

УДК 541.64:542.954:547.584

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Носова Г. И., Жукова Т. И., Котон М. М.,  
Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.*

Прямой поликонденсацией ароматических аминодикарбоновых кислот в амидных растворителях в присутствии трифенилfosфита и третичного амина получены высокомолекулярные полиамидокислоты. Изучена зависимость молекулярного веса полиамидокислот от концентрации растворов, температуры процесса и от используемых количеств каталитической композиции. Изучены деформационно-прочностные и термические свойства полиимида на основе *n*-аминофеноксифталевой кислоты.

Среди исходных веществ для синтеза термостойких полимеров большой интерес представляют полифункциональные соединения, способные к реакциям поликонденсации, которые протекают путем взаимодействия различных реакционных групп, входящих в состав одних и тех же молекул указанных соединений. К такого рода процессам может быть отнесена гомополиконденсация аминофталевой кислоты, приводящая к образованию полимера [1].

До настоящего времени этим путем не удалось синтезировать полииимиды достаточно высокой ММ из-за трудностей, которые возникают в процессе образования и выделения аминоангидридов. Нами был исследован процесс образования полиамидокислоты (ПАК) на основе *n*-аминофеноксифталевой кислоты (АФФК).

Исходя из солянокислой соли *n*-аминофеноксифталевого ангидрида [2] была получена только низкомолекулярная ПАК с  $[\eta]=0.3$ , дл/г ( $20^\circ$ , ДМАА). Низкомолекулярная ПАК была получена также и при прямой поликонденсации АФФК в присутствии хлористого тионила.

В синтезе полиамидов известен прямой способ поликонденсации аминокислот под воздействием трифенилfosфита (ТФФ) и третичного амина [3, 4]. Высокомолекулярный полибензамид на основе *n*-аминобензойной кислоты образуется в среде N-метилпирролидона (МП) с 4% LiCl ( $100^\circ$ , 4–5 ч) при эквивалентных количествах ТФФ: *n*-аминобензойная кислота и соотношении МП : пиридин = 1 : 1; в других растворителях, таких как ДМАА, ДМФ, образования полимера не наблюдали [3]. В подобных условиях получить высокомолекулярную ПАК исходя из аминодикарбоновых кислот невозможно, потому что наряду с образованием амидной связи активно протекает имидизация, что и приводит к выпадению полимера из раствора.

**Исходные мономеры.** *n*-Нитрофеноксиксилол получали по методике работы [5] из ксиленола и *n*-нитрохлорбензола; выход 83,5%, т. пл.  $87\text{--}89^\circ$  (из метанола). Найдено, %: C 69,24; H 5,49; N 5,68.  $C_{14}H_{13}O_3N$ . Вычислено, %: C 69,13; H 5,35; N 5,76.

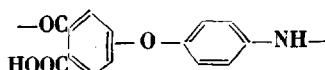
*o*-Нитрофеноксиксилол получали по методике [5] из ксиленола и *o*-хлорнитробензола; выход 85%, т. пл.  $25\text{--}27^\circ$  (перегонка). Найдено, %: C 69,31; H 5,58; N 5,70.  $C_{14}H_{13}O_3N$ . Вычислено, %: C 69,13; H 5,35; N 5,76.

*n*-Нитрофеноксифталевую кислоту получали по методике работы [6] из *n*-нитрофеноксиксилола; выход 75%, т. пл.  $187\text{--}189^\circ$  (из воды). Найдено, %: C 55,31; H 3,16; N 4,80.  $C_{14}H_9O_7N$ . Вычислено, %: C 55,44; H 2,97; N 4,62.

*o*-Нитрофеноксифталевую кислоту получали по методике работы [6] из *o*-нитрофеноксиксилола; выход 85,3%, т. пл.  $186\text{--}187^\circ$  (из воды). Найдено, %: C 55,58; H 3,10; N 4,75.  $C_{14}H_9O_7N$ . Вычислено, %: C 55,44; H 2,97; N 4,62.

*n*-Аминофеноксифталевую кислоту получали по методике работы [7] из *n*-нитрофеноксифталевой кислоты; выход 89,2%. Найдено, %: C 61,64; H 4,10; N 5,23.  $C_{14}H_{11}O_5N$ . Вычислено, %: C 61,54; H 4,03; N 5,13.

Таблица 1

Условия синтеза полiamидокислоты на основе *n*-аминофеноксифталевой кислоты

Концентрация растворов, %	Растворитель	Объемное соотношение пиридин : трифенилfosфит	Количество ТФФ (на 1 экв АФФК)	Температурно-временной режим, °С — мин	$[\eta]$ , дл/г (ДМАА, 20°)
8,34	МП	1 : 1,06	Эквивалентное	60—150	1,56 *
11,13	МП	1 : 1,06	»	60—150	1,92 *
12,55	МП	1 : 1,06	»	60—120	2,36 *
				60—240	1,50
15,71	МП	1 : 1,06	»	60—150	1,80 *
8,84	ДМФ	1 : 1,06	»	60—150	0,95
16,40	МП	1 : 0,83	0,78	60—120	1,30 *
				60—240	1,80
				60—360	1,56
3,90	Ацетонитрил	1 : 0,09	Эквивалентное	60—180	0,40
15,10	МП	—	»	60—240	0,77 *
14,24	ДМАА	1 : 1	0,94	60—150	1,98 *
14,57	ДМАА	1 : 0,83	0,78	60—150	2,10
14,57	ДМАА	1 : 0,83	0,78	60—60 40—30 30—60	
15,6	ДМАА	1 : 1	0,63	60—240	2,60
12,14	ДМАА	1 : 0,83	0,78	60—120	1,40 1,70

\* Вязкость измерена в Н-МП.

*o*-Аминофеноксифталевую кислоту получали по методике работы [7] из *o*-нитрофеноксифталевой кислоты; выход 85,1%. Найдено, %: С 61,58; Н 4,05; N 5,24. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 61,54; Н 4,03; N 5,13.

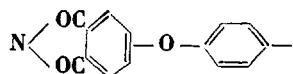
4-Аминофталевую кислоту получали по методике работы [7] из 4-нитрофталевой кислоты; выход 71,7%. Найдено, %: С 52,90; Н 4,03; N 7,52. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N. Вычислено, %: С 53,04; Н 3,87; N 7,73.

**Синтез полимеров.** На первой стадии синтеза полимида получали полiamидокислоты в растворе МП или в ДМАА. В качестве катализатора реакции использовали смесь трифенилfosфита с пиридином. Поликонденсацию проводили при 50—80°. Время реакции составляло 90—240 мин. Полученный раствор ПАК высаждали в спирт, ацетон или непосредственно использовали для приготовления пленок. Пленки, полученные из реакционных растворов, после сушки при 70—80° выдерживали 10—15 мин в воде и промывались ацетоном. Циклизацию пленок толщиной 20—30 мкм проводили ступенчатым нагреванием до 350°. ПАК и полимида были идентифицированы по ИК-спектрам.

Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ-3. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. Динамическое тепловое старение проводили в термокамере при нагревании со скоростью 5 град/мин.

Проведенное нами исследование по синтезу полiamидокислот при катализитическом влиянии ТФФ и третичного амина указывает на большую реакционную способность ароматических аминодикарбоновых кислот по сравнению с аминокарбоновыми кислотами. Высокомолекулярная ПАК на основе АФФК образуется при 60° за 2—3 ч (табл. 1) в зависимости от концентрации раствора и количества ТФФ. Применение соли LiCl нежелательно, так как при этом активно протекает процесс имидизации при 60°. Полимер образуется не только в МП, но и в ДМФ, а в ДМФ наблюдали частичное гелеобразование через 3 ч после начала реакции. В растворителях — пиридине и ацетонитриле реакция сопровождалась выпадением ПАК при достижении характеристикой вязкости 0,4 дл/г. Оптимальное соотношение пиридин : растворитель составляло 1 : 10, а использование небольших количеств пиридина позволяло получить эластичные пленки ПАК из реакционного раствора, минуя стадию высаждения. Кроме того, в МП реакция может протекать вообще без пиридина, хотя при этом образуется более низкомолекулярный полимер. В ДМАА без пиридина образование

Таблица 2

Термомеханические свойства полииамида на основе *n*-аминофеноксифталевой кислоты

Условия приготовления пленки	T°			Прочность, МН/м <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	T° размягч
	начало деструкции	5%-ной потери в весе	10%-ной потери в весе			
Из реакционного раствора, т. имидизации 350°, растворитель – МП	350	430	480	115	52	348
Из реакционного раствора, после сушки при 80° отмывали в воде (10–15 мин), растворитель – МП	400	500	530	149	57	390
Из реакционного раствора с отмыvkой, растворитель – ДМАА	—	—	—	163	43	—
Высаждена в ацетон, пленка из ДМФ	430	520	550	121	73	283
Высаждена в ацетон, пленка из ДМАА	—	—	—	172	86	—
Высаждена в спирт, пленка из ДМФ	450	540	570	162	95	—

полимера не наблюдалось. Замена пиридина на более сильное основание триэтиламин (ТЭА) вызывает ускорение процесса имидизации при 50–60° и выпадение полимера через 1–2 ч в зависимости от используемого количества ТЭА. При эквивалентных к АФФК (в расчете на одну карбоксильную группу) количествах ТЭА процесс образования ПАК останавливается при достижении значений вязкости  $[\eta] = 0,7$  дL/г. В МП максимальное значение вязкости полимера наблюдается при эквивалентном количестве ТФФ (в расчете на одну карбоксильную группу АФФК), а при меньших количествах возрастает время реакции. В ДМАА оптимальное количество ТФФ составляет 0,75 эквивалента (к АФФК). Очевидно, образующийся по мере расходования ТФФ дифенилfosфит [2] также вызывает поликонденсацию. Как в N-МП, так и в ДМАА после достижения максимума вязкости наблюдалось ее уменьшение при 60°. На основе изучения изменения выхода полимера и нарастания характеристической вязкости (рис. 1) был найден оптимальный режим синтеза ПАК.

Из рис. 1 видно, что процесс образования ПАК можно условно разделить на три этапа. Первый этап связан с медленным нарастанием вязкости и быстрым ростом количества полимера. Судя по значениям вязкости, на этом этапе происходит преимущественное образование олигомеров и при вязкости 0,4 достигается почти 100%-ный выход. На втором этапе происходит быстрое нарастание молекулярной массы ПАК, что может быть связано с взаимодействием молекул олигомеров друг с другом (к началу этого этапа, судя по выходу полимера, происходит полное исчерпание мономера). На третьем этапе наблюдается падение вязкости ПАК, что может быть связано с частичной имидизацией полимера и побочными реакциями, протекающими в амидных растворителях при повышенных температурах. Для всех образцов на третьем этапе выход полимера составлял более 100%, что обусловлено не полным удалением растворителя (ДМАА, МП) при высаждении ПАК. Нежелательного процесса уменьшения вязкости можно избежать, если проводить реакцию в ином температурно-временном режиме: 60° – (1–1,5) ч (в зависимости от концентрации), 40° – 0,5 ч, 30° – 1 ч. В растворах полимеров, полученных в таком режиме, не наблюдалось уменьшение вязкости в течение 1 сут. Значительное время реакционные растворы могут храниться при 0°. С использованием оптимальных условий синтеза, найденных для АФФК, были получены ПАК на основе 4-аминофталевой и *o*-аминофеноксифталевой кислот, но вязкости

полимеров не превышали значений 0,5 дл/г. Выход ПАК из 4-аминофталевой кислоты при 60° достигает 100% через 2 ч ( $[\eta]=0,50$  дл/г). Поликонденсация *n*-аминофеноксифталевой кислоты при 60° протекает очень медленно, и через 3 ч не наблюдалось высаждения полимера; при 80° полимер со 100%-ным выходом образуется за 3 ч ( $[\eta]=0,40$ ).

В табл. 2 и на рис. 2 представлены термомеханические свойства полимида на основе АФФК. Свойства полимида зависят от способа приготовления пленок и от вида применяемого осадителя.

Полииидные пленки, полученные из реакционных растворов, имеют более высокие значения температур размягчения и меньшие величины относительного удлинения, что, возможно, связано с протеканием сшивок в

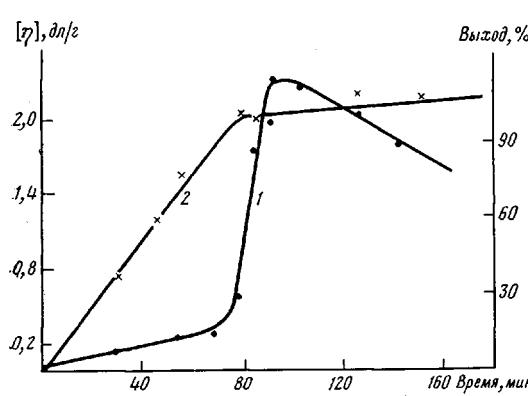


Рис. 1

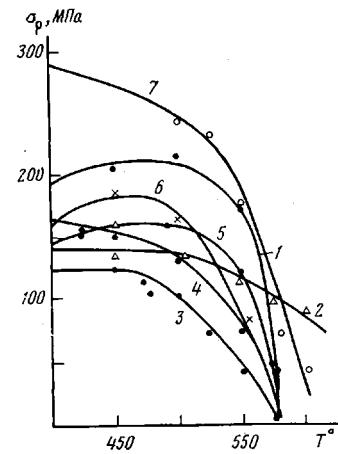


Рис. 2

Рис. 1. Изменение в ходе поликонденсации *n*-аминофеноксифталевой кислоты характеристической вязкости (1) и выхода ПАК (2). [АФФК]=4,6%, [ТФФ]=0,78 экв, пиридин: ТФФ=1:0,88, растворитель — ДМАА, 57°

Рис. 2. Диаграммы динамического теплового старения полимида на основе *n*-аминофеноксифталевой кислоты: 1 — пленка получена из реакционного раствора и отмыта водой; 2, 6 — пленка получена из высажденного в ацетон полимера; 3 — промышленная пленка ПМ; 4, 5 — пленка получена из полимера, высажденного в спирт (5 — с добавлением 5% от веса полимера ТФФ); 7 — полимиид на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина. Растворитель — ДМФ (2, 4, 5) и ДМАА (6), температура имидизации 300° (2, 4, 6) и 340° (1, 5)

полимерной композиции при имидизации. Свойства пленок, полученных из реакционных растворов, могут быть улучшены, если тщательно промывать их водой и ацетоном после сушки при 70—80°. Эффект отмывки связан с более полным удалением высококипящих эфиров фосфористой кислоты — продуктов превращения ТФФ.

Полииидные пленки, полученные из высажденного полимера, имеют лучшие показатели по термостабильности (данные ТГА) и по механическим свойствам по сравнению с пленками, полученными из реакционного раствора, хотя при изучении термостарения они оказались равнозначными (рис. 2, кривые 1, 2 и 4). Для сравнения на рис. 2 приведены результаты испытаний промышленной пленки ПМ толщиной 40 мкм. Видно, что полииидные пленки на основе АФФК более устойчивы к воздействию высоких температур, чем серийная пленка ПМ. Так, температура 50%-ной потери прочности для ПМ составляет 535°, а для полимида на основе АФФК — 570 или 600° для образцов 1 и 2 соответственно.

Проведенное исследование показало, что прямая поликонденсация ароматических аминодикарбоновых кислот в присутствии ТФФ и пиридина — наиболее удобный способ получения ПАК из таких мономеров.

По данным ИК-спектроскопии, образование ангидрида аминофталевых кислот под воздействием хлористого тионила или уксусного ангидрида сопровождается солеобразованием по аминогруппе, а также частичным ами-

дированием и имидизацией при повышенных температурах, что не позволяет получать высокомолекулярные полимеры из таких мономеров. Существующий способ поликонденсации аминофталевой кислоты — непосредственное каталитическое восстановление нитрофталевого ангидрида также имеет существенный недостаток из-за трудности удаления мелкодисперсного катализатора, что не позволяет достичнуть уровня термомеханических свойств характерных для данного класса полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *D'Alelio Gaetano F.* Пат. 4131730 (США).—Опубл. в РЖХим, 1979, № 15C, 33ОП.
2. *Устинов В. А., Миронов Г. С., Фарберов М. Й., Крюкова Г. Г.* Уч. записки Ярославск. технол. ин-та. Сер. хим., 1972, т. 22, вып. 2, с. 44.
3. *Yamazaki N., Matsumoto M., Higashi F.* Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 6, p. 1373.
4. *Preston I., Hofferbert W. L.* J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 65, p. 13.
5. *Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Лайус Л. А.* Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 10, с. 2354.
6. *Колесников Т. С., Федотова О. Я., Хоффбаум Э. И.* Ж. орган. химии, 1966, т. 2, № 6, с. 1058.
7. *Кузнецова Н. Н., Крайдошенко Г. В. А.* с. 332101 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1972, № 10, с. 95.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.VIII.1982

#### SYNTHESIS OF AROMATIC POLYIMIDES FROM AROMATIC AMINODICARBOXYLIC ACIDS

*Nosova G. I., Zhukova T. I., Koton M. M.,  
Laius L. A., Sazanov Yu. N.*

#### Summary

Highmolecular polyamic acids have been synthesized by direct polycondensation of aromatic aminodicarboxylic acids in amide solvents in the presence of triphenyl phosphite and tertiary amine. The dependence of molecular mass of polyamic acids on the concentration of solutions, temperature of the process and amount of catalytic composition was obtained. The strain-strength and thermal properties of polyimide on the basis of *p*-aminophenoxyphthalic acid were studied.