

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОИМИДОВ ПРЯМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

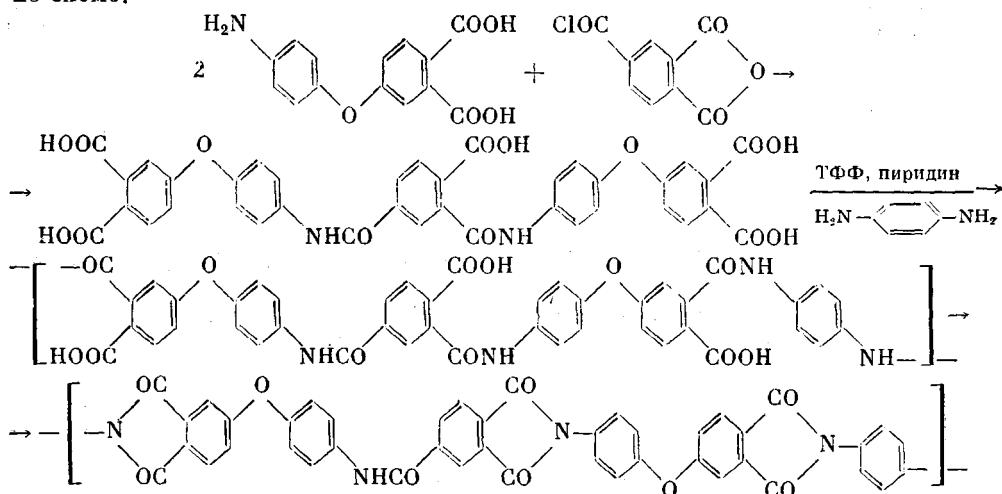
Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.,
Михайлова Н. В., Лаврентьев В. К., Любимова Г. В.

На основе аминодикарбоновых кислот, хлорангидрида тримеллитовой кислоты и различных диаминов получены полиамидиомиды прямой поликонденсацией в присутствии трифенилфосфита и третичного амина. Изучена зависимость молекулярной массы полиамидиокислоты от концентрации растворов, температуры процесса и используемых количеств каталитической композиции. Изучены деформационно-прочностные и термические свойства полиамидиомидов. Показано, что при соотношении имидных и амидных групп 3 : 1 термостабильность полиамидиомидов повышается. Аномальное поведение имидных полос 1780 и 745 см⁻¹ и полос в области 800–900 и 1100 см⁻¹ при термопрогревании объяснено образованием мезоморфной структуры, зарегистрированной рентгеновским методом.

Как термостойкие полимеры полиамидиомиды (ПАИ) привлекают внимание исследователей благодаря их растворимости и более низким температурам размягчения, что облегчает переработку этих полимеров в изделия. Среди многочисленных методов синтеза ПАИ наибольшее распространение получили одно- и двустадийные способы на основе ангидридов или хлорангидридов трикарбоновых кислот, или имидохлоридов и диаминов [1–4]. Изменяя соотношение амидных фрагментов к имидным в элементарном звене, можно влиять на свойства ПАИ. Для таких мономеров максимально возможное соотношение имидных звеньев к амидным составляет 1 : 1. По термостабильности ПАУ немногим уступают полииимида (ПИ), но при термостарении они значительно менее устойчивы, чем ПИ. По литературным данным, амидная связь деструктирует при 400°, а имидный цикл при 500° [5], в то же время наличие амидной связи может приводить к образованию спиральных структур в полимере. Поэтому представляло интерес синтезировать ПАИ с меньшим содержанием амидных групп в элементарном звене.

Использование для этой цели ароматических аминодикарбоновых кислот дает возможность получить ПАИ, в которых имидные и амидные группы находятся в соотношении 3 : 1. Сочетание неактивных в обычных реакциях карбоксильных групп и реакционной аминогруппы позволяет использовать аминодикарбоновые кислоты не только в гомополиконденсации [6], но и для синтеза сополимеров. При реакции аминодикарбоновых кислот с хлорангидридом тримеллитовой кислоты (ХАТК) образуется тетракарбоновая кислота, и скорость ее образования будет определяться скоростью наиболее медленной реакции – взаимодействием аминогруппы с ангидридным циклом. Изучение кинетики ацилирования показало, что исчерпание ХАТК в реакции с 4- и 3-аминофеноксифтальевой кислотой (АФФК) достигается за 3–15 мин, а для 4-аминофталевой кислоты (АФК) за 60 мин при начальной концентрации реагентов $c_0 = 0,1 - 0,06$ моль/л; константы скорости реакций соответственно равны 1,41; 0,35 и 0,04 л/моль·с. При добавлении к растворам исследуемых тетракарбоновых кислот в N-метилпирролидоне (МП) или ДМАА трифенилфосфита (ТФФ) и пиридина происходило образование диангидридов (1860 и 1790 см⁻¹), что позволило использовать их, минуя промежуточную стадию выделения, для синтеза ПАИ в прямой поликонденсации с диаминами

по схеме:



Образование полиамидокислоты (ПАК) в МП при 70° происходит и в отсутствие пиридина при эквивалентном количестве ТФФ (2 моля на 1 моль образующейся тетракарбоновой кислоты) с вязкостью $[\eta] = -0,7\text{--}1,0 \text{ дл/г}$. В DMAA в этих же условиях образуется низкомолекулярный продукт с $[\eta] = 0,2 \text{ дл/г}$. Используя пиридин, можно получать более высокомолекулярные ПАК. В DMAA при 70° при соотношении ТФФ : пиридин = 1 : 2–1,6 образуется ПАК с $[\eta] = 3,0\text{--}3,6 \text{ дл/г}$. Основное влияние на получение высокомолекулярных ПАК оказывает количество ТФФ и температура синтеза. При 20° образуется ПАК с $[\eta] = 0,31 \text{ дл/г}$ и выходом 70%. Если же тетракарбоновую кислоту прогреть при 70° с ТФФ и пиридином в течение 20 мин с целью получения диангидрида, а затем проводить поликонденсацию при 20° , образуется полимер с количественным выходом и $[\eta] = 0,52 \text{ дл/г}$. Очевидно, в этих условиях не обеспечивается реакционность концевых функциональных групп. Возможно, при $70\text{--}80^\circ$ ТФФ реагирует с карбоксильной группой, после чего может происходить или образование ангидрида, или взаимодействие с амином, т. е. протекает процесс, аналогичный прямой поликонденсации при синтезе полiamидов [7].

В отличие от ранее изученного синтеза ПАК на основе пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПАК ПМ) [8] данная реакция не имеет начального индукционного периода. Это может быть связано с большей реакционностью образующихся тетракарбоновых кислот и катализитическим воздействием присутствующего в системе HCl , так как в литературе показано, что ТФФ в присутствии гидрохлорида пиридина более активен [9].

При эквивалентных количествах ТФФ при $70\text{--}80^\circ$ быстро нарастает вязкость (рис. 1) и возможно гелеобразование. Для полимеров на основе 4-АФФК при количестве ТФФ 0,75–0,95 от эквивалентного гелеобразование не наблюдается, при этом образуются высокомолекулярные ПАК. Нарастание ММ происходит медленней, если диамин вводить при 25, а не при 70° . Для менее реакционных тетракарбоновых кислот на основе АФК и 3-АФФК необходимо использовать эквивалентное количество ТФФ. Чтобы избежать гелеобразования, постепенно вводят ТФФ или постепенно поднимают температуру реакции.

Из рис. 1 видно, что оптимальной температурой синтеза ПАК на основе 4-АФФК является 70° . При 80° активно протекает имидизация и резко уменьшается ММ. Для полимеров на основе 3-АФФК и АФК был найден следующий оптимальный температурно-временной режим синтеза: 30 мин при 80° , затем 30 мин при 70° .

10–12%-ные растворы ПАК осаждали спиртом, водой или ацетоном. В литературе [10] отмечается, что при осаждении ПАК ПМ бензолом происходит снижение $[\eta]$ полимера при сохранении ММ и эластичность по-

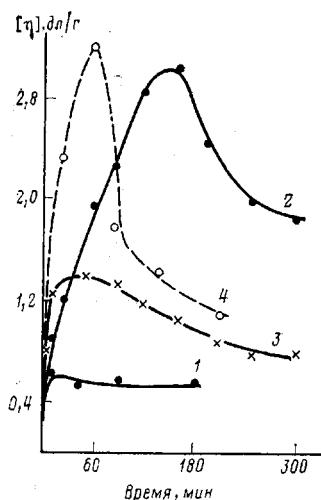


Рис. 1

Рис. 1. Изменение в ходе реакции характеристической вязкости ПАК 4-АФК-Д в DMAA. Температура реакции 60 (1), 70 (2), 80° (3, 4); [мономер]=14,6%; [ТФФ]=0,86 (1–3) и 1,00 г-экв (4)

Рис. 2. ИК-спектры исходных (1–6) и термообработанных (1'–6') пленок АФК-Б (1, 1') и Д (2, 2'); 4-АФК-Б (3, 3') и Д (4, 4'); 3-АФФК-Б (5, 5') и Д (6, 6')

Рис. 3. Дифрактограммы полiamидоимидов АФК-Б (1) и Д (2); 4-АФФК-Б (3) и Д (4); 3-АФФК-Б (5) и Д (6), прогретых при 300 (1, 4), 350 (2, 5, 6) и 250° (3)

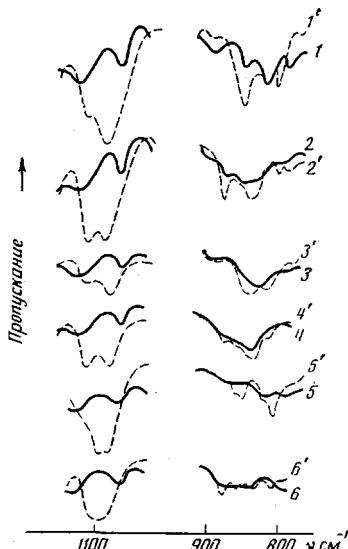


Рис. 2

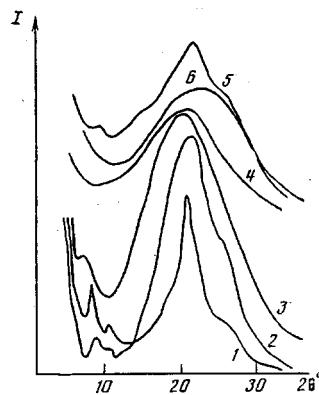


Рис. 3

лимида пленок уменьшается с 80 до 8%. При осаждении спиртом, ацетоном, водой ПАК исследуемых ПАИ и ПАК ПМ [8], полученных прямой поликонденсацией, также происходит падение $[\eta]$ полимеров. Для полимера 4-АФК-Д (сокращенные названия полученных ПАИ указаны в табл. 1) вязкость изменяется от 2,5 в растворе до 0,8 дл/г после осаждения. Изменение вязкости связано в основном с адсорбцией осадителя и с удержанием значительного количества амидного растворителя в результате образования комплексов ПАК, не разрушающихся при осаждении [11]. При этом завышается выход ПАК. Каталитическая композиция легко удаляется при осаждении, и механические свойства полимеров не ухудшаются.

ПАИ были получены термической имидизацией пленок ПАК. В ИК-спектрах наблюдаются имидные полосы поглощения 1780, 1370 и 725–745 cm^{-1} , которые были отнесены к имидному циклу при амидной группировке в тетракарбоновой кислоте (725 cm^{-1}) и к имидным циклам, связанным с диаминным фрагментом (745 cm^{-1}). Для ПАИ на основе АФК в области 250–300° характерно уменьшение интенсивности полосы 1780 и увеличение полосы 745 cm^{-1} , что может быть вызвано упорядочением макромолекул. Наибольшие изменения интенсивности имидных полос свойственны жестким диаминам бензидина и *n*-фенилендиамина (по сравнению с диаминами, содержащими феноксигруппы). Возникновение мезоморфной или кристаллической структуры в ПИ и их производных может проявляться в ИК-спектрах в области 1100 и 800–900 cm^{-1} [12]. Из рис. 2 видно, что спектры всех исходных образцов ПАИ в области 1100 cm^{-1} практи-

Таблица 1

Свойства ПАИ

Аминокислота — хлорангидрид	Диамин	η_{PLAK} (ПММА, 20°), дл/г	Температура начала деструкции, °C	Прочность, мН/м²	Удлинение при разрыве, %	T_g различ
АФК — ХАТК	4,4'-Диаминодифенилоксид (АФК-Д)	—	420	155	55	—
	<i>n</i> -Фенилендиамин	—	460	233	18	295
	Бензидин (АФК-Б)	—	460	199	9	280
	4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	—	400	124	39	253
4-АФФК — ХАТК	4,4'-Диаминодифенилоксид (4-АФФК-Д)	1,80	460	165	76	260
	<i>n</i> -Фенилендиамин	1,96	460	160	60	272
	<i>n</i> -Фенилендиамин (4-АФФК-ПФ)	1,30	400	256	62	310
	Бензидин (4-АФФК-Б)	1,46	450	205	40	283
	4,4'-Диаминодифенилметан	2,94	420	148	69	266
	2,7-Диаминофлуорен	2,20	420	166	27	340
	4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	1,74	400	154	65	255
	4,4'-Диаминодифениловый эфир резорцина	1,10	450	152	136	235
3-АФФК — ХАТК	4,4'-Диаминодифенилоксид (3-АФФК-Д)	1,40	420	123	50	240
	<i>m</i> -Фенилендиамин	—	430	128	46	265
	<i>n</i> -Фенилендиамин	—	420	148	80	254
	Бензидин (3-АФФК-Б)	—	410	138	80	213
	4,4'-Диаминодифенилметан	1,66	400	131	60	260
	2,7-Диаминофлуорен	2,73	380	143	53	269
	4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	—	380	130	120	240
	4,4'-Диаминодифениловый эфир резорцина	—	360	120	110	225

Примечание. Для полииамида ПМ температура начала деструкции 420°, прочность 160 мН/м² и удлинение при разрыве 70%.

чески одинаковы; в области 800–900 см⁻¹ спектры изменяются в зависимости от строения диамина. При прогревании пленок, начиная с 200°, появляются и увеличиваются по интенсивности полосы 1095–1115 см⁻¹ (АФК-Б и Д); 1085–1120 (4-АФФК-Б и Д). Соотношение оптических плотностей этих полос для диаминов Б и Д соответственно равно 1,8 и 1,0. В спектрах прогретых 3-АФФК-Б и Д полосы 1085 и 1100 мало отличаются. В области 800–900 см⁻¹ для образцов АФК-Б и Д появляется четкая полоса 805 и увеличивается интенсивность полос 850 (Б) и 880 см⁻¹ (Д) и для АФК-Б эти изменения более значительны. В ПАИ на основе 3- и 4-АФФК при прогревании происходят слабо выраженные изменения аналогичных полос.

Изменения указанных полос исследуемых ПАИ связаны с различным характером изменения их надмолекулярной структуры, что согласуется с рентгеновскими данными. Изменения в области 800–900 см⁻¹ отражают укладку диаминных фрагментов, а в области 1100 и 745 см⁻¹ и других свидетельствуют о возникновении упорядоченности в кислотных участках цепей. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки на основе АФК-Б и Д; 4-АФФК-Б имеют мезоморфную структуру после прогревания при 250–300° (рис. 3). Для полимера АФК-Б мезоморфная структура наблюдается в исходной пленке ПАК. При прогревании выше 200° совершенствуется поперечная укладка, и после 300–350° полимер имеет четкую мезоморфную структуру с поперечной укладкой макромолекул, близкой к кристаллической. Введение кислородного шарнира в диамин ухудшает мезоморфную структуру. Для АФК-Д она проявляется после прогревания до 200°. Введение шарнирного кислорода в кислотную компоненту ведет

Таблица 2

Изменение деформационно-прочностных свойств ПАИ при динамическом тепловом старении

ПАИ	Прочность (МН/м ²) удлинение при разрыве (%) после прогревания при				
	300°	400°	450°	500°	575°
4-АФФК-ПФ	255/62	214/15	202/9	182/3	—
4-АФФК-Д	165/76	127/35	116/11	54/2	—
Полиимид на основе 4-АФФК	167/94	164/63	151/51	134/10	78/3

к еще более слабо выраженной мезоморфной структуре в полимере 4-АФФК-Б. При прогревании поперечная укладка цепей несколько улучшается. Полимеры на основе 4-АФФК-Д и 3-АФФК-Б и Д аморфны. У пленки 3-АФФК-Б после прогревания мало несколько сужается, что свидетельствует о некотором улучшении упаковки.

На основе синтезируемых промежуточных тетракарбоновых кислот и различных диаминов были получены прочные, эластичные термостойкие пленки (табл. 1). Данные ТГА указывают на то, что термостабильность полученных ПАИ находится на уровне известных полиимидов. На основе АФК пленки менее эластичны. При использовании для синтеза полиамидоимидов АФК и 4-АФФК прослеживается влияние структуры диамина на прочность полимеров. Так, на основе *n*-фенилендиамина и бензидина получаются более прочные пленки. Эта зависимость сохраняется и при термостарении (табл. 2). Для полимеров на основе 3-АФФК характерны более низкие температуры размягчения. Из табл. 2 видно, что введение одного амидного звена на три имидных приводит к некоторому снижению термостабильности ПАИ по сравнению с полиимидами. ПАИ на основе 4-АФФК и диаминов, содержащих феноксигруппы, растворяются при нагревании в DMAA и МП.

Таким образом, показано, что прямой поликонденсацией под воздействием ТФФ можно получать ПАИ на основе аминодикарбоновых кислот, хлорангидрида триметиллитовой кислоты и различных диаминов без выделения промежуточных амидотетракарбоновых кислот.

Синтез аминокислот описан в работе [13]. Температуры плавления диаминов, ХАТК соответствовали литературным данным. ТФФ перегоняли в вакууме.

Синтез полиамидоимидов. Аминокислоту растворяли в DMAA или МП и при 0° добавляли ХАТК. Раствор перемешивали в токе аргона при 20° 1,5–2 ч, а в случае АФК перемешивание продолжали 0,5 ч при 50°. К раствору прибавляли ТФФ и пиридин, затем при 20° или при 70° вводили диамин. После 60–120 мин перемешивания при 70–80° ПАИ осаждали ацетоном, спиртом, водой или их смесями.

Пленки ПАИ готовили из DMAA и имидизовали термически. Механические характеристики определяли на приборе УМИВ-3. ТГА проводили в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. Динамическое тепловое старение осуществляли в термокамере при нагревании со скоростью 5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Рентгеновское исследование выполняли на дифрактометре ДРОН-20. Излучение Cu K_α, фильтрованное Ni-фильтром. Съемку проводили на просвет. Пленки прогревали от 50 до 350° через 50° по 30 мин при каждой температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wrasidlo W., Augl J. U. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 1. P. 321.
2. Kwiatkowski G. T., Brode G. L., Kawakami J. H., Bedwin A. K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 3. P. 589.
3. Alvino W. M., Frost L. W. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 8. P. 2209.
4. Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
5. Федотова О. Я., Колесников Г. С., Горюхов В. И., Федина В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1886.
6. Носова Г. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 998.
7. Aharoni S. M., Hammond W. S., Szabota J. S., Masilamani D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 2579.
8. Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Денисов В. М., Нефедов П. П., Лазарева М. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 812. А. с. 920057 СССР // Б. И. 1982. № 14. С. 83.

9. Higashi F., Machizuki A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 3337.
10. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Эскин В. Е., Барановская И. А., Колычев А. И., Михайлова Н. В., Денисов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2337.
11. Шибаев Л. А., Дауэнгаузер С. А., Колычев А. И., Сазанов Ю. Н., Жукова Т. И. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 4. Р. 291.
12. Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1254.
13. Носова Г. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Любимова Н. В., Денисов В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8.

Институт высокомолекулярных
соединений АЧ СССР

Поступила в редакцию
17.III.1986

SYNTHESIS OF POLYAMIDOIMIDES BY DIRECT POLYCONDENSATION

Nosova G. I., Koton M. M., Laius L. A., Sazanov Yu. N.,
Mikhailova N. V., Lavrent'ev V. K., Lyubimova G. V.

S u m m a r y

Polyamidoimides have been synthesized from aminodicarboxylic acids, trimellitic chloride and various diamines by direct polycondensation in the presence of triphenyl phosphite and tertiary amine. The dependence of MM of polyamide acid on concentration of solutions, temperature of the process and amounts of catalytic composition was studied. The strain-strength and thermal properties of polyamidoimides were studied. For the 3:1 ratio of imide and amide groups thermal stability of polyamidoimides was shown to be increased. The anomalous behaviour of 1780 and 745 cm^{-1} imide bands and 800-900 and 1100 cm^{-1} bands under heating was explained by formation of the mesomorphic structure being registered with X-ray method.