая вязкость растворов полиимида в диметилформамиде увеличивалась от 0,34 до 0,78 дL/g.

При двухстадийной поликонденсации имидизацию пленок полиамидокислот проводили термическим и химическим способами [9]. Характеристическая вязкость раствора полиимида на основе 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметана, имидизованного термическим способом, составляла 0,33 дL/g (ДМФА, 20°). При нагревании 2,5%-ного раствора полиимида в ДМФА до 140° в течение 6 час. и последующем его охлаждении характеристическая вязкость не менялась, что свидетельствует о стабильности раствора. Химическую имидизацию полимера проводили при комнатной температуре смесью уксусного ангидрида, пиридина и бензола, взятых в объемных соотношениях 1 : 1 : 1,5 с последующей термообработкой в вакууме при 280° в течение 30 мин.

Характеристическая вязкость раствора полиимида на основе 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметана, имидизованного химическим способом, составляла 0,17 дL/g (ДМФА, 20°). Сравнение двух методов имидизации пленок полиамидокислот показывает, что при проведении термической имидизации пленок полиамидокислот получены более высокомолекулярные полимеры. Значения молекулярных весов для полиимида, полученного обычным двухстадийным методом, были в пределах от 29000 до 31000.

Синтезированные нами новые полиимиды на основе 2,2'-бис-(4-аминофенил)метана и диангидридов тетракарбоновых кислот растворимы в ДМФА, диметилацетамиде, диметилсульфокисиде, диоксане и нитробензоле, образуя устойчивые при комнатной температуре растворы.

Термический анализ полиимидов проводили методом динамического ТГА на дериватографе со скоростью 4,5 град/мин в атмосфере воздуха. Часть образцов исследовали в изотермическом режиме при 450° в течение 7 час. Экспериментальные данные по термоокислительной деструкции представлены в таблице.

В зависимости от природы ароматического диамина термостойкость полученных полиимидов убывает в ряду 4,4'-диаминодифенилдифенилметан > > 4,4'-диаминодифенил-2,2-пропан > 4,4'-диаминодифенилдифенилметилметан. Полиимиды на основе ароматического диамина, содержащего в своей молекуле симметрично расположенные четыре фенильные ядра, обладают наиболее высокой термостойкостью (начало потери веса при температурах от 365 до 395°), в то время как полиимиды на основе 4,4'-диаминодифенилдифенилметилметана обладают несколько меньшей термостойкостью (начало потери веса при температурах от 325 до 360°), однако имеют наилучшую растворимость, что, по-видимому, связано с меньшей симметричностью строения исходного диамина по сравнению с другими диаминами этого ряда. Сопоставление структур синтезированных полиимидов показывает, что с увеличением числа фениленоксидных звеньев в диангидридной компоненте возрастает эластичность пленок, достигая значений разрывного удлинения 25—37% при сохранении высоких значений прочности (1300—1400 кг/см²) (таблица). Работоспособность пленок полиимидов этого ряда была изучена на примере полиимида на основе диангидрида (3,3', 4,4'-дикарбок-

Свойства пленок полиимидов

Полиимиды на основе		d_n^{20} , г/см ³	σ , кГ/см ²	E , кГ/см ²	ε , %	Термостойкость пленки и потери в весе при	
диамина	диангидрида кислоты					τ_0	τ_{100}
4,4'-Диаминодифенилоксид	Пиромеллитовой 3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	1,42 —	1600 1600	35 000 32 000	40 60	380 340	620 620
4,4'-Диаминодифенилдифенилметан	Пиромеллитовой 3,3'-Дифенилоксидтетракарбоновой <i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира)резорцина <i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира)гидрохинона	1,32 1,30 1,27 1,25	1400 1400 1200 1300	— 37 000 32 000 24 000	8 10 14 20	395 380 365 390	730 700 700 695
4,4'-Диаминодифенил-2,2-пропан	Пиромеллитовой 3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	1,30 1,29	1200 1200	34 000 —	20 42	360 360	740 700
4,4'-Диаминодифенилфенилметилметан	Пиромеллитовой 3,3',4,4'-Дифенилоксидтетракарбоновой <i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира)резорцина <i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира)гидрохинона	1,25 1,28 1,25 1,23	1100 1500 1300 1400	34 000 44 500 39 000 29 000	12 17 25 37	325 360 340 340	740 700 690 710

сирафенил)оксида и 2,2'-*bis*-(4-аминофенил)дифенилметана. Полученный полимер выдерживал длительные нагрузки при температуре 300° без заметной потери прочности; при температуре 450° в течение 7 час. образец терял в весе ~ 12%, сохраняя при этом прочность на разрыв ~ 300 кГ/см².

Полиимиды на основе диаминов ряда 2,2'-*bis*-(4-аминофенил)метана в отличие от других ранее синтезированных нами полиимидов (ПМ, ДФО) обладают высокими конечными температурами термодеструкции, на 80—100° превышающими эти значения для других полиимидов, что, по-видимому, связано с замедлением термораспада после 600°, сопровождающимся образованием значительного количества (до 20—25%) коксового остатка (другие полиимиды полностью разлагаются при 620—640°).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
2. С. Н. Харьков, З. Н. Лаврова, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., Б12, 349, 1970.
3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. М. Москвина, А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., Б15, 510, 1973.
4. Пат. США 1591384; Chem. Abstrs., 20, 3697, 1926.
5. Синтез органических препаратов, под ред. Б. А. Казанского, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 452.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
7. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
8. М. М. Котон, Н. А. Глухов, Л. М. Щербакова, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов и др., Авт. свид. № 342423, 1972.
9. А. L. Endrey, Пат. США 3179630, РЖХим., 1967, 7C292П.