

УДК 541.64:542.954

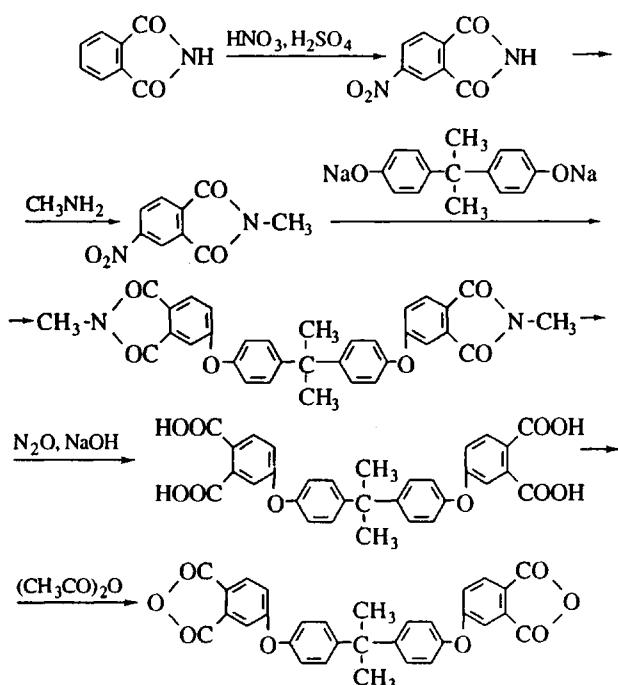
РАСТВОРИМЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИЭФИРИМИДЫ

© 1993 г. Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, И. Д. Шалабаева, А. И. Никитина,
В. А. Матвеев, Ю. А. ФедотовИнститут химических наук им. А.Б. Бектурова Академии наук Казахстана
480100 Алма-Ата, ул. Красина, 106

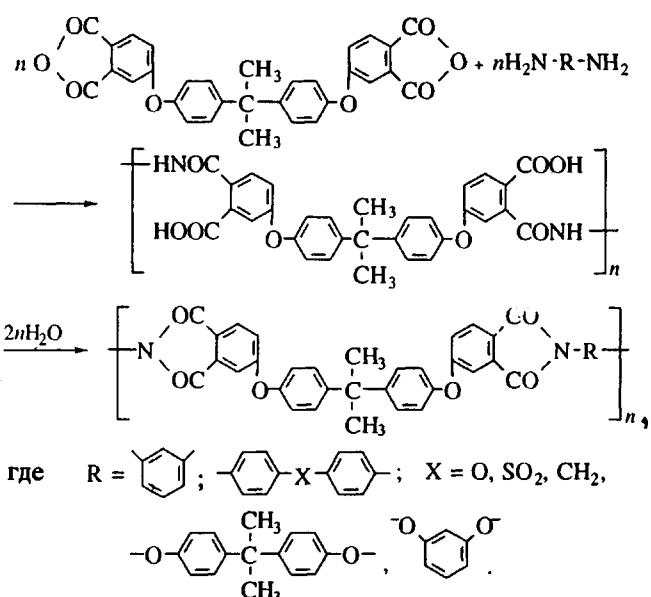
Поступила в редакцию 12.05.92 г.

Для синтеза термопластичных полиэфиримидов на основе диангидрида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана и ароматических диаминов испытаны различные методы: двустадийные – с получением полиамидокислоты межфазной поликонденсацией или в растворе и последующей термической твердофазной имидизацией; одностадийные – в высококипящих органических растворителях. Плавкие образцы полимеров с хорошими реологическими свойствами получены в растворе в смеси N-метилпирролидона с толуолом при ограничении ММ полимеров добавкой избытка (3 - 5 мол. %) диангидридного компонента.

Растворимые термопластичные полиэфиримиды (ПЭИ) с пониженной горючностью и малым дымоуделением при воздействии открытого пламени привлекают большое внимание исследователей в качестве термопластов нового поколения [1 - 3]. В настоящей сообщении описаны синтез и свойства ПЭИ на основе диангидрида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (диангидрида А), полученного по схеме



Синтезированный диангидрид А использовали в реакции поликонденсации с различными ароматическими диаминами



В соответствии с двустадийной схемой поликонденсации синтез полиамидов проводят с выделением преполимера – полиамидокислоты (ПАК), которую затем циклизируют при нагревании до 300°C. Поскольку основным методом переработки плавких полиэфиримидов является литье, целесообразно в процессе синтеза выделить порошкообразную полиамидокислоту и затем совместить стадии циклизации и гранулирования. Исходя из этого, наиболее перспективным методом синтеза представляется межфазная поликонденсация исходных мономеров, в результате которой полимер образуется сразу в виде порошка. Этот метод хорошо отработан для поликонденсации ароматических дихлорангидридов с диаминами [4], однако об использовании в этих условиях диангидридов известно существенно меньше [5].

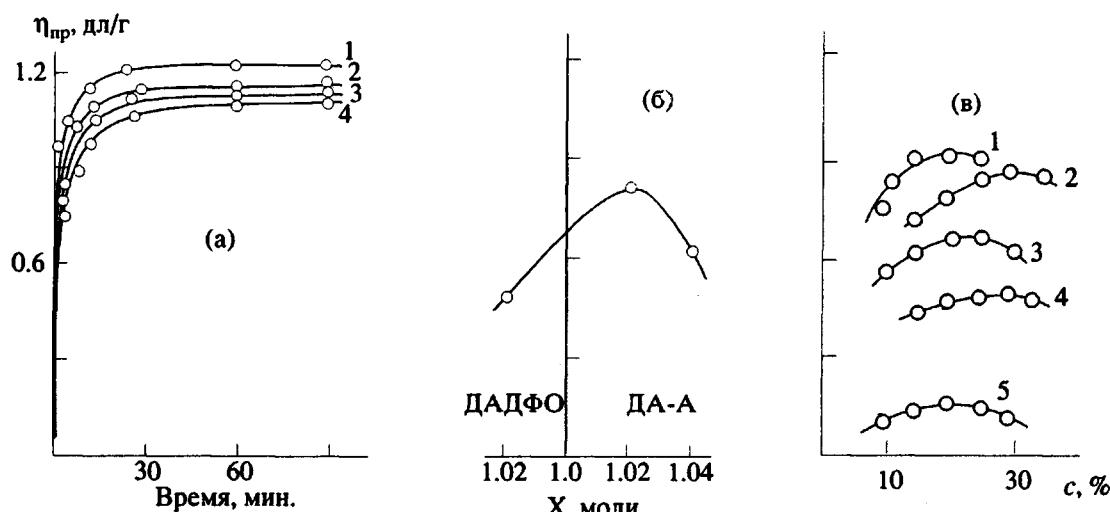


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПАК на основе дигидрида А (ДА-А) и ДАДФО от времени в различных растворителях (а); от соотношения исходных мономеров (б) и от концентрации исходных мономеров (в). а: 1 - МП, 2 - ДМСО, 3 - ДМАА, 4 - ДМФА; в: 1 - ДАДФО, 2 - диамин Р, 3 - м-ФДА, 4 - ДАДФМ, 5 - диамин S.

Мы проводили реакцию между диангидридом А и *m*-фенилендиамином на границе раздела фаз вода–хлористый метилен или вода–тетрагидрофуран при комнатной температуре и скорости перемешивания 6000 об/мин при эквимолярном соотношении мономеров и одинаковой их концентрации в разных фазах (0.25 моль/л) как в присутствии катализаторов (α -пиколин, лутидин) и высыпающих агентов (NaHCO_3 , NaCl), так и без них. Данные о вязкости полученных ПАК представлены в табл. 1, из которой видно, что во всех опытах получены олигомерные продукты, приведенная вязкость которых колеблется от 0.1 до 0.4 дL/g.

При поликонденсации в растворе была достигнута значительно большая вязкость. При этом синтез ПАК проводили в различных амидных растворителях, варьировали также продолжительность синтеза, концентрацию и соотношение исходных мономеров. Исследовали влияние указанных факторов (рис. 1) на ММ полимера, которую оценивали по величине приведенной вязкос-

ти ПАК (0.5% N-метилпирролидон, 25°C). Найдено, что ПАК с наибольшим значением вязкости образуется в N-метилпирролидоне (МП) при добавлении небольшого избытка (0.02 моля) диангидрида к раствору диамина при комнатной температуре, концентрации мономеров 20 - 25% и продолжительности синтеза 0.5 - 1.0 ч. В табл. 2 приведены значения вязкости ПАК, полученной в оптимальных условиях с различными диаминами. Из растворов ПАК отлиты прочные эластичные пленки (прочность на разрыв 10 МПа, удлинение 15%). По термомеханическим кривым определены температуры начала их размягчения, колеблющиеся для разных образцов от 90 до 130°C.

Для получения полиэфиримida пленку ПАК подвергали термической обработке в вакууме при постепенном подъеме температуры до 300°C. В ИК-спектре термообработанной пленки исчезают полосы поглощения, характерные для карбоксильных и амидных групп, и появляются интенсивные полосы поглощения имидного цикла (1780, 1720, 1380 и 725 cm^{-1}). Полученные ПЭИ не плавятся и не растворяются в органических растворителях, что можно объяснить межцепной имидацией или другими процессами сшивания, которые возможны при высокотемпературной обработке ПАК в твердой фазе.

Чтобы предотвратить эти нежелательные процессы, поликонденсацию проводили в более мягких условиях. Для этого использовали одностадийный высокотемпературный метод синтеза в растворе. Поликонденсация в *m*-крезоле протекала в присутствии пиридина в качестве катализатора [6]. Реакцию осуществляли при постепенном подъеме температуры до 180°C и выдерживали при температуре в течение 5 - 6 ч. Полученный вязкий раствор полимера разбавляли и

Таблица 1. Условия синтеза и вязкость ПАК на основе дигидрида А и *m*-фенилендиамина, полученных методом межфазной поликонденсации

Растворитель	Катализатор ($c = 2$ моль/л)	Высыпающий агент ($c = 0.5 - 1$ моль/л)	η_{sp} , дл/г
Хлористый метилен	–	–	0.10
Тетрагидро- фуран	–	–	0.26
	Лутидин α -Пиколин	NaHCO_3 NaCl	0.40 0.26

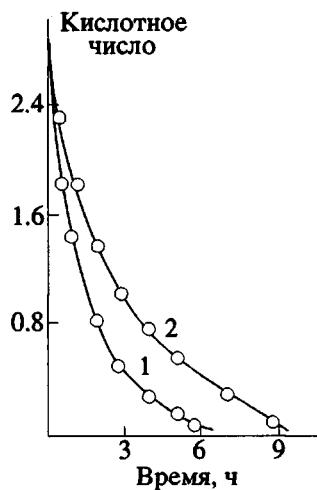


Рис. 2. Изменение кислотного числа в процессе имидизации ПАК на основе диангидрида А с диамином Р (1) и ДАДФО (2) в смеси МП-толуол при 170°С.

отливали пленки. ИК-спектры этих пленок совпадают с ИК-спектрами образцов, полученных термической циклизацией ПАК, и свидетельствуют об образовании ПЭИ. В табл. 2 представлены вязкостные, физико-механические и термические характеристики полученных ПЭИ. Полимеры растворимы в амидных и хлорсодержащих органических растворителях (хлороформ, дихлорэтан, хлористый метилен). Судя по термо-механическим кривым, они размягчаются (в зависимости от природы диамина) при 180 - 220°С, переходя в высокоэластическое состояние. При

дальнейшем нагревании до 300 - 350°С полимеры постепенно смигаются без перехода в вязкотекучее состояние.

Наряду с *m*-крезолом в качестве реакционной среды для синтеза ПЭИ использовали смесь МП с толуолом (1 : 1). Образующуюся на первой стадии ПАК, не выделяя из реакционного раствора, подвергали циклизации, нагревая раствор при 170° с одновременной азеотропной отгонкой циклизационной воды с толуолом. По убыли карбоксильных групп в образцах полимера, взятых по ходу синтеза (рис. 2), определяли степень завершенности реакции. На основании полученных данных найдено, что степень циклизации ПЭИ достигает практически 100% в течение 6 - 9 ч (для разных диаминов), что подтверждается ИК- и ПМР-спектрами. Приведенная вязкость полученных полимеров несколько ниже, чем при синтезе в крезоле и колеблется в пределах 0.5 - 1.0 дL/g, температура размягчения 170 - 200°С.

Несмотря на относительно низкую температуру размягчения, все полученные полимеры, судя по кривым ДТА, не имеют области плавления, соответствующей вязкотекучему состоянию, даже при достаточно высоких температурах (до 350°С). Это исключает возможность их переработки как термопластов.

Для улучшения термопластичности мы выбрали метод ограничения роста макромолекулы при одностадийном синтезе в смеси МП - толуол. Это достигалось за счет уменьшения соотношения диамин : диангидрид. При использовании в опытах диангидрида А и диамина Р с избытком диангидрида в 3 и 5 мол. % полимеры имели

Таблица 2. Свойства полимеров на основе диангидрида А и различных диаминов

Диамин*	Полиамидокислота		Полиэфиримид			
	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g	$T_{\text{размягч}}$, °C	растворитель	$\eta_{\text{пр}}$, дL/g	$T_{\text{размягч}}$, °C	$T_{\text{н.р.}}$, °C
ДАДФО	1.10	130	<i>m</i> -Крезол	1.64	210	-
			МП + толуол	1.00	190	430
ДАДФМ	0.86	100	<i>m</i> -Крезол	1.25	190	-
			МП + толуол	0.80	180	420
<i>m</i> -ФДА	0.70	90	<i>m</i> -Крезол	0.90	220	420
			МП + толуол	0.56	200	420
Диамин Р	0.95	110	<i>m</i> -Крезол	1.17	180	-
			МП + толуол	0.80	170	440
Диамин S	0.50	120	<i>m</i> -Крезол	0.60	200	-
			МП + толуол	0.30	-	430
Диамин А	1.10	100				

* ДАДФО - 4,4'-диаминодифенилоксид; ДАДФМ - 4,4'-диаминодифенилметан; *m*-ФДА - *m*-фенилендиамин; диамин Р - 1,3-бис-(4-диаминооксифенилен)бензол; диамин S - диаминодифенилсульфон; диамин А - 2,2-бис-[4-(4-диаминофенокси)фенил]пропан.

** Определена методом пенетрации.

приведенную вязкость 0.6 и 0.4 дL/g соответственно. Указанные образцы ПЭИ переходят в вязкотекучее состояние в интервале 280 - 320°.

Представленные на рис. 3 кривые течения показывают, что при 5%-ном молярном избытке диангидрида вязкость расплава на порядок меньше, чем при 3%-ном (2.8×10^3 и 2.0×10^4 Pa·s соответственно) и лучше сохраняется во времени. Аналогичные выводы следуют из сравнения других реологических характеристик, например индекса текучести расплава, который составляет (соответственно для тех же образцов) 6.5 при 260° и 6.8 при 340° (в g/10 мин). Рост вязкости, свидетельствующий о начале процессов сшивания в расплаве, при 320° начинается через 30 - 40 мин после образования расплава (рис. 3), что обеспечивает возможность переработки литьем.

На основе указанных выше образцов плавких ПЭИ, полученных в растворе в смеси МП-толуол, после отгонки последнего были отлиты пленки с прочностью на разрыв 1500 МПа и удлинением 15%. Они характеризуются пониженной горючестью и малой токсичностью дыма; кислородный индекс 45, коксовый остаток 65%. Указанные ПЭИ-пленки использовались как "сухое" пленочное связующее в безрастворной технологии получения стеклопластиков (минуя стадию изготовления препрегов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Фталимид (ч.) перекристаллизовывали из спирта, $T_{\text{пл}} = 238^\circ\text{C}$; 4,4'-дифенилолпропан (марка А), $T_{\text{пл}} = 157^\circ\text{C}$; гидроксид натрия, 50%-ный водный раствор (ос. ч.). Метиламин, 25%-ный водный раствор, удельный вес 0.914 g/cm³. Серная кислота концентрированная (ч.), удельный вес 1.83 g/cm³. Азотная кислота концентрированная (ч.), удельный вес 1.36 g/cm³. ДМСО и МП сушили над KOH и перегоняли под вакуумом. Их $T_{\text{пп}}$ соответствует справочным данным.

Синтез полупродуктов

4-Нитрофталимид синтезировали нитрованием фталимida по методике [7]. Продукт выделяли из реакционной смеси осаждением в смесь воды со льдом, отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции на SO₄²⁻-ион и сушили. Выход 66%. $T_{\text{пл}} = 202 - 203^\circ\text{C}$.

N-Метил-4-нитрофталимид получали следующим образом: 192 г (1 моль) 4-нитрофталимida смешивали при комнатной температуре со 150 мл (1.1 моля) водного 25%-ного раствора метиламина. К образовавшейся густой белой суспензии добавляли 400 мл уксусной кислоты, кипятили 1 ч

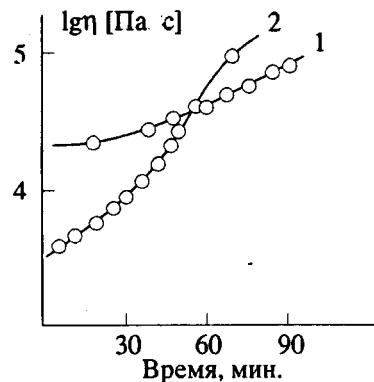


Рис. 3. Изменение во времени вязкости расплава полиэфиримида, полученного при молярном соотношении диамин P : диангидрид A = 1 : 1.03 (1) и 1 : 1.05 (2); T = 320°C.

при перемешивании с обратным холодильником. После охлаждения отфильтровывали продукт, промывали его водой и сушили. Выход целевого N-метил-4-нитрофталимида 89%, $T_{\text{пп}} = 179^\circ\text{C}$, что соответствует литературным данным [8].

Динатриевая соль 4,4'-дифенилолпропана

К горячей смеси 100 мл воды и 80 мл 50%-ного водного раствора NaOH (1.0 моля) добавляли 114 г (0.5 моля) бисфенола А. Смесь нагревали на воздухе при 170 - 180°C с непрерывным перемешиванием в течение 1.5 - 2 ч до прекращения убыли в массе. Сухую соль использовали немедленно.

Синтез мономера

Стадия I. 206 г (1.0 моль) N-метил-4-нитрофталимида и 350 мл сухого ДМСО нагревали до 50°C и добавляли при перемешивании 136 г (0.5 моля) сухой динатриевой соли 4,4'-дифенилолпропана. Реакционный раствор перемешивали при 75°C в течение 1 ч. Затем охлаждали, отфильтровывали продукт и промывали его сначала 3%-ным водным раствором NaOH, а затем водой, получая белоснежные кристаллы целевого N,N'-диметилимида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбокси phenокси)фенил]пропана. Выход его после сушки 65 - 75%. $T_{\text{пп}} = 147 - 149^\circ\text{C}$ соответствует литературным данным [9].

Стадия II. 273 г (0.5 моля) полученного N,N'-диметилэфироимида гидролизовали раствором 160 г (4.0 моля) NaOH в 750 мл воды при кипячении в течение 4 ч. Затем гидролизат фильтровали, разбавляли равным объемом воды и подкисляли серной кислотой до pH = 1. При этом продукт гидролиза – тетракарбоновую кислоту выделяли в виде масла, которое вместе с раствором нагревали при кипячении до полного затвердевания и превращения его в порошок. Выход

2.2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана количественный. $T_{\text{пл}} = 208 - 216^\circ\text{C}$ соответствует литературным данным [10]. Эквивалент нейтрализации: найдено 135.7; вычислено 139.1.

Стадия III. 278 г (0.5 моля) полученной тетракислоты, 204 г (2.0 моля) уксусного ангидрида и 750 мл уксусной кислоты нагревали 3 ч при кипячении. При охлаждении выпадали белые кристаллы, их отфильтровывали, промывали уксусной кислотой и гексаном. После дополнительной перекристаллизации из уксусной кислоты продукт промывали гексаном и сушили на воздухе, а затем в вакуумном шкафу до постоянной массы. Выход 90 - 93%. $T_{\text{пл}}$ диангидрида 2.2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана 187 - 190° соответствует литературным данным [2]. Эквивалент нейтрализации: найдено 129.7; вычислено 130.1.

Синтез полимеров

Навеску ароматического диамина растворяли в МП и добавляли при перемешивании расчетное количество диангидрида 2.2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана. Раствор перемешивали 2 ч, затем разбавляли равным объемом толуола и нагревали 6 ч при кипячении раствора, проводя азеотропную отгонку реакционной воды с толуолом до полного прекращения ее выделе-

ния. По окончании реакции отгоняли толуол, поднимая постепенно температуру до 170°. Готовый лаковый раствор осаждали в воду в виде порошка (через форсунку) или сформованной пленки и сушили при 60°.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Забельников Н.С., Матвелашивили Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1795.
2. Relles H.M. // Contemp. Top. Polym. Sci. 1982. V. 5. P. 261.
3. Матвеев В.А., Архипова И.А. // Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР. 1990. Вып. 73. С. 96.
4. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
5. Takekoshi T. Pat. 4.293.684 USA.
6. Жубанов Б.А., Бойко Г.И., Умерзакова М.Б., Зайнуллина А.Ш., Неталиева К.Д., Мухамедова Р.Ф., Кудайкулова С.К. // Вестн. АН КазССР. 1982. № 3. С. 38.
7. Синтезы органических препаратов. М., 1949. Т. 1. С. 604.
8. Williams F.J. Pat. 3.923.828 USA // РЖХим. 1977. 9Н165П.
9. Johnson D.S., Williams F.J. Pat. 4048190 USA // РЖХим. 1978. 7Н215П.
10. Johnson D.S. Pat. 4.054.600 USA // РЖХим. 1978. 12Н188П.

Soluble Thermoplastic Polyesterimides

B. A. Zhubanov, I. A. Arkhipova, I. D. Shalabaeva, A. I. Nikitina, V. A. Matveev,
and Yu. A. Fedotov

Bekturov Institute of Chemical Sciences, Kazakh Academy of Sciences, Ul. Krasina 106,
Alma-Ata 480100, Kazakhstan

Abstract – Different methods were tested to synthesize thermoplastic poly(esterimide)s on the basis of 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride and aromatic diamines. These were two-stage methods involving the preparation of polyamidoacid by interfacial polycondensation or in solution and subsequent thermal solid-phase imidization, and one-stage synthetic procedures conducted in high-boiling organic solvents. Fusible samples of the polymers with good rheological characteristics were obtained in a mixed solution of N-methylpyrrolidone and toluene, where MM of the polymers was regulated by adding a 3 - 5 mol % excess of the dianhydride component.