

УДК 678.675

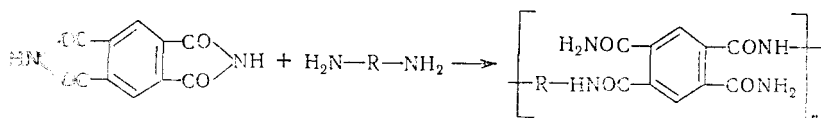
ХИМИЯ

Н. А. АРХИПОВА, Б. А. ЖУБАНОВ,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ, С. Б. САЙДЕНОВА,
Н. Н. БУКЕТОВА

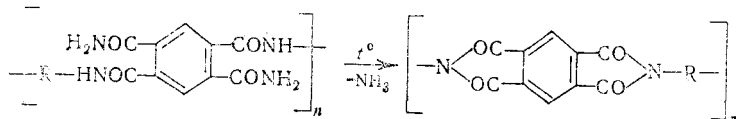
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИАМИНАМИ

Имиды органических кислот мало исследованы в качестве мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений. Шереметьева с сотрудниками впервые осуществила синтез полиамидов путем миграционной сополимеризации бисимидов янтарной и глутаровой кислот с алифатическими диаминами (^{1, 2}). Что касается незамещенных димидов ароматических тетракарбоновых кислот, то их пытались вовлечь в поликонденсацию без раскрытия имидного цикла путем взаимодействия с галогеналкилами и хлорангидридами ароматических кислот. Первый из этих путей привел лишь к низкомолекулярным олигомерам (³), в результате второй реакции были получены полимеры, относящиеся к классу ацилимидов (⁴).

В настоящей работе исследована миграционная сополимеризация димидов пиромеллитовой кислоты с диаминами и показано, что эта реакция приводит к образованию полиамидамидов линейного строения



При нагревании полиамидамидов происходит полициклизация с выделением аммиака и образованием полиимида



Первая реакция проводилась в суспензии при комнатной температуре путем взаимодействия твердого димидов пиромеллитовой кислоты с растворами алифатических или жирноароматических диаминов.

Взаимодействие пиромеллитимидов с гексаметилендиамином исследовалось в различных средах: этаноле, диметилформамиде, диоксане, водном этаноле (1:1), водном диметилформамиде (1:1) и в воде. Полученные значения приведенной вязкости (0,5% раствор в серной кислоте) составляли соответственно: 0,03; 0,04; 0,03; 0,91; 1,07 и 1,23. Таким образом, полимер образуется только при наличии воды в системе. Наиболее высокое значение вязкости и наилучший выход были получены в чистой воде. Поэтому все опыты проводили в дальнейшем в водной суспензии.

Были получены полиамидамиды с использованием следующих аминов: дека- и гексаметилендиамина, *n*- и *m*-ксилилендиамина и 1,4-диаминометиленисциклогексана. Выход полимера составлял 70—85%, характеристическая вязкость для разных диаминов колебалась от 0,3 до 1,0. Полученные полиамидамиды растворялись лишь в сильных кислотах — серной, азот-

Таблица 1

Константы скорости и кажущиеся энергии активации термоокислительной деструкции полиимидов, полученных различными путями

Полиимидный форполимер	Константы скорости термоокислительного разложения $k \cdot 10^3$, мин ⁻¹				E , ккал/моль
	при 440°	при 470°	при 540°	при 560°	
Полиамидокислота	1,20	1,70	4,00	7,00	17,3
Полиамидоамид	0,35	0,55	2,50	4,50	22,0

ной и треххлористой сурьме; их химическая структура доказана и.к. спектрами, в которых имелись сильные полосы амидов (1550 , 1650 см⁻¹ и широкая полоса в области 3200 — 3400 см⁻¹).

Нагревание порошков полиамидоамидов в интервале температур 150 — 220° приводит к выделению аммиака и замыканию имидного цикла. Этот процесс сопровождается исчезновением амидных полос в и.к. спектре и постепенным возрастанием интенсивности характеристических полос имидного цикла (1380 , 1720 и 1780 см⁻¹). На рис. 1а представлены кинетические кривые дезаминирования полиамидоамида, полученного из пиромеллитимида и декаметиленамина. За скорость реакции следили по выделению аммиака, который улавливали титрованным раствором кислоты.

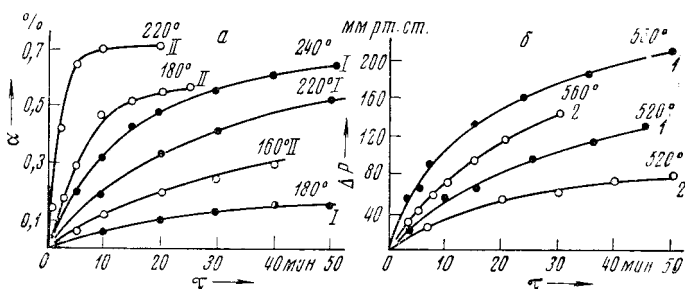


Рис. 1. Кинетические кривые полициклизации (а), Форполимеров (полидекапиромеллитамидокислоты (I) и полидекапиромеллитамидоамида (II)) и терморазложения (б) соответствующих им полиимидов (1 и 2)

Для сравнения (рис. 1а) приведены кинетические кривые полициклодегидратации полиамидокислоты, полученной обычным способом из пиромеллитового диангидрида и того же диамина в растворе диметилсульфоксида (5). Степень дегидратации определяли при этом по количеству выделившейся воды, которую определяли (в виде водорода) хроматографически (6). Из рис. 1 видно, что в случае полиамидоамида скорость имидизации выше, а температура ниже, чем для полиамидокислоты. Так, например, при 220° через 20 мин. после начала реакции, когда имидизация полиамидоамида практически заканчивается, степень превращения полиамидокислоты составляет лишь $\sim 15\%$.

Исходя из того, что полиамидоамид циклизуется быстрее и при более низкой температуре, чем полиамидокислота, можно ожидать, что полиимид, полученный из диимида, будет характеризоваться более совершенной структурой. Это должно определить и его более высокую термическую устойчивость, поскольку незаиклизованные амидные группы являются в полиимидах «слабыми» местами, с которых начинаются деструктивные процессы (7, 8). В связи с этим представлялось интересным провести сравнительное исследование кинетики термической и термоокислительной деструкции полидекаметиленипиромеллитимидов, полученных из различных

форполимеров — полиамидоамида и полиамидокислоты. Выбранные образцы форполимеров имели близкие значения характеристической вязкости: 0,34 — для поламидоамида (в серной кислоте) и 0,21 — для полиамидокислоты (в диметилформамиде). Имидизацию первого полимера проводили при 220—240°; второго — при 250—280°. Из рис. 1б, на котором представлены кинетические кривые термического разложения в вакууме, видно, что скорость деструкции существенно выше в случае полиимида, полученного из полиамидокислоты. Аналогичные данные были получены и в случае термоокислительной деструкции на воздухе (табл. 1).

Как видно из табл. 1, константы скоростей разложения, рассчитанные по уравнению первого порядка, в 1,5—3 раза ниже в случае полиимида, синтезированного через поламидоамид. Этот полимер характеризуется и большим значением кажущейся энергии активации термоокислительного распада.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
19 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, В. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 1821. ² Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, Высокомолек. соед., 4, 752 (1966). ³ S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Japan. Ind., 68, № 3, 574 (1965). ⁴ Яп. пат., 7954, 1969. ⁵ С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, ЖОХ, 34, 4086 (1964). ⁶ Т. Асахара и др., Kogē Kagaku dzasshi, 72, № 6, 1389 (1969). ⁷ В. В. Родэ, П. Н. Грибкова и др., Высокомолек. соед., A12, № 7, 1566 (1970). ⁸ А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Высокомолек. соед., A13, № 2, 425 (1971).