

УДК 541.64:542.954

**НЕНАСЫЩЕННЫЕ ОЛИГОИМИДЫ КАРДОВЫХ ДИАМИНОВ
И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

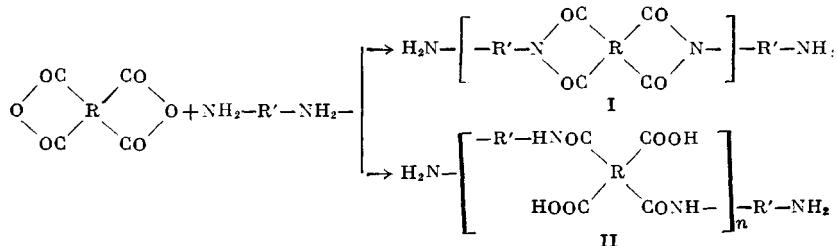
*Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С.,
Гурбич Г. С., Давыдова И. Ф., Киселев Б. А.*

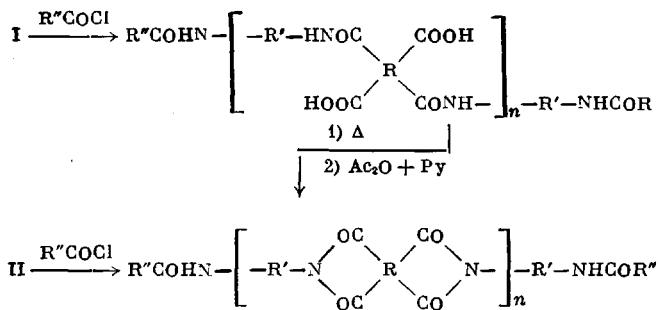
Взаимодействием диангидридов 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой или 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты с соответствующим избытком кардовых диаминов (9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен, 9,9-бис-(4'-аминофенил)антрон-10, 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталид или 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталimidин) осуществлен синтез олигоимидов кардовых диаминов с концевыми акрил- или метакриламидными группами; олигоимиды хорошо растворимы в ДМФ, ДМАА, тетрахлорэтане, имеют различную молекулярную массу и температуру размягчения 210–310°. Показано, что теплостойкость ненасыщенных олигоимидов возрастает с увеличением их степени полимеризации. Термической полимеризацией синтезированных олигоимидов в массе при 250–310° получены спицтые полиимиды, характеризующиеся высокой термо- и теплостойкостью.

Высокие термостойкие и эксплуатационные характеристики линейных ароматических полиимидов продолжают привлекать внимание к синтезу полимеров, содержащих имидные циклы. Не меньший интерес представляет и получение спицтых полиимидов полимеризацией соответствующих олигомеров с концевыми ненасыщенными группами, протекающей без выделения низкомолекулярных продуктов.

Настоящая работа посвящена получению спицтых полиимидов полимеризацией олигоимидов кардовых диаминов с концевыми акрил- или метакриламидными группами. Введение в молекулы олигоимидов остатков кардовых диаминов позволяло надеяться на образование хорошо растворимых олигомеров, трехмерные полимеры на основе которых обладали бы высокой теплостойкостью, присущей кардовым полимерам [1].

Олигоимиды кардовых диаминов с концевыми ненасыщенными группами получали методами двухстадийной или одностадийной высокотемпературной циклизации следующим образом:





По первой схеме сначала взаимодействием в среде аprotонных диполярных растворителей при комнатной температуре диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой или 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и соответствующего избытка кардового diamина (9,9-бис-(4'-аминофенил)fluорен, 9,9-бис-(4'-аминофенил)антрацен-10, 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталид или 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталimid) получили олигомерную амидокислоту (АК) заданной молекулярной массы с концевыми аминогруппами. Затем без выделения АК из раствора ее концевые аминогруппы блокировали ацилированием хлорангидридом акриловой или метакриловой кислоты при температуре 0–30°, получая в результате АК с концевыми ненасыщенными группами. После этого термически или в присутствии химических агентов, например смеси пиридина с уксусным ангидридом, взятых в мольном соотношении 3,5:4,0, при температуре 50–60° проводили имидизацию АК до олигоимида, содержащего на концах молекул акрил- или метакриламидные группы.

По другому варианту — одностадийной высокотемпературной циклизацией — сначала взаимодействием соответствующего избытка кардового диамина с диангидрилом при температуре 140–160° в среде высококипящего растворителя синтезировали олигоимиды с концевыми аминогруппами. Полученный олигоимид подвергали реакции с хлорангидридом акриловой или метакриловой кислоты в среде аprotонного диполярного растворителя при температуре 0—30°.

Насыщенные олигоимиды были получены обоими методами с количественным выходом и различной молекулярной массой (степень полимеризации 3,5 и 10). Для расчета необходимого избытка диамина относительно диангидрида с целью получения олигоимидов заданной молекулярной массы была использована известная формула [2] $x_n = 1 + r / 1 + r - 2r$, где x_n — среднечисленная степень полимеризации; $r = N_A / N_B$ — мольное соотношение исходных веществ (N_A и N_B — число функциональных групп диангидрида и диамина соответственно); r — степень завершенности реакции.

Учитывая известные кинетические закономерности по синтезу аналогичных полиамидокислот [3], можно полагать, что в нашем случае $p \approx 1$, и тогда данное уравнение упрощается до $x_n = 1 + r / 1 - r$. Задаваясь степенью полимеризации x_n , легко найти необходимое мольное соотношение диамина и диангидрида.

Подтверждением правильности приведенного расчета избытка диамина служат представленные в табл. 1 экспериментальные данные по определению молекулярной массы олигомерных амидокислот и имидов с концевыми аминогруппами спектрофотометрическим методом, основанным на анализе аминогрупп [3].

Правильность указанного выше расчета избытка диамина по отношению к диангидриду для получения олигоимида заданной молекулярной массы подтверждается и тем, что после добавления к полученной олигомерной амидокислоте расчетного количества хлорангидрида акриловой или метакриловой кислоты концентрация аминогрупп в реакционной смеси, определенная по цветной реакции с *n*-*N*, *N*-диэтиламинобензальдегидом спектрофотометрически при длине волны 440 нм, уменьшается практически до нуля.

Строение полученных ненасыщенных олигоимидов подтверждается данными ИК-спектроскопии: наличием полос поглощения при 1380, 1720, 1770 cm^{-1} , характерных для имидного цикла и при 1675 cm^{-1} (C=O -амида). В случае олигоимидов 3,3', 4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты на полосу поглощения C=O -группы амида накладывается поглощение, обусловленное валентными колебаниями карбонильной кетогруппы; аналогичное наложение двух полос (C=O -амида и C=O -кетона) в области 1670–

Таблица 1

**Молекулярные массы олигоимидов анилинфлуорена и диангидрида
3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты с различной степенью
полимеризации и концевыми аминогруппами ***

Исходные компоненты (моли)		Вычислено		Найдено	
диамин	диангидрид	M_n	x_n	M_n	x_n
9,9-Бис-(4'-аминофе- нил)флуорен (0,004)	3,3',4,4'-Дифенилоксид- тетракарбоновой кис- лоты (0,002)	2214	3,0	2200	3,0
То же (0,003)	То же (0,002)	3458	5,0	3450	5,0
» (0,0033)	» (0,0027)	6568	10,0	6650	10,1
» (0,003)	» (0,002)	3638	5,0	3600 **	4,9

* Среднечисленную молекулярную массу вычисляли по формуле: $M_n = 2 C/C'$, где C — концентрация вещества в кювете, г/м; C' — концентрация аминогрупп в кювете, моль/м (C' определяли спектрофотометрически при длине волны 440 нм для продукта реакции NH_2 -групп с $n\text{-N,N-дизиламинобензальдегидом}$ в кислой среде).

** Молекулярную массу определяли для олигоимидов, полученных двухстадийным методом.

1680 cm^{-1} происходит в ИК-спектрах ненасыщенных олигоимидов анилинантрона. В ИК-спектрах олигоимидов анилинфталеина интенсивность полосы поглощения при 1770 cm^{-1} (симметричные валентные колебания C=O-имида) возрастает за счет наложения поглощения карбонильных групп фталидного цикла, тогда как в олигоимидах имида анилинфталеина поглощение, связанное с валентными колебаниями $\text{C=O-группы фталими-динового цикла}$, накладывается уже на поглощение, обусловленное антисимметричными валентными колебаниями имидного цикла (1720—1730 cm^{-1}).

Все ненасыщенные олигоимиды, полученные на основе карбовых диаминов, представляют собой светлые порошкообразные вещества, свойства которых приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2. Такие олигоимиды хорошо растворимы в ДМФ, ДМАА и тетрахлорэтане. Несколько лучшей растворимостью среди них характеризуются олигоимиды с концевыми метакриламидными группами, которые растворимы даже в хлороформе. Исключение составляют олигоимиды имида анилинфталеина, которые нерастворимы в хлороформе, что, по-видимому, обусловлено межмолекулярными связями за счет NH -группы фталимидинового цикла.

Олигоимиды различных карбовых диаминов размягчаются при температурах 210—310° (табл. 2 и рис. 1, a). При этом наиболее низкие температуры размягчения характерны для олигоимидов анилинфталеина, т. е. диамина с несимметричной карбовой группой. Более высокая температура размягчения олигоимидов на основе имида анилинфталеина, близкого по химическому и пространственному строению к анилинфталеину, обусловлена также, по-видимому, вкладом межмолекулярных водородных связей.

Теплостойкость ненасыщенных олигоимидов зависит от их молекулярной массы. Действительно, как видно из рис. 1a, при увеличении степени полимеризации от трех до десяти температура размягчения ненасыщенных олигоимидов на основе 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталида и диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты увеличивается от 210 до 280°, но все же остается значительно ниже температуры размягчения соответствующего высокомолекулярного полиимida, что открывает возможность переработки ненасыщенных олигоимидов не только из раствора, но и из расплава.

При термической обработке в массе в течение 5 час. на воздухе ненасыщенные олигоимиды полимеризуются с образованием спицких термо- и теплостойких полимеров, нерастворимых в органических растворителях.

Некоторые свойства олигоимидов карбовых диаминов с концевыми акрил- или метакрилатамиными группами

Таблица 2

Олигомер	Исходные компоненты (моля)			Степень полимеризации	Выход, %	$T_{размягч}$, °C	Степень превращения олигоимида в полимер, %
	диамин	диангидрид	хлорангидрид				
I	3,3-Бис-(4'-аминофенил)фталид (0,004)	3,3'; 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (0,002)	акриловой кислоты (0,004)	3	95	210–220	87
II	То же (0,003)	То же (0,002)	То же (0,002)	5	85	250–260	70
III	» (0,0033)	» (0,0027)	» (0,0012)	10	80	280–290	85
IV	» (0,004)	3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,004)	3	90	220–230	80
V	То же (0,003)	То же (0,002)	» (0,002)	5	90	250–260	80
VI	» (0,0033)	» (0,0027)	» (0,0012)	10	90	285–295	90
VII	9,9-Бис-(4'-аминофенил)флуорен (0,004)	3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,004)	3	85	270–280	80
VIII	То же (0,003)	То же (0,002)	» (0,002)	5	90	280–290	90
IX	» (0,004)	3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,004)	3	90	230–240	80
X	То же (0,003)	То же (0,002)	» (0,002)	5	90	260–275	95
XI	» (0,0033)	» (0,0027)	» (0,0012)	10	85	305–310	80
XII	9,9-Бис-(4'-аминофенил)антроп-10 (0,003)	3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,002)	5	80	265–275	95
XIII	3,3-Бис-(4'-аминофенил)фталимидин (0,003)	То же (0,002)	» (0,002)	5	80	290–300	90
XIV	9,9-Бис-(4'-аминофенил)флуорен (0,003)	»	метакриловой кислоты (0,002)	5	95	250–260	80
XV	То же (0,003)	3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (0,002)	То же (0,002)	5	90	255–265	85
XVI	3,3-Бис-(4'-аминофенил)фталид (0,003)	3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,002)	5	90	240–250	80
XVII	То же (0,003)	3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,002)	5	95	245–255	80
XVIII	3,3-Бис-(4'-аминофенил)фталимидин (0,003)	То же (0,002)	» (0,002)	5	85	270–280	75
XIX	То же (0,003)	3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,002)	5	90	280–290	75
XX	9,9-Бис-(4'-аминофенил)антроп-10 (0,003)	То же (0,002)	» (0,002)	5	95	270–280	70
XXI	То же (0,003)	3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (0,002)	» (0,002)	5	80	265–275	75

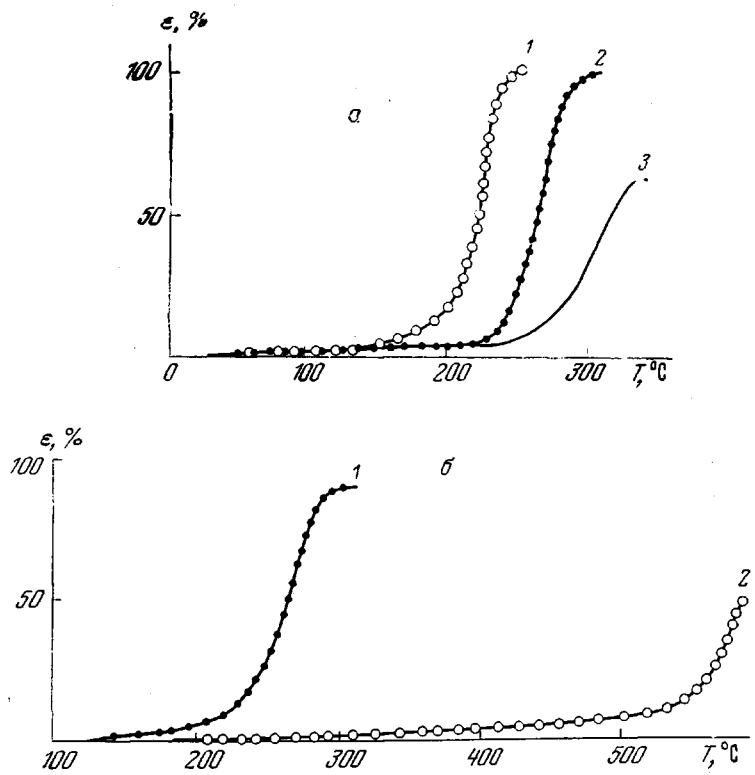


Рис. 1. Термомеханические кривые олигоимидов на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты с концевыми акриламидными группами:

а — производные анилинфталеина с $n=3(1)$, $5(2)$ и $10(3)$; *б* — олигоимид анилинфлуорена с $n=5$ (1 — исходный образец, 2 — после прогревания 5 час. при 300°C). Скорость подъема температуры 150 град/час, нагрузка на образец $0,8 \text{ кг}/\text{см}^2$

Степень превращения ненасыщенного олигоимида в трехмерный полимер, оцененная по нерастворимому остатку после экстракции тетрахлорэтаном в течение 10 час. в аппарате Сокслетта, составляет 70—95% (табл. 2).

Как видно из рис. 2, на примере ненасыщенного олигоимида анилинфлуорена и диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты, температура начала уменьшения массы на воздухе в результате превраще-

Таблица 3
Термостойкость спичных полимеров, полученных полимеризацией ненасыщенных олигоимидов при 300°C в течение 5 час.

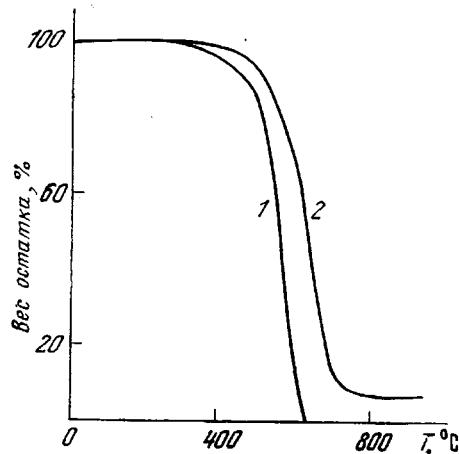
Исходный олиго- мер *	Общее уменьше- ние мас- сы, вес. %	Коли- чество- низкомо- лекуляр- ных про- дуктов деструк- ции, вес. %	Количество окислов углерода, вес. %		Общее умень- шение массы, вес. %	Коли- чество поглощенно- го кисло- рода, вес. %	Количество окислов углерода, вес. %			
							CO ₂	CO		
			вакуум, 400°C , 1 час				кислород, 200 тор , 350°C , 1 час			
IX	14,95	12,56	2,10	0,29	2,10	10,90	3,05	2,97		
X	8,87	7,40	1,19	0,28		9,00	2,41	0,66		
XI	4,70	4,23	0,36	0,11	1,40	6,20	1,76	0,59		

* Из табл. 2.

ния олигомера в сшитый полимер, по данным динамического ТГА, смещается в область более высоких температур и достигает 400–450°.

Для определения влияния длины межузлового фрагмента на термостойкость сшитых полиимидов были исследованы термодеструкция в вакууме при 400° и термоокислительная деструкция на воздухе при 350° сшитых олигоимидов на основе ненасыщенных олигоимидов анилинфлуорена и диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты различной молекулярной массы. Как видно из табл. 3, увеличение степени полимери-

Рис. 2. Кривые динамического ТГА на воздухе олигоимида на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты с концевыми акриламидными группами и $n=5$ (1 – исходный, 2 – прогретый при 300° в течение 5 час. образец). Скорость нагревания 5 град/мин



зации исходных ненасыщенных олигоимидов от трех до десяти приводит к повышению термостойкости сшитых олигомеров.

Ненасыщенные олигоимиды были успешно использованы в качестве связующих для стеклоэластиков, характеризующихся высокой прочностью на статический изгиб.

Авторы выражают благодарность за проведение термического анализа П. Н. Грибковой и Т. Н. Балыковой.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНТИ, 7, 14, 1975.
2. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Мир», 1974, стр. 614.
3. Я. С. Выгодский, Т. Н. Спириня, П. П. Нечаев, Л. И. Чудина, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A19, 1516, 1977.

UNSATURATED OLIGOIMIDES OF CARD DIAMINES AND THEIR POLYMERS

Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Gurbitch G. S.,
Davydova I. F., Kiselev B. A.

Summary

The oligoimides of card diamines of various molecular mass with terminal acrylamide and methacrylamide groups, soluble in DMFA, DMAA, tetrachloroethane, with softening temperature ranging from 210 bis 310°C have been synthesized by the reaction of dianhydrides of benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic or diphenyloxyde-3,3',4,4'-tetracarboxylic acids with corresponding excess of card diamines (9,9-bis-(4'-aminophenyl)-fluorene; 9,9-bis-(4'-aminophenyl)antrone-10; 3,3-bis-(4'-aminophenyl)phthalide or 3,3-bis-(4'-aminophenyl)phthalimidine. It is shown that the heat stability of unsaturated oligoimides is increased with increase of their degree of polymerization. The cross-linked polyimides with high heat resistance and thermal stability are synthesized by the thermal polymerization of unsaturated oligoimides in bulk at 250–310°C.