

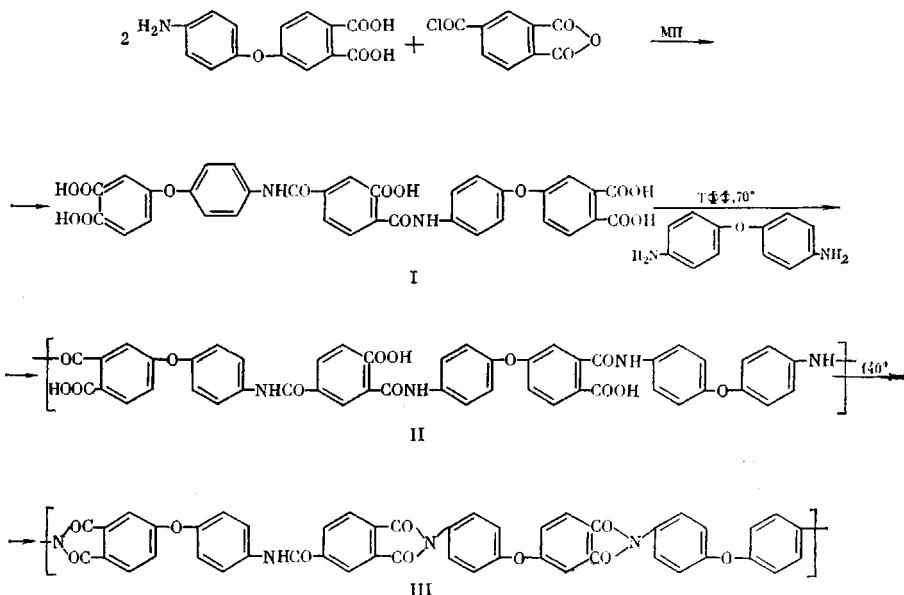
# ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОИМИДОВ ПРЯМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

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

На основе аминодикарбоновых кислот, хлорангидрида тримеллитовой кислоты и различных диаминов получены полиамидоимиды прямой поликонденсацией в присутствии трифенилфосфата и третичного амина без выделения промежуточной полиамидокислоты. Изучена зависимость характеристической вязкости полиамидоимида от температуры процесса и используемых количеств каталитической композиции. Показано, что при  $140^\circ$  в течение 1 ч достигается 90–100%-ная степень имидизации. Изучены деформационно-прочностные и термические свойства полиамидоимидов.

Ароматические полиамидоимиды (ПАИ) благодаря своему строению обладают высокой термостойкостью, растворимостью, хорошими физико-механическими свойствами. Наибольшее распространение получил способ синтеза ПАИ на основе диаминов и дихлорангидридов, содержащих имидные группы [1]. Свойства ПАИ зависят от соотношения амидных и имидных звеньев, порядка их чередования в макромолекуле, содержания «шарнирных» групп в цепи.

Ранее нами было показано, что использование для синтеза ПАИ ароматических аминодикарбоновых кислот позволяет повысить содержание имидных циклов в элементарном звене до соотношения имид:амид = 3 : 1, что привело к повышению термостойкости этих полимеров [2]. Если ПАИ на основе 4-аминофталевой кислоты после термической циклизации нерастворимы, то ПАИ на основе 3- и 4-аминофеноксифталевых кислот (АФФК), хлорангидрида тримеллитовой кислоты (ХАТК) и диаминов, содержащих феноксигруппы, растворялись при нагревании в ДМАА или N-метилпирролидоне (МП). Проведенное исследование показало, что такие ПАИ могут быть получены в одну стадию при использовании в качестве активирующего агента трифенилфосфита (ТФФ) по следующей схеме:



При двухстадийном способе синтеза полимеры на стадии полнамидо-кислоты (ПАК) II выделялись осаждением водой или спиртом. При одно-

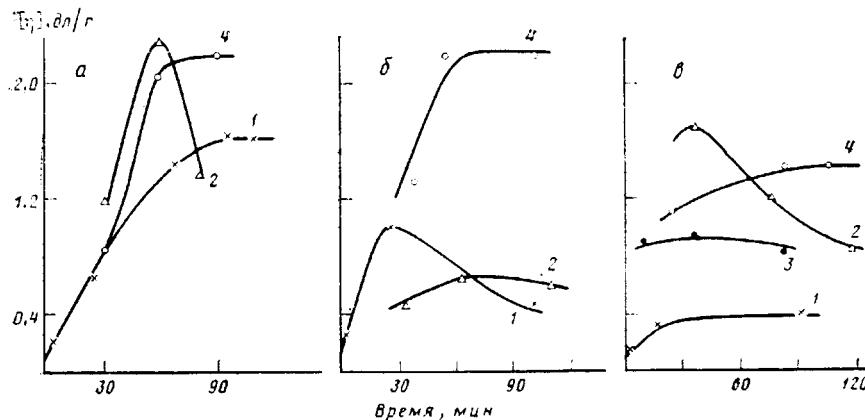


Рис. 1. Изменение в ходе реакции  $[\eta]$  полимера 4-АФФК – ХАТК – Д, измеренной в МП при  $20^\circ$ . Суммарная концентрация мономеров 13,5 (а), 14,3 (б), 14,5% (в);  $[ТFF]=0,95$  (а, б) и 0,76 экв. (в); ТФФ : пиридин = 1 : 2,56 (а), 1 : 0 (б) и 1 : 6,6 (в). Температура реакции 70 (1), 100 (2), 120 (3) и  $140^\circ$  (4)

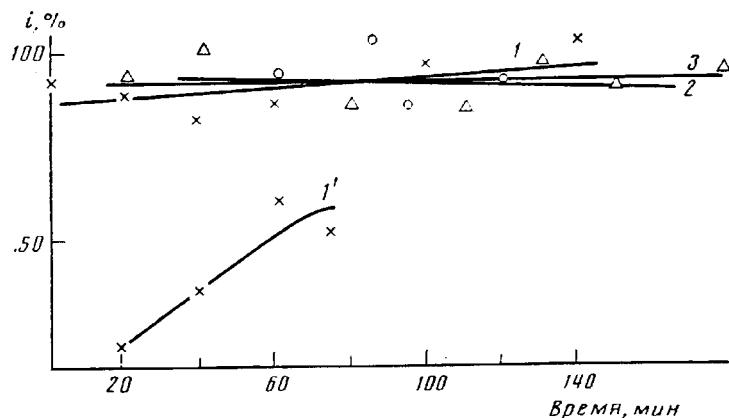


Рис. 2. Изменение в ходе реакции степени имидизации ПАИ 4-АФФК – ХАТК – Д по полосе  $1780 \text{ см}^{-1}$ . Температура реакции  $100^\circ$  (1') и  $140^\circ$  (1–3).  $[ТFF]=0,57$  (1, 1'), 0,76 (2), 0,95 экв. (3). Мольное соотношение ТФФ : пиридин = 1 : 3,3 (1, 1'); 1 : 0 (2, 3)

стадийном способе полученную при  $70$ – $80^\circ$  ПАК продолжали нагревать, поднимая температуру до  $100$  и  $140^\circ$ . Имидизация и степень поликонденсации зависят от количества используемого ТФФ, температурно-временного режима и от введения третичных оснований.

Кривые изменения характеристической вязкости в ходе реакции ПАИ на основе 4-АФФК – ХАТК – 4,4'-диаминодифенилового эфира (Д) показывают, что при  $100^\circ$  происходит интенсивное падение вязкости в 2 раза и активно протекает имидизация (рис. 1, 2). Характер этих кривых отражает основные процессы, протекающие при подъеме температуры: взаимодействие функциональных групп приводит к росту макромолекул полимера, имидизация и внутримолекулярный распад *o*-карбоксиамидных звеньев ведет к падению  $[\eta]$ . После накопления определенной концентрации концевых функциональных групп и при подъеме температуры происходит новый этап нарастания ММ. С увеличением степени имидизации роль деструктивных процессов снижается, и при  $140^\circ$  преобладает процесс увеличения ММ полимера.

При  $70^\circ$  наибольшее значение вязкости ПАК достигается при эквивалентном количестве ТФФ (2 моля ТФФ на 1 моль образующейся тетра-

### Свойства ПАИ

Аминодикарбоновая кислота — хлорангидрид тримеллитовой кислоты	Диамин	Одностадийный синтез				Двухстадийный синтез			
		Прочность, МН/м <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	температура начала деструкции, °С	температура размягч., °С	Прочность, МН/м <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	температура начала деструкции, °С	температура размягч., °С
4-АФФК-ХАТК	4,4'-Диаминодифениловый эфир	176	87	410	175	165	75	470	260
	Бис-(4-аминофениловый эфир) резорцина	155	106	410	175	152	136	450	235
3-АФФК-ХАТК	4,4'-Диаминодифениловый эфир	124	78	410	165	122	50	420	240
	3-Фенилендиамин	155	40	380	150	127	46	430	265
	Бис-(4-аминофениловый эфир) гидрохинона	110	60	400	130	130	110	380	243
	Бис-(4-аминофениловый эфир) резорцина	112	80	385	130	125	100	360	225

карбоновой кислоты I). Введение пиридина в реакцию приводит к получению более высокомолекулярной ПАК (рис. 1), но при 140° присутствие пиридина мало влияет на вязкость конечного ПАИ. При количестве ТФФ, близком к эквивалентному (0,95 экв.), для ПАИ 4-АФФК — ХАТК — Д в отсутствие пиридина при 100° достигается 60%-ная степень имидизации *i*, а при 140° через 20 мин *i*=90—100%. Снижение количества ТФФ приводит к уменьшению [η] ПАИ и при [ТФФ]=0,57 экв. высокомолекулярный полимер образуется только в присутствии пиридина. В этом случае при 100° достигается 60%-ная имидизация за 1 ч, а при 140° через 1 ч образуется 90—95% имидных циклов. Добавление ТФФ до 0,9 экв. после 1 ч перемешивания при 140° приводило к увеличению [η] ПАИ 4-АФФК — ХАТК — Д до 2,25 дL/g, и имидизация достигала своего предельного значения (95—100%). Введение LiCl или триэтиламина приводило к снижению [η] ПАИ. Как показали ЯМР-спектры, по мере протекания реакции поликонденсации и имидизации ТФФ превращается в дифенилfosфит, который также активирует указанные реакции.

Таким образом, одностадийный синтез ПАИ можно проводить, используя эквивалентное количество ТФФ, который вводится в реакционную зону сразу или постепенно, или используя ТФФ в количестве 0,6—0,7 экв. в присутствии пиридина.

Для ПАИ характерно возникновение мезоморфной структуры при термической имидизации. Структурные перестройки изучаемых полимеров в ИК-спектрах проявляются в области 1100 и 800—900 см<sup>-1</sup>. И, судя по соотношению полос оптических плотностей  $D_{1090}/D_{1100}$ , при имидизации в растворе эти изменения выражены более значительно, что свидетельствует о том, что при одностадийном способе получаются более упорядоченные полимеры.

На основе 3- и 4-АФФК, ХАТК и различных диаминов были получены ПАИ, которые хорошо растворялись в DMAA и МП. Пленки, приготовленные из полимеров, полученных одностадийным и двухстадийным способами, по механическим свойствам и термостабильности мало отличают-

ся, но для одностадийного способа характерны более низкие температуры размягчения (таблица).

Полученные результаты показывают, что прямой поликонденсацией под воздействием ТФФ можно получать ПАИ на основе аминодикарбоновых кислот, хлорангидрида тримеллитовой кислоты и различных диаминов одностадийным способом без выделения промежуточных амидотетракарбоновых кислот и полиамидокислоты.

Синтез аминокислот описан в работе [3]. Температуры плавления диаминов и ХАТК соответствовали литературным данным.

Синтез ПАИ проводили следующим образом. Аминокислоту растворяли в МП и при 0° добавляли ХАТК. Раствор перемешивали в токе аргона при 20° в течение 1.5 ч, затем при 20° прибавляли ТФФ и пиридин, если реакция проводилась при его участии, при 20 или 50° вводили диамин. Перемешивание продолжали по 1 ч при 70–80, 100° и 2 ч при 140–145°. При неэквивалентной загрузке ТФФ дополнительное его количество вводили за 60–10 мин до окончания реакции. Светло-зеленоватые растворы полимеров охлаждали и осаждали в виде волокон ацетоном, промывали водой и ацетоном, сушили в вакууме при 70°. Механические характеристики определяли на приборе УМИВ-3, ТГА проводили в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. ИК-спектры сняты на приборе UR-10. Для снятия ИК-спектров через определенные промежутки времени отбирали пробы, осаждали спиртом, сушили и готовили пленки из ДМАА. Регистрацию образовавшихся имидных циклов осуществляли по имидным полосам (1780, 1370, 745, 725 см<sup>-1</sup>). Оценку степени имидизации в исходных пленках проводили по формуле

$$i = \frac{(D_{\text{им}}/D_{1020})_{\text{сж}}}{(D_{\text{им}}/D_{1020})_{\text{макс ср}}},$$

принимая максимальную имидизацию при 300° за 100%. В пределах каждой серии находили среднее максимальное значение относительных интенсивностей имидных полос (внутренним стандартом взяли полосу 1020 см<sup>-1</sup>).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусинская В. А., Котон М. М., Багракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
2. Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Михайлова Н. В., Лаврентьев В. К., Любимова Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1871.
3. Носова Г. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Любимова Г. В., Денисов В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8. С. 1810.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12.XII.1986

УДК 541.64:547.313.1

## РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА МАКРОЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Злотников Л. М., Пономарева Е. Я., Коротков С. И.,  
Будтов В. П., Григорьев В. А.

Получение данных о влиянии различных факторов на ММ и ММР полиэтилена необходимо для прогнозирования свойств синтезируемых полимеров. Однако количественная информация о характеристиках ограничения роста макроцепи ПЭ и взаимосвязи этих характеристик с молекуллярно-массовыми параметрами ПЭ, синтезированного на высокоактивных титан-магниевых катализаторах (ТМК), явно недостаточна. Согласно кинетической модели Натта [1], для объяснения асимптотического изменения ММ во времени и ее зависимости от концентрации агентов переноса