

УДК 541.64:539.3

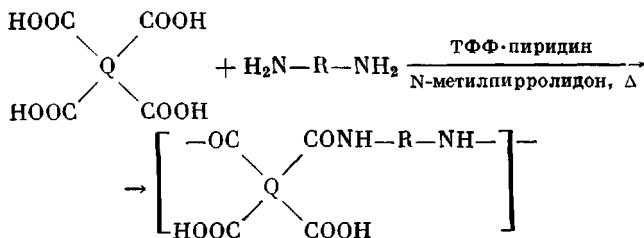
ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

*Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.,
Денисов В. М., Нефедов П. П., Лазарева М. А.*

Прямой поликонденсацией ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами под воздействием трифенилfosфита или дифенилсульфита и третичного амина получены высокомолекулярные полiamидокислоты. Изучено влияние условий реакции (температура, концентрация и т. п.) на вязкость образующейся полiamидокислоты, а также деформационно-прочностные свойства полимида ПМ.

Известные способы получения ароматических полимидов основаны на двухстадийном процессе [1]. На первой стадии получают полiamидокислоту (ПАК) поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. На второй стадии проводят имидизацию ПАК в ароматический полимид. Известно, что для получения высокомолекулярных полимеров необходима высокая степень чистоты исходных диангидридов тетракарбоновых кислот. Поскольку диангидриды получают из тетракарбоновых кислот, то представляет определенный интерес изучение способов синтеза полiamидокислот исходя непосредственно из тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов.

За последние годы предложен ряд методов получения ароматических полимидов прямой поликонденсацией дикарбоновых кислот и ароматических диаминов под воздействием различных катализитических систем [2–4]. Проведенное нами исследование показало, что в условиях, разработанных для синтеза ароматических полимидов (100°, 4–5 ч), получить высокомолекулярную ПАК исходя из тетракарбоновых кислот невозможно, потому что наряду с образованием амидной связи активно протекает имидизация и гелеобразование. Наиболее высокомолекулярные ПАК могут быть получены при применении в качестве катализитической композиции трифенилfosфита (ТФФ) и пиридина или ТФФ и триэтиламина (ТЭА) [5]

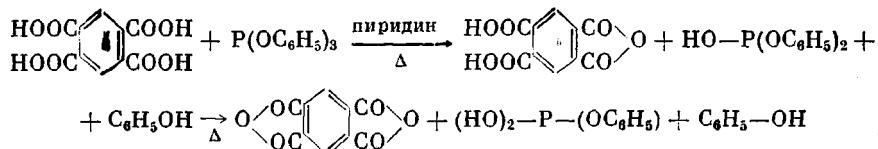


При изучении оптимальных условий синтеза ПАК исследовали влияние на вязкость полимера концентрации мономеров, времени реакции, температуры, количества ТФФ, пиридина, ТЭА, соли LiCl, а также соотношения растворитель : пиридин и порядка введения мономеров. При мольном соотношении ТФФ : тетракарбоновая кислота = 2 : 1 определяющее влияние на реакцию оказывает температура. При 30° она протекает медленно, и образование низкомолекулярного полимера ПАК происходит через 2 ч, а при 80° высокомолекулярная ПАК образуется за 10 мин. Применение хлористого лития позволяет существенно ускорить синтез ПАК. Так, в присутствии LiCl (1–4%) при 55° время образования высокомолекуляр-

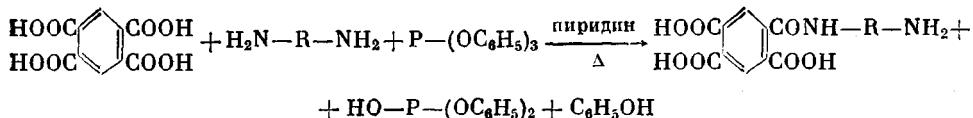
ного полимера составляет 12 мин, а без LiCl – 120 мин. Но применение соли LiCl в синтезе ПАК все же нежелательно, поскольку при этом ускоряется не только прямая реакция, но и побочные. При использовании LiCl оптимальное объемное соотношение N-метилпирролидон (МП) : пиридин = 1,3 : 1, а в отсутствие соли высокомолекулярная ПАК образуется при другом соотношении, а именно 9 : 1. Для получения и исследования ПАК, не содержащей примесей, необходимо удалять катализическую композицию из полимера высаждением ПАК водой, спиртом или ацетоном. Проведенное исследование по высаждению ПАК, полученных обычным двухстадийным способом из диангидридов и диаминов, указанными осадителями показало, что по полученным образцам ПАК нельзя судить о величине их ММ. С помощью хроматографического анализа установлено, что высажденные образцы содержат примеси низкомолекулярных веществ. Это искажает значения характеристических вязкостей ПАК. Поэтому полученные прямым способом образцы ПАК были охарактеризованы по вязкости, измеренной непосредственно из раствора.

Нами было найдено, что в растворе в N-метилпирролидоне ПАК образуется и в отсутствие пиридина. Данные ЯМР-спектров показали, что под воздействием ТФФ в МП фталевая кислота переходит в ангидрид, а пиromеллитовая кислота (ПК) – в диангидрид. В процессе синтеза ПАК, по-видимому, сначала происходит образование ангидридного цикла, а затем уже ацилирование. Поэтому наиболее высокомолекулярный полимер получается при растворении тетракарбоновой кислоты в растворителе (МП, DMAA), содержащем ТФФ и третичное основание при 60–70°, а затем уже вводится диамин при 60°.

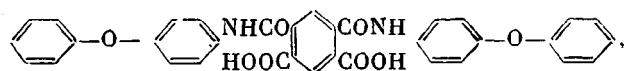
Для получения высокомолекулярной ПАК тетракарбоновую кислоту и диамин можно вводить одновременно в реакцию, но предпочтительно к раствору кислоты и катализатора добавлять диамин. Если к раствору диамина и катализатора добавлять тетракарбоновую кислоту, то наблюдается гелеобразование, которое может происходить еще до полного расходования кислоты. Пиromеллитовая кислота достаточно быстро переходит в раствор при 70°, и в отсутствие диамина протекает реакция образованияmono- и диангидрида



В присутствии диамина при 70–100° карбонильная группа непосредственно взаимодействует с аминной под влиянием ТФФ и образуется амидная связь (реакция, аналогичная образованию полиамидов)



Подтверждением того, что эта реакция протекает при синтезе ПАК, является получение полимера на основе *n*-дикарбометокситерефталевой кислоты. При этом образуется сравнительно низкомолекулярный эфир ПАК. Изофталевые и терефталевые кислоты в среде ТФФ и пиридина активны при 100°, но при такой температуре наблюдается имидизация, что не позволяет получить высокомолекулярный полимер на основе дикарбометокситерефталевой кислоты. О реакционной способности пиromеллитовой кислоты и ангидрида можно судить по величине потенциала полярографической полуволны. Для пиromеллитового ангидрида, пиromеллитовой кислоты и модельного соединения, имеющего формулу



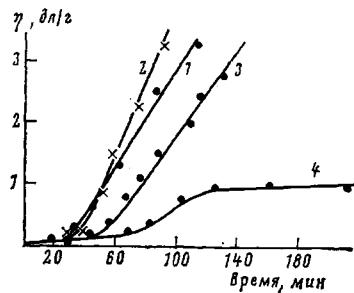


Рис. 1

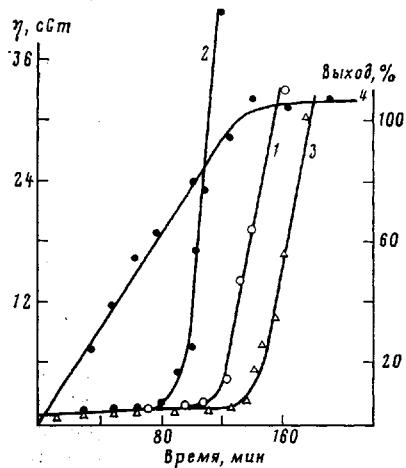


Рис. 2

Рис. 1. Изменение в ходе поликонденсации характеристической вязкости ПАК на основе ПК и *n*-фенилендиамина (1) и *m*-фенилендиамина (2–4). Температура реакции 60 (1, 2), 50 (3) и 40° (4); растворитель – МП, мольное соотношение ТФФ : ПК = 2 : 1; объемное соотношение МП : пиридин = 10 : 1; [ПАК] = 9,0%

Рис. 2. Изменение в ходе реакции кинематической вязкости ПАК-МП (1–3) и выхода ПАК (4). Температура реакции 57 (1, 3, 4) и 55° (2); мольное соотношение ТФФ : ПК = 1,84 : 1 (1, 4) и 1,54 : 1 (2, 3); объемное соотношение МП : пиридин 10 : 1 (1, 3, 4) и МП : ТЭА = 9,3 : 1 (2); растворитель – МП

Рис. 3. Совмещенные хроматограммы, демонстрирующие изменение ММР ПАК в процессе реакции через 10 (1), 40 (2), 70 (3), 100 (4), 130 (5), 145 (6), 155 (7), 165 (8), 185 (9) и 200 мин (10) (разбавленные ПАК)

величины потенциалов соответственно равны –0,55; –1,27 и –1,04 В на ртутном капельном электроде относительно насыщенного каломельного электрода в среде ДМФ. Потенциал модельного соединения выше, чем у пиromеллитовой кислоты, поэтому в присутствии ТФФ и при избытке диамина возможна реакция диамина с карбоксильной группой амидокислоты. При этом образуется спицкий полимер и наблюдается гелеобразование. Оптимальным режимом синтеза ПАК является выдерживание пиromеллитовой кислоты в среде амидного растворителя и каталитической композиции при 60–70° 30–10 мин до полного растворения, а затем после добавления диамина поликонденсация при 50–55°.

По изменению характеристической и кинематической вязкости от времени реакции (рис. 1 и 2) получение ПАК можно условно разделить на два этапа. Первый этап связан с медленным нарастанием вязкости, обусловленным, очевидно, образованием ангидридного цикла. При замене пиридина на более основный амин – триэтиламин – происходит ускорение первого этапа реакции. К началу второго этапа выход полимера составляет 100%. При 40° наблюдается «запределивание» кривой нарастания вязкости. ГПХ-исследование показало, что кривые изменения вязкости отражают характер изменения молекулярных масс ПАК (рис. 3). По характеру изменения кривых ГПХ, отражающих состав смеси и молекуляр-

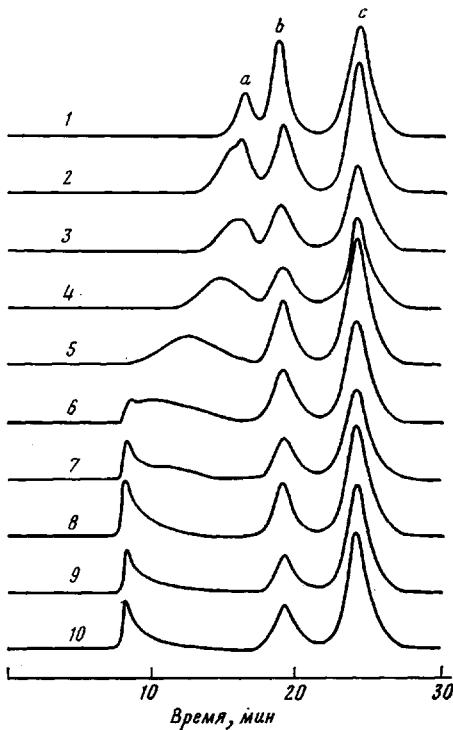


Рис. 3

Таблица 1

Условия синтеза полиамидокислот
(МП : пиридин = 9 : 1)

Кислота ($4 \cdot 10^{-3}$ молей)	Диамин ($4 \cdot 10^{-3}$ молей)	Концен-трация ПАК, %	Концен-трация ТФФ с 10^{-3} , моли	T°	[η] (20° , МП), дл/г
Пиромеллитовая	4,4'-Диаминодифенил-оксид	13,5	4,6	55	0,20
	То же	13,5	6,2	55	0,30
	»	13,5	8,0	50	3,20
	»	13,5	4,4	70	1,30
	»	13,5	4,9	70	1,80
<i>n</i> -Дикарбометокси-терефталевая	4,4'-Диаминодифенил-оксид	13,5	8,0	75	0,40
Пиромеллитовая	<i>n</i> -Фенилendiамин	11,6	7,9	60	2,80
	<i>m</i> -Фенилendiамин	11,6	7,9	40	1,00
	То же	11,6	7,9	50	2,50
	»	11,6	7,9	60	2,50
	4,4'-Диаминодифениловый эфир резорцина	16,6	7,9	50	1,80
	4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	16,6	7,9	50	1,40
3,3',4,4'-Дифенилоксид тетракарбоновая	4,4'-Диаминодифенил-оксид	14,0	8,0	60	1,70
	То же	16,8	6,1	70	1,70
	<i>m</i> -Фенилendiамин	14,4	4,9	70	1,70
3,3',4,4'-Дифенилсульфон тетракарбоновая	4,4'-Диаминодифенил-оксид	18	8,0	55	0,66

но-массовое распределение ПАК, синтез ПАК также можно разделить на два этапа. На первом этапе реакции (наиболее медленном) идет постепенное нарастание ММ полимерных цепей, представляющих собой, судя по хроматограммам, олигомеры ПАК (рис. 3, кривые 1–4). Видно, что первый пик *a* (рис. 3), соответствующий пиромеллитовой кислоте, смещается в «полимерную» область, второй пик *b*, образованный 4,4'-диаминодифениловым эфиrom и катализатором, уменьшается по мере исчерпания диамина. На втором (более быстром) этапе образования ПАК наблюдается резкое уменьшение удерживаемых объемов ПАК, что может быть объяснено увеличением их ММ, т. е. на этом этапе олигомеры вступают в реакцию между собой с образованием высокомолекулярных продуктов (рис. 3, кривые 5–8). К началу второго этапа полностью расходуется пиромеллитовая кислота и стабилизируется соотношение пиков катализатора-диамина и МП (*b* и *c*), что свидетельствует об исчерпании диамина. Основное количество низкомолекулярных полимерных цепей получается в течение первых двух часов реакции; следующее за этим быстрое увеличение вязкости полимера происходит за счет реакций между образовавшимися цепями.

Из табл. 1 следует, что прямой синтез ПАК может быть применен для различных тетракарбоновых кислот и диаминов.

Известно, что получаемые двухстадийным способом растворы ПАК нестабильны при хранении. Приготовленные прямым синтезом растворы ПАК со средними значениями вязкости 1–2 дл/г устойчивы при хранении при комнатной температуре в течение 1–3 недель.

В табл. 2 представлены термомеханические свойства полиимидной пленки ПМ, приготовленной из ПАК, полученной прямым способом. Эти свойства зависят от способа приготовления пленки ПАК. При использовании в синтезе LiCl и при высыждении ПАК водой или спиртом после имидизации полиимидные пленки были менее эластичны, чем полученные

Таблица 2

Термомеханические свойства полиимидных пленок ПМ

Условия синтеза ПАК и приготовления пленок	Temperatura, °C			Прочность, MPa	Удлинение при разрыве, %	T_g , °C
	начала деструкции	5%-ной потери веса	10%-ной потери веса			
МП, LiCl, пиридин, ТФФ; осадитель – метanol, температура имидизации 300°	380	480	500	178	58	—
МП, пиридин, ТФФ; осадитель – этанол, температура имидизации 300°	390	480	520	150	57	—
ДМАА, пиридин, ТФФ, ТЭА; осадитель – ацетон, температура имидизации 240°	220	440	520	165	105	280
То же, температура имидизации 300°	400	440	540	156	100	350
То же, температура имидизации 370°	400	500	540	—	—	—
МП, ТЭА, ТФФ; из реакционного раствора, температура имидизации 370°	450	540	560	196	112	356

Таблица 3

Условия синтеза ПАК-ПМ при активирующем влиянии дифенилсульфита (2 моль на 1 моль ПК)

Концентрация ПАК, %	Растворитель	Количество ТЭА, моль/моль ПК	T°	η (20°, 2%-ный раствор), сСт	[η] (20°, растворитель реакции), дл/г
14,8	МП	2,0	20	—	0,40
11,5	МП	2,0	0	8,5	1,25
13,6	МП	0,9	7-10	3,0	0,76
13,9	МП	0,3	2-5	—	0,30
14,1	ДМАА	1,4	20	1,2	—
14,4	ДМАА	0,9	7-10	7,0	1,70
12,7	ДМАА	0,9	2-5	5,7	1,50
14,4	ДМАА	0,9	2-5	7,0	1,70
11,0	ДМФ	2,0	2-5	2,5	—

непосредственно из реакционного раствора в отсутствие в системе пиридина.

Кроме ТФФ в качестве катализатора прямой поликонденсации был использован дифенилсульфит (ДФС). Из табл. 3 видно, что при мольном соотношении ДФС : ПАК = 2 : 1 молекулярная масса образующейся ПАК зависит от температуры реакции и от количества ТЭА. Для предотвращения гелеобразования необходимо соблюдать определенный порядок введения мономеров, а именно, к раствору кислоты, ТЭА, ДФС прибавлять диамин. Реакция протекает быстро при пониженной температуре (ПАК-ПМ с вязкостью 1,5 дл/г образуется при 0–4° за 20 мин).

Исходные соединения: пиromеллитовая кислота, т. пл. 269–270° (из воды); 3,3',4,4'-дифенилокситетракарбоновая кислота, т. пл. 227–228° (из ацетона); 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновая кислота, т. пл. 286–287° (из воды); *n*-фенилендиамин, т. пл. 139–140° (сублимация); *m*-фенилендиамин, т. пл. 63° (перегонка); 4,4'-диаминодифенилоксид, т. пл. 192–193° (сублимация); 1,4-бис-(4-аминофенокси)бензол, т. пл. 115–116°; 1,3-бис-(4-аминофенокси)бензол, т. пл. 171–172°.

Синтез полиамиокислот. На первой стадии синтеза полиимидов получали полимиокислоты в растворе в МП или ДМАА. В качестве катализатора реакции использовали смесь ТФФ с пиридином или ТЭА. Поликонденсацию проводили при 50–80°. Время реакции составляет 70–150 мин. Полученный раствор ПАК высаждали в спирт или ацетон или добавляли ТЭА и непосредственно использовали для приготовления пленок. Пленки, полученные из реакционных растворов, после сушки при 70–80° выдерживали 10–20 мин в воде и промывали ацетоном. Циклизацию пленок толщиной 20–30 мкм проводили ступенчатым нагреванием до 350°. ПАК и полимиокислоты ПМ идентифицировали по ИК- и ЯМР-спектрам. Деформационно-прочностные характеристики полиимида ПМ определяли на приборе УМИВ-3. Термиче-

скую стабильность полимеров изучали на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин.

Хроматографическое исследование проводили при использовании хроматографической колонки 8×600 мм, упакованной гелем «Сферон Р-1000» (фракция 25–40 мкм). Скорость элюирования 60 мл/ч, давление 1,5 МПа. В качестве элюента и растворителя использовали ДМФ с добавками низкомолекулярных электролитов и адсорбционно-активного сорастворителя. В качестве детектора концентрации применяли дифференциально-проточный рефрактометр СКБ аналитического приборостроения АН СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / Под ред. Адровой Н. А., Бессонова М. И., Лайуса Л. А., Рудакова А. П. Л.: Наука, 1968, с. 10.
2. Yamazaki N., Matsumoto M., Higashi F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 6, p. 1373.
3. Chiriac C., Stille J. K. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 710.
4. Higashi F., Goto M., Kakinoki J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1711.
5. Котон М., Глухов Н. А., Носова Г. И., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. А. с. 920057 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 14, с. 83.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.VIII.1983

DIRECT SYNTHESIS OF AROMATIC POLYAMID ACIDS UNDER THE ACTION OF CATALYTIC COMPOSITIONS

Nosova G. I., Koton M. M., Laius L. A., Sazanov Yu. N.,
Denisov V. M., Nefedov P. P., Lazareva M. A.

Summary

High-molecular polyamid acids have been synthesized by direct polycondensation of aromatic tetracarboxylic acids with aromatic diamines under the action of triphenyl phosphite or diphenyl sulfite and tertiary amine. The influence of conditions of the reaction (temperature, concentration and so on) on viscosity of formed polyamid acid and strain-strength properties of polyimide PM was studied.