

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1981

УДК 541.64:542.954

ПОЛИИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РАЗЛИЧНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЗВЕНЬЯ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Ботон М.М., Киселева Т.М., Жукова Т.И.,
Николаева С.Н., Лайус Л.А., Сазанов Ю.Н.*

Описан синтез и некоторые свойства ароматических полиимидов, содержащих в диаминном и диангидридном фрагментах основной полимерной цепи гетероциклические звенья (пиридин, оксадиазол, бензимидазол). Проведено сопоставление их свойств со свойствами известных ароматических полиимидов.

Известно, что с целью модификации свойств ароматических полиимидов вводят различные гетероциклы: бензоксазольные [1], бензимидазольные [2], пиримидиновые [3], хиноксановые [4] и другие. Отмечено, что при введении в диаминный фрагмент полиимидов гетероциклических группировок наблюдается образование высокоплавких или неплавких полимеров [5]. Нами были синтезированы ароматические полиимиды, которые содержали в диаминном и диангидридном фрагментах различные гетероциклы, и проведено сопоставление некоторых их свойств со свойствами известных ароматических полиимидов.

Исходные мономеры. Диангидрид 3,5-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)пиридина получали аналогично [6] из 3,5-дигидропиридина; т. пл. 117–118° (из уксусного ангидрида). Вычислено, %: C 62,53; H 2,23; N 3,47; O 31,76. $C_{21}H_{14}NO_8$. Найдено, %: C 62,79; 62,31; H 2,54; N 3,13; 3,39; O 32,30; 34,04.

3,5-Бис-(4-аминофенокси)пиридин получали аналогично [7] из 3,5-дигидропиридина и *n*-аминофенола; т. пл. 119–120° (из спирта). Вычислено, %: C 69,63; H 5,12; N 14,33. $C_{17}H_{15}N_3O_2$. Найдено, %: C 69,35; 69,20; H 5,31; 5,38; N 14,24; 14,14.

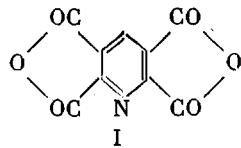
2,5-Бис-[4'-(4-аминофенокси)фенил]оксадиазол-1,3,4 имел т. пл. 227–228° (лит. данные 227–229° [8]).

Диангидрид 2,7-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)нафтилина получали аналогично [9, 10] из 2,7-дигидроксифталлина; т. пл. 157–158° (из бензола). Вычислено, %: C 69,03; H 2,65; O 28,32. $C_{26}H_{12}O_8$. Найдено, %: C 68,85; H 2,64; O 28,50.

Диангидрид 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой кислоты – т. пл. 284–286°; 4,4'-диаминофениловый эфир – т. пл. 190–191°; бис-(4-аминофениловый эфир)резорцина – т. пл. 115–116°; бис-(4-аминофениловый эфир)гидрохинона – т. пл. 171–172°. Диангидрид пиromеллитовой кислоты – т. пл. 285–286° (сублимация). Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты – т. пл. 224–226°. Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты – т. пл. 221–223°. Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты – т. пл. 294–295°. Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифениловый эфир)резорцина – т. пл. 163–164°. Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифениловый эфир)гидрохинона – т. пл. 262–264°. 2,2'-Бис-(*n*-аминофенил)-5,5'-дibenзимидазол – т. пл. 321–322°. 2,2'-Бис-(*n*-аминофеноксифенил)-5,5'-дibenзимидазол – т. пл. 209–211°. 2,2'-Бис-[*n*(аминофенокси)фенил]-5,5'-оксадибензимидазол – т. пл. 248–250°, 2-фенил-4,6-ди(*n*-аминофенил)пиридин – т. пл. 304–306°.

Синтез полимеров. На первой стадии синтеза полиимидов получали полiamидокислоты (ПАК) в растворе ДМФ по стандартной методике. Циклизацию пленок толщиной 20–30 мкм проводили ступенчатым нагреванием до 360°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ-3. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин.

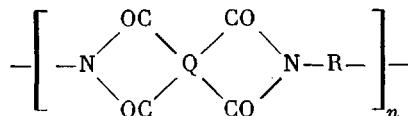
При взаимодействии диангидрида 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой кислоты



с различными ароматическими диаминами двухстадийным методом были получены соответствующие полиимиды (табл. 1). Пленки на их основе

Таблица 1

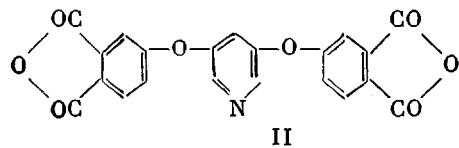
Свойства пленок на основе полиимидов общей формулы



Опыт, №	Q	R	Прочность, мН/м ²	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, мН/м ²
1			150	8	3000
2			160–180	60–80	3500
3			150	7	3500
4			60	6	3200
5			150	60	3000
6			170	100	3200

практически не размягчаются; по прочности и модулю упругости они близки к соответствующим полипиромеллитимидам, обладая более низкими удлинениями при разрыве. Среди полиимидов на основе I наилучшими деформационными свойствами обладают пленки полиимида на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона.

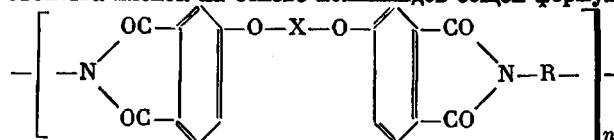
Другими свойствами обладали полиимиды, полученные на основе диангидрида 3,5-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)пиридина



Если полиимиды на основе I были неплавкими или очень высокоплавкими, то полиимиды на основе II обладали температурами размягчения в пределах 174–203° (табл. 2). Такие различия в свойствах прежде всего по

Таблица 2

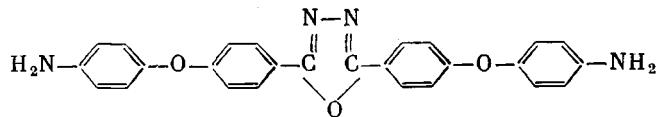
Свойства пленок на основе полинимидов общей формулы



Опыт, №	X	R	Прочность, Мн/м ²	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, мг/м ²	T° размягч	Температура 5%-ной по- тери в весе, °C	Адгезия, Н/м
1			120	40,0	3160	198	480	-
2			180	130,0	2640	204	500	-
3			93,6	44,5	2400	196	450	5300
4			105	8,8	3260	173	430	2900
5			104,8	44,0	-	172	490	-
6			120	160,0	3400	198	540	2500
7			67	41,0	-	203	470	3300
8			136	97,0	22 500	208	420	-

Таблица 3

Свойства полиимидных пленок на основе диамина

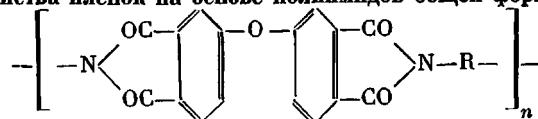


Опыт, №	Диангидрид	Прочность, МН/м ²	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МН/м ²	T ^o размягч	Температура 5%ной потери в весе, °С
1		118,0	54	2800	294	470
2		129,3	16	-	280	380
3		129,0	14	2850	265	460
4		157,0	68	2540	235	420
5		100,0	20	2380	217	470
6		136,0	97	2225	208	420
7		67,0	41	-	203	470
8		140,0	88	2940	221	450

Таблица 4

1740

Свойства пленок на основе полнимидов общей формулы

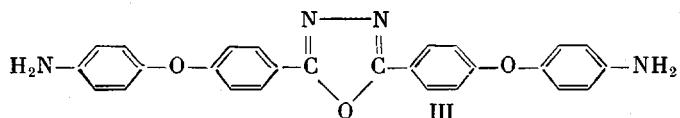


Опыт, №	R	Прочность, мн/м ²	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, мн/м ²	T ^o размягч	Температура 5%-ной потери в весе, °C
1		125	32	—	210	440
2		157	68	2510	294	470
3		190	10	4300	308	440
4		210	9	3700	290	410
5		235	12	5900	п.р.	455
6		197	43	4900	340	420
7		135	14	2860	317	540

теплостойкости полиимидов, содержащих в диангидридном фрагменте гетероциклические пиридиновые звенья, зависят от наличия в диангидриде II двух шарнирных атомов простого эфирного кислорода, так как при этом меняется конформационное строение макроцепи, которое реализуется в твердом состоянии [5].

Сопоставление свойств пленок полиимидов, полученных на основе гетероциклического диангидрида II со свойствами пленок соответствующих ароматических полиимидов (полиаримидов), показывает на наличие сходства в величинах температур размягчения полимеров и в их термической стабильности; кроме того они имеют хорошую адгезию¹. Вместе с тем по значениям относительного удлинения при разрыве некоторые из полиимидов, содержащих пиридиновые и оксадиазольные звенья в макромолекуле, уступают соответствующим ароматическим полиимидам (табл. 2, полимеры 1, 3, 4, 7).

Двухстадийным методом получены также полиимиды на основе гетероциклического диамина — 2,5-бис-[4'(4-аминофенил)]оксадиазола-1,3,4



и ряда диангидридов тетракарбоновых кислот. Синтезированные полиимиды образуют пленки с высокими деформационно-прочностными характеристиками, имеют температуры размягчения в пределах от 203 до 294° и обладают высокой термической стабильностью (табл. 3).

Наличие шарнирных атомов кислорода в молекуле диамина III и диангидридов тетракарбоновых кислот обеспечивает достаточно высокие значения относительного удлинения при разрыве. Таким образом, полиимиды, содержащие гетероциклы, подчиняются этим же закономерностям, которые отмечались ранее для чисто ароматических полиимидов [5]. Сопоставление свойств пленок полиимидов, полученных из диаминов, содержащих различные гетероциклы (пиридин, оксадиазол, пиримидин, дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, представлена в табл. 4. Все они имеют, за исключением одного полиимида (табл. 4, опыт 5), четкие температуры размягчения в пределах 210–340°. Полиимиды табл. 4 образуют прочные пленки, жесткость которых увеличивается по мере усложнения структуры гетероциклических диаминов; все они являются термостойкими полимерами.

ЛИТЕРАТУРА

- Адррова Н. А., Багал В. Н., Дубнова А. М., Квитко И. Я., Котон М. М., Кузнецов Н. П., Флоринский Ф. С. Полиимиды с бензимидазольными циклами в основной цепи. — Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 7, с. 509.
- Кузнецов Н. П., Бессонов М. И., Киселева Т. М., Котон М. М. Синтез и исследование свойств ароматических полибензимидазолимидов. — Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2034.
- Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М. Полиимиды и полизэфиримиды на основе 2-фенил-4,6-бис-(аминофенил)пиримидина. — Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 792.
- Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Виноградова С. В., Выгодский Л. С., Кофлан Н. Ф., Раубах Х., Бреммельт Х., Хайн Д., Фальк Б. Полиимидофенилхиноксалины. — Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 4, с. 890.
- Котон М. М. Синтез, структура и свойства ароматических полиимидов. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2496.
- Котон М. М., Флоринский Ф. С. Синтез новых диангидридов тетракарбоновых ароматических кислот. — Ж. органич. химии, 1968, т. 4, № 5, с. 774.

¹ Адгезию определяли методом срезания полимерного покрытия со стеклянной подложки [11].

7. Kawakami J. H., Kwiatkowski G. T., Brodl G. L., Bedwin A. W. High temperature polymers. I. Sulfone ether diamines as intermediates for tractable high temperature polymers. — J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 3, p. 565.
8. Künzel H. E., Wolr G. D., Benrz F. Über aromatische Polyamide mit heterocyclischen Ringsystemen. — Makromolek. Chem., 1969, B. 130, S. 103.
9. Пат. 3993631 (США). Полифталоцианины на основе N,N'-бис-(дицианофенил)алкандиамидов / Грифитс Дж. Р., О'Reар Дж. Г. — Опубл. в РЖХим., 1977, № 13C, 300П.
10. Пат. 3956320 (США). Диэфиры фталевого ангидрида / Хис Д. Р., Уирс Дж. Г. — Опубл. в РЖХим., 1976, № 24Н, 163П.
11. Санжаровский А. Г. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974, с. 102.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.V.1980

**POLYIMIDES CONTAINING HETEROCYCLIC FRAGMENTS
IN THE MAIN CHAIN**

**Koton M. M., Kiseleva T. M., Zhukova T. I.,
Nikolaeva S. N., Latus L. A., Sazanov Yu. N.**

Summary

The synthesis and some properties of aromatic polyimides containing the heterocyclic units (pyridine, oxadiazole, benzimidazole) in diamine and dianhydride fragments of the main polymer chain are described. The properties of these products are compared with properties of known aromatic polyimides.