

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. Г. И. Носова, М. М. Котон, В. К. Лаврентьев,
Д. Н. Асиновская, В. М. Денисов, Е. Ф. Галактионова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ АМИНОАРИЛФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

Оценена реакционная способность функциональных групп амино-арилфталевых кислот. Найдены условия синтеза высокомолекулярных полииамидокислот из изомерных аминофенокси- и аминобензоилфталевых кислот методом прямой поликонденсации. Полииимида имеют высокую термостабильность (начало потери массы 400–450°), и хорошие деформационно-прочностные свойства. Показано влияние изомерии группы NH_2 и шарнирного атома на структурную организацию полученных полииимидов.

Интерес к аминоарилфталевым кислотам вызван тем, что на их основе можно получать ПИ с иным сочетанием несимметричных циклических структур и шарнирных атомов, чем полученные известным способом из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Полимеры приобретают новую структурную организацию, в результате чего изменяются их свойства. Традиционные методы синтеза не позволяют получить высокомолекулярные полииамидокислоты (ПАК) из аминоарилфталевых кислот. Синтез ангидридов аминофталевых кислот сложен и в ходе их получения протекают реакции окисления и самоконденсации. Для поликонденсации аминоарилфталевых кислот необходимо применять способы активации амино- и карбоксильных групп непосредственно при синтезе полимеров. Нами впервые разработан метод прямой поликонденсации для синтеза высокомолекулярных ПАК из аминоарилфталевых кислот.

Из-за нерастворимости синтезированных мономеров в органических растворителях не удается определить р_{Ka} аминогрупп. Их реакционную способность оценивали по изменению константы скорости ацилирования хлорангидридом (ХАТК) и ангидридом тримеллитовой кислоты (АТК) (табл. 1). Константы ионизации, характеризующие реакционную способность карбоксильных групп, определяли из кривых титрования аминокислот в ДМФА раствором 0,1 н. едкого натра. Установлено, что в конденсированном состоянии аминоарилфталевые кислоты имеют цвиттер-ионную структуру [1].

Межмолекулярная ионизация может искажать результаты титрования. Но оценка степени ионизации в ДМФА по ИК-спектрам крайне затруднена из-за образования внутримолекулярных водородных связей. В связи с этим результаты титрования были подтверждены данными ПМР. При глубоком охлаждении обменные процессы замедляются и четко определяется кислотный протон. Кислотность тем выше, чем больше величина хим. сдвига.

В двуядерных аминокислотах взаимное влияние реакционных групп ослабевает. Введение электронодонорного кислородного мостика привело к увеличению реакционной способности аминогрупп аминофеноксифталевой кислоты (АФФК), которая изменяется в ряду: *ортоЛmetaЛпара* и

Таблица 1



Амино-кислота	Остаток аминокислоты	Константы скорости ацилирования ангидридами (25° , ДМФА), л/моль·с		Константы ионизации карбоксильных групп в ДМФА		Хим. сдвиг (ДМФА-д ₇), м. д.	
		ХАТК	АТК	pK _{a1}	pK _{a2}	при 25°	при -90°
ФК	C ₆ H ₄	—	—	5,75	11,15	—	—
4-АФК	4-C ₆ H ₃	4,04	0,007	6,00	12,25	8,24	13,75
4-АФФК	4-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₃	1,41	0,30	5,30	11,25	8,58	14,35
3-АФФК	3-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₃	0,35	0,043	5,60	11,50	8,54	14,40
2-АФФК	2-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₃	0,025	0,008	5,35	11,15	8,68	14,30
4-АБФК	4-C ₆ H ₄ CO ₂ H	0,003	0,0013	4,75	10,45	9,20	14,75
3-АБФК	3-C ₆ H ₄ CO ₂ H	0,33	0,028	5,25	10,20	9,20	14,85

способствует повышению кислотности карбоксильных групп по сравнению с 4-аминофталевой кислотой (АФК). Электроноакцепторный карбонильный мостик снижает реакционную способность NH₂ в *пара*-изомере, но повышает кислотность COOH *n*- и *m*-аминобензоилфталевой кислоты (АБФК) по сравнению с АФФК. Введение шарнирных атомов приводит к разрыву цепи сопряжения и допускает возможность вращения соседних жестких элементов макромолекулы. Дополнительную свободу вращения участкам макромолекулы придают *ортого*- и *мета*-присоединения в бензольных ядрах.

В качестве активирующих агентов прямой поликонденсации были исследованы хлористый тионил, трифенилfosфин-гексахлорэтан, дифенилсульфит, трифенилфосфит (ТФФ), дифенилфосфит (ДФФ) в комплексе с третичными аминами. ТФФ и ДФФ оказались наиболее универсальными для получения высокомолекулярных ПАК для большинства аминоарилфталевых кислот. По данным ИК-спектроскопии, ПМР, ЯМР ³¹P взаимодействие *ортого*-карбоксильных групп с арилфосфитами ведет к синтезу ангидрида. Из аминопроизводного и арилфосфитов частично образуются амидофосфиты, которые, реагируя с COOH, образуют амидокислоту. Синтез ПАК через стадию ангидрида преобладает. Этим исследованиям будет посвящено специальное сообщение.

В ходе реакции ТФФ гидролизуется до ДФФ, который уже значительно менее активен в сравнении с исходным ДФФ, так как связывается в комплекс с образующейся ПАК. Этот комплекс способствует проведению

Таблица 2

Условия синтеза ПАК

Амино-кислота	ПАК, мас.%	Раство-ритель	ТФФ, моль/моль мономера	T°/Время, мин	[η] (20°), дл/г
4-АФФК	15,10	МП	1,00	60/240	0,77
	14,57	ДМАА	0,78	60/60, 50/30, 40/30, 30/60	2,60
	12,14	ДМАА	0,78	60/120	1,70
	14,20	ДМСО	0,95	60/100	0,90
3-АФФК	11,8	ДММА	0,94	70/60	0,45
				80/60	0,77
				80/120	0,51
Олигоимид 3-АФФК	15,3	МП	0,98	70/30, 60/30	1,10
	16,2	ДМАА	0,57	70/10, 60/20, 50/30	1,51
3-АБФК	11,4	ДМАА	0,86	70/100, 60/40	1,10
	8,6	МП	0,81	70/120	1,24
	11,0	МП	0,98	70/60, 60/60	1,40
	12,7	МП	0,98	70/100, 30/30	1,80
4-АБФК	10,7	МП	1,00	70/100	0,89
	12,7	МП	1,00	70/100	0,76
	11,9	ДМАА	1,00	70/100	0,65
	15,8	ДМАА	0,95	70/30, 60/30, 55/30, 50/30	1,01
	27,0	ДМАА	0,78	70/20, 60/15, 55/15, 50/30	1,64

в определенных условиях низкотемпературной имидизации пленок, полученных из реакционных растворов.

Поликонденсация протекает через медленный этап образования олигомеров, а их взаимодействие сопровождается резким возрастанием вязкости и далее происходит ее падение (рис. 1). Такое протекание поликонденсации вызвано тем, что, как показали наши исследования, ДФФ значительно активнее ТФФ в реакциях конденсации при 60°. С накоплением свободного ДФФ наблюдается резкое повышение скорости реакции. Для 4-АФФК уменьшение вязкости ПАК незначительно при проведении реакции с постепенным снижением температуры от 60 до 30° (табл. 2). Фосфиты служат дегидратирующими агентами, поэтому роль гидролиза в побочных реакциях невелика. Деструкционный процесс вызван побочными взаимодействиями арилфосфитов с концевыми группами. Нарушение равновесного соотношения концевых групп и орто-карбоксиамидных звеньев вызывает диссоциацию последних. С увеличением температуры скорость распада по внутримолекулярному механизму растет, поэтому нежелательно проводить поликонденсацию при температурах >60°.

Для менее реакционных мономеров по сравнению с 4-АФФК при 60° время медленного этапа возрастает до 2–3 ч. В результате конкуренции основной реакции с побочными не удается получить достаточно высокомолекулярные полимеры. Условия синтеза были найдены с учетом того, что повышение температуры до 70° и увеличение концентрации аминокислоты активируют реакции фосфорилирования, но время пребывания полимера при этой температуре должно быть минимальным. Раствор должен иметь оптимальную концентрацию на втором этапе, чтобы не происходило остановки роста цепи из-за повышения вязкости среды. Оптимальная концентрация составляет 12–15% для 4-АФФК и 18–20% для 3-АФФК. Дополнительное прогревание порошка 3-АФФК при 150° в течение 1 ч приводит к получению растворимого олигоимида с концевыми карбоксильными и аминогруппами. При добавлении к раствору такого олигоимида ТФФ и пиридина практически отсутствует медленный олиго-

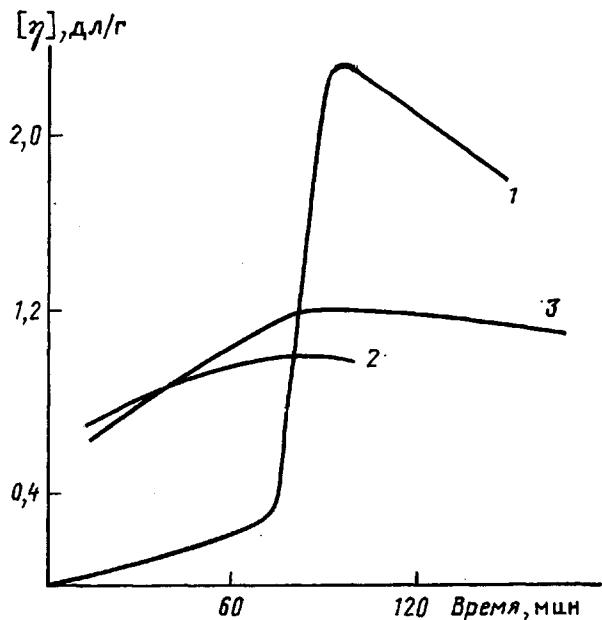


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости ПАК в ходе поликонденсации. $[4\text{-AFFK}]=13,6$ (1); $[\text{олигоимид-3-AFFK}]=18,3$ (2); $19,3\%$ (3). Мольное соотношение аминокислоты: ТФФ = 1 : 0,78 (1); 1 : 0,52 (2); 1 : 0,3 (3); пиридин : ТФФ = 2 : 1

мерный этап реакции (рис. 1). Этот способ синтеза позволяет получить наиболее высокомолекулярную ПАК из 3-АФФК.

Из 4-АБФК, обладающей самой слабореакционной аминогруппой, но имеющей повышенную кислотность групп COOH по сравнению с АФФК, наиболее высокомолекулярная ПАК получена при увеличении концентрации аминокислоты до 24–27%. Это позволило сократить время реакции при 70° до 10 мин, затем температуру снижали и раствор разбавляли до 16%. В то же время этот прием малоэффективен для 4-АФК, обладающей слабореакционными NH_2 - и COOH-группами. Вероятно, повышенная реакционная способность карбоксильных групп в 4-АБФК и большая гибкость макромолекул (благодаря наличию шарнирного атома) по сравнению с полифталамидокислотой являются причиной повышения молекулярной массы полимера. Синтез ПАК из 3-АБФК (реакционная способность аминогруппы выше, чем у 4-АБФК) в таких же условиях приводит к гелеобразованию. Реакцию следует вести при концентрациях $\leq 15\%$ с постепенным снижением температуры.

Рентгеноструктурный анализ показал, что ПИ на основе *мета*- и *ортого*-изомеров аморфны (рис. 2). В ПИ-4-АФФК после прогревания до 300° наблюдается слабый рефлекс $2\theta=8^\circ$ ($d=11 \text{ \AA}$) и четкие кристаллические рефлексы, свидетельствующие о межмолекулярной упорядоченности. ПИ-4-АБФК характеризуется четким рефлексом $2\theta=8^\circ$ и кристаллическими рефлексами на фоне аморфного гало, что указывает на неоднородность (двухфазность) структуры.

При синтезе ПИ-3-АФФК из олигоимида получается более высокомолекулярный полимер, чем при синтезе непосредственно из 3-АФФК. При значительной степени вытяжки такого полимера ($\lambda=5,5$) на рентгенограмме наблюдается меридиональный рефлекс, которому соответствует $d=10,7 \text{ \AA}$. Периоды идентичности ПИ на основе 4- и 3-АФФК близки к длине мономерного звена. Проекции конформаций, без учета вращения

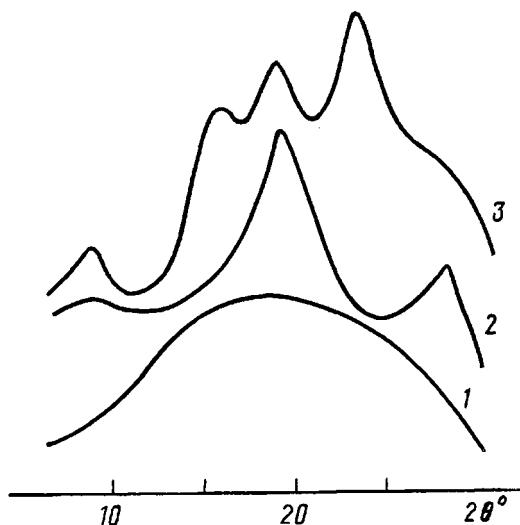


Рис. 2. Дифрактограммы полиимидных пленок 3-АБФК (1), 4-АБФК (2), 4-АФФК (3), прогретых при 300°

фрагментов вокруг связей шарнирного атома, нераазличимы. Различия между этими полимерами, очевидно, вызваны образованием конформаций разной степени свернутости, в результате чего полимеры различаются по степени упорядоченности, а это в свою очередь приводит к изменению свойств ПИ.

ПИ-4-АФФК характеризуется большей устойчивостью к щелочному гидролизу по сравнению с промышленной ПИ-пленкой ПМ. Пленка ПМ разрушается при кипячении в 10%-ном растворе NaOH через 5 мин,

Таблица 3

Свойства ПИ на основе аминоарилфталевых кислот

Амино-кислота	Условия приготовления пленки	Раство-ритель	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Темпера-тура размягчения, °C	Температура (°C) при потере массы, %		
						0	5	10
4-АФК	Осажденный спиртом порошок	—	—	—	—	450	560	580
4-АФФК	Из реакционного раствора	МП	149	57	390	400	500	530
	Осадитель ацетон	ДМАА	172	86	—	—	—	—
	Осадитель спирт	ДМФА	162	95	—	450	540	570
3-АФФК	Из реакционного раствора, $[\eta] = 0,90 \text{ дL/g}$	ДМАА	120	32	240	430	510	540
	Осадитель спирт, $[\eta] = 0,70$	ДМАА	150	8	225	440	520	550
	Осадитель спирт, $[\eta] = 1,50$	ДМАА	120	96	220	450	550	570
	Осадитель спирт, $[\eta] = 1,50$	ДМФА	143	15	295	460	560	580
3-АБФК	Осадитель спирт, $[\eta] = 1,50$	ДМАА	130	17	230	450	560	590
2-АФФК	Осажденный спиртом порошок	—	—	—	—	400	500	520

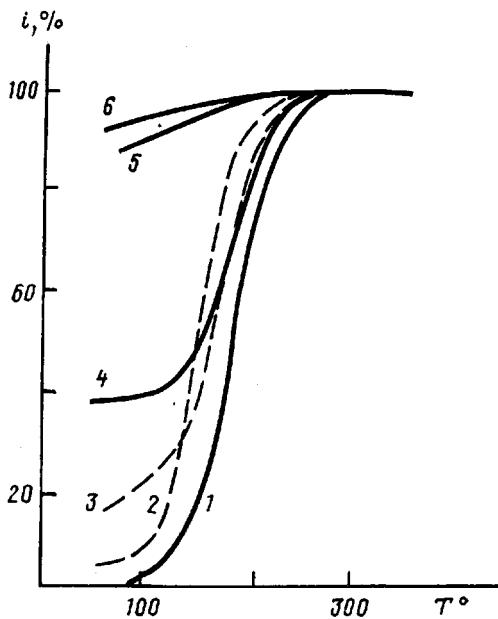


Рис. 3. Изменение степени имидизации при прогревании пленок ПАК-4-АФФК: 1 – из осажденного полимера; 5, 6 – из реакционного раствора; 6 – пленка выдержана в воде 10 мин после сушки при 80°. 2 – 3-АФФК, 3 – 4-АБФК, 4 – олигоЭМИД-3-АФФК. Режим прогревания: 100, 150, 200, 300, 350° по 30 мин

а ПИ-4-АФФК после 1 ч кипячения сохраняет внешний вид, прочность изменяется от 150 до 70 МПа и удлинение от 30 до 2%, масса пленки увеличивается на 2,5%. ПИ-3-АФФК в этих условиях менее устойчив – теряет 30% массы и на поверхности пленки появляются трещины.

ПИ-пленки, полученные из реакционных растворов, имеют повышенные значения температур размягчения и меньшие величины относительного удлинения (табл. 3), что, вероятно, связано с протеканием спивок в полимерной композиции при имидизации под действием арилфосфитов. Свойства пленок улучшаются, если их промыть водой и ацетоном после сушки при 70–80°, что позволяет полнее гидролизовать и удалить высококипящие эфиры фосфористой кислоты. Эти пленки после сушки при 80° имели степень имидизации 75–90% (рис. 3). Все синтезированные ПИ обладают высокой термостабильностью, при этом ПИ с СО-мостиком имеют индексы термостабильности выше, чем ПИ, полученные с использованием диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты [2].

Таблица 4

Изменение деформационно-прочностных свойств ПИ при динамическом тепловом старении

Полиимид	Предел прочности (МПа)/удлинение при разрыве (%) после прогревания при						
	300°	425°	450°	475°	500°	525°	570°
ПИ-4-АФФК	167/94	164/60	151/51	—	134/10	—	78/3
ПИ-3-АФФК	122/95	104/33	116/21	93/4	81/3	54/2	43/1

Более высокая степень упорядоченности ПИ-4-АФФК по сравнению с ПИ-3-АФФК приводит к большей его термостабильности. Результаты динамического теплового старения показывают, что полимер из *пара*-изомера лучше сохраняет свои свойства при высоких температурах (табл. 4).

Синтез аминокислот и ПАК описан в работах [3, 4]. ТГА проводили в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Имидизацию оценивали по полосам поглощения 1780 и 745 см⁻¹. Дифрактограммы получали на приборе ДРОН-2. Излучение CuK_α, фильтрованное Ni-фильтром. Съемку производили на просвет. Пленки прогревали от 50 до 350° через 50° по 30 мин при каждой температуре. Спектры ПМР записывали на приборе «Jeol C60HL» (60 МГц) для 10%-ных растворов аминокислот в дейтерированном ДМФА относительно сателлита ¹³C сигнала растворителя (4 м. д.). Динамическое тепловое старение осуществляли в термокамере при нагревании со скоростью 5 град/мин. Деформационно-прочностные свойства определяли при 25° на приборе УМИВ-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова Т. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Носова Г. И., Котон М. М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 11.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
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.
4. Носова Г. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 998.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
04.02.91

G. I. Nosova, M. M. Koton, V. K. Lavrent'ev,
D. N. Asinovskaya, V. M. Denisov,
Ye. F. Galaktionova

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMIDES ON THE BASE OF AMINOARYLPHTHALIC ACIDS

S u m m a r y

Reactivity of functional groups of aminoarylphthalic acids has been evaluated. Conditions of synthesis of high-molecular polyamide acids from isomeric aminophenoxy- and aminobenzoylphthalic acids by direct polycondensation are found. Polyimides have the high thermal resistance (mass loss begins at 400–450°) and good strain-strength properties. Influence of isomerism of the NH₂ group and of the hinge atom on the structural organization of obtained polyimides is shown.