

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (4) XI

№ 12

УДК 678.01:53:678.675

О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИИМИДОВ

С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский,
А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина,
В. В. Коршак

Высокая теплостойкость ароматических полииimidов обусловлена жесткостью основной полимерной цепи и наличием симметрично расположенных полярных карбонильных групп, усиливающих межцепное взаимодействие. В ряду этих полимеров выделяются полииimidы на основе пиromеллитового диангидрида и диангидридов нафталинтетракарбоновых кислот. Их своеобразие заключается в том, что повторяющиеся звенья полимеров, содержащих остатки указанных кислот, построены из трехчетырех конденсированных циклов. По этому признаку они занимают промежуточное положение между обычными поликонденсационными системами типа ароматических полиэфиров и полиамидов и чисто лестничными полимерами. Благодаря такому строению эти полииimidы обладают высокими температурами размягчения, которые, в ряде случаев, недостижимы вследствие деструкции. Для того, чтобы размягчение происходило при более низких температурах (это позволило бы формовать монолитные изделия из расплава), в основную цепь полииимида вводят различные группы или атомы ($-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$), облегчающие вращение циклических группировок относительно ординарных связей. Естественно, что введение таких групп, увеличивая гибкость цепи, снижает температуру размягчения и способствует изменению других свойств.

Исходя из рассмотренных нами ранее принципов построения полимерных тел [1], сочетающих высокую теплостойкость с хорошей растворимостью, следует стремиться к синтезу макромолекул, содержащих жесткие элементы в основной цепи, и боковые полярные циклические группировки, один из элементов которых входит в эту цепь. Именно таким путем ранее [2] некоторыми из нас были получены растворимые полипиromеллитимиды анилинфталеина и имида анилинфталеина.

Рассмотрим подробно связи между природой боковых циклических группировок и теплостойкостью и растворимостью полииimidов, а также влияние различных групп между циклами и порядка чередования циклов на те же свойства полимеров.

Результаты и их обсуждение

Для исследования были выбраны или специально синтезированы некоторые новые ароматические полииimidы с простыми эфирными, карбонильными и сульфогруппами в основной цепи и фталидными, фталимидовыми, флуореновыми, циклогексильными и анtronовыми циклами в боковой цепи.

Все исследованные нами полимеры приведены в таблице. Заметим, что полимеры были получены методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в среде органического растворителя, кроме 5', 6', 14' и 15', которые были получены двухстадийным методом. В случае полимеров, склонных к кристаллизации (напри-

мер, полимеры 5 и 6 в таблице), такой способ приводит к кристаллизации уже в процессе синтеза, и образующийся полимер выпадает в осадок в ходе реакции. Для получения аморфизованных полимеров того же строения синтез осуществляли двухстадийной поликлизацией при сравнительно невысоких температурах циклизации.

Для сравнения полиимидов друг с другом и для выявления влияния различных факторов на свойства проводили измерения плотности, кристалличности, областей работоспособности, термомеханических свойств, термостойкости, а также изучали растворимость в большом наборе органических растворителей. Полученные данные представлены в таблице.

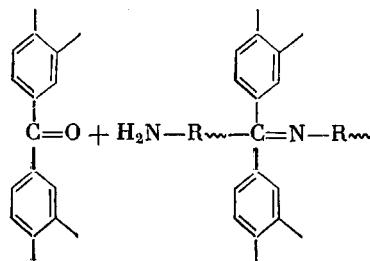
Сравнение свойств ароматических полипиромеллитимидов и полиимидов других тетракарбоновых кислот. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что среди большого числа полиимидов различного химического строения по своим свойствам выделяются полиимиды, содержащие пиромеллитдиимиидные группировки. Эти полимеры (1—6) имеют очень высокие температуры размягчения, превышающие часто температуры начала их разложения. Уменьшение жесткости полиимидных макромолекул, достигаемое заменой остатков пиромеллитовой кислоты дифенильной, дифенилоксидной, бензофеноновой и другими подобными группировками, приводит к значительному понижению их теплостойкости и улучшению растворимости, что, очевидно, нельзя объяснить только наличием в последних фенил-фенильной, простой эфирной и карбонильной связей. Действительно, сравнение соответствующих пар полизэфиров и полиимидов терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот [3—8] показывает, что по температурам размягчения и растворимости такие полимеры мало чем отличаются друг от друга. Показательно также, что полиимиды пиромеллитового диангидрида и 1,4-бис-(4-аминофенокси)бензола и 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,3',4,4'-тетракарбоксилифенилоксида (полимеры 6 и 14), содержащие в элементарном звене одинаковое число бензольных ядер, простых эфирных и имидных группировок, по теплостойкости резко отличаются друг от друга: первый практически не размягчается, тогда как второй имеет температуру размягчения 315° и перерабатывается в монолитные изделия методами горячего прессования или литья под давлением [9]. Таким образом, в ряду полиимидов кроме суммарного количества тех или иных группировок и их чередования большое значение для свойств полимеров приобретает степень конденсированности циклических группировок (например, переход от пиромеллитовой структуры к дифенильной сопровождается уменьшением числа звеньев в лестнице с трех до двух) *.

Растворимость. Особенно наглядно уменьшение жесткости цепи проявляется при переходе от полипиромеллитимида анилинфлуорена (полимер 2) к полиимиду анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксилифенила (полимер 8): первый не плавится и практически нерастворим, второй размягчается при 425° и растворяется в симм-тетрахлорэтане, нитробензоле, трикрезоле. Увеличение содержания в элементарном звене полиимида ароматических ядер (ср. полимеры 1 и 7) приводит к тому, что полиимиды на основе тетракарбоксилифенила теряют растворимость в таких сильно полярных растворителях, как ДМФА, ДМАЦ, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, сульфолан, но растворимы в симм-тетрахлорэтане. Введение в основную цепь полиимидов на основе анилинфталеина, анилинфлуорена простых эфирных связей придает им растворимость даже в хлорформе и возвращает им растворимость в растворителях амидного типа.

Замена простой эфирной связи в полиимидах на карбонильную сопровождается заметным ухудшением растворимости (ср. например, полиимиды 9 и 16). Важно отметить, что при синтезе полиимидов на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофеноントетракарбоновой кислоты образующиеся по-

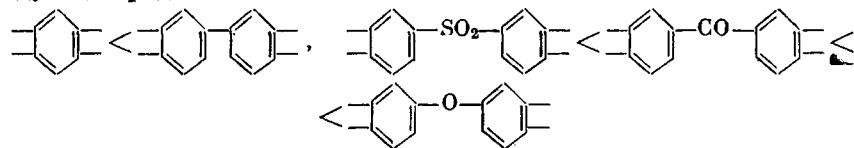
* Этот вывод, конечно, имеет смысл только при сопоставлении полиимидов с системами из трех и более конденсированных димидных звеньев (на основе пиромеллитовой, нафталинтетракарбоновых, перилентетракарбоновой кислот) и полиимидов, содержащих только два конденсированных (фталимидных) цикла.

лимеры независимо от способа получения нерастворимы в органических растворителях, что обусловлено реакцией спивания макромолекул в результате взаимодействия карбонильных групп бензофеноновых остатков с первичными аминогруппами:



Растворимость в органических растворителях такие полимеры приобретают только после разрушения «шиффового основания», наблюдаемого при осаждении полимера из концентрированной серной кислоты. Такая обработка, однако, приводит к некоторой деструкции полимера [10] ($\eta \ln 0,5\%$ -ного раствора в H_2SO_4 полиимида 16 в результате его переосаждения из концентрированной серной кислоты уменьшается с 0,73 до 0,60 дл/г.).

Введение в основную цепь молекулы полиимида SO_2 -групп (полимер 19) существенно сужает круг растворителей для таких полимеров, причем важным является то, что полиимиды на основе дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты нерастворимы в нитробензоле, который применяется для синтеза полиимидов одностадийной высокотемпературной поликликацией. Таким образом, по степени улучшения растворимости различные группировки, входящие в основную цепь полиимидов, можно расположить в следующий ряд:



Сопоставление данных о растворимости полиимидов, содержащих различные боковые циклические группировки, показывает, что наибольший вклад в растворимость полимеров в различных растворителях вносит боковая несимметрично построенная фталидная группировка. Несколько уже круг растворителей полиимидов имида анилинфталеина. Эти полимеры, растворяясь в растворителях амидного типа, диметилсульфоксиде, трикрезоле, нерастворимы в хлорированных растворителях и нитробензоле, что обусловлено наличием в таких полимерах межмолекулярных водородных связей за счет $>\text{NH}$ -групп лактамной группировки. Промежуточное положение по растворимости занимают полиимиды анилинантрона. Так, полипиромеллитимид анилинантрона (полимер 3) нерастворим в обычных органических растворителях; при переходе же к другим полиимидам появляется растворимость в таких растворителях, как хлороформ, симм-тетрахлорэтан, нитробензол (см. полимер 13). Нерастворимость полиимида на основе пиромеллитового ангидрида и анилинантрона, вероятно, обусловлена его кристаллической структурой.

Ранее [11] уже указывалось, что полипиромеллитимиды анилинфлуорена при достаточно высоком молекулярном весе растворяются, да и то очень плохо, только в концентрированной серной кислоте. Такое существенное различие в растворимости этого полимера и полипиромеллитимида анилинфталеина обусловлено, как уже отмечалось ранее [1], полярностью несимметричной фталидной группировки. Это различие, столь яркое при растворении наиболее жесткоценных полиимидов — полипиромеллитимидов, нивелируется, когда речь идет о полимерах, состоящих из более гиб-

Свойства ароматических полиимидов различного химического строения*

Номер, № Полимера	Элементарное звено полимера	η_{inh} при 25° 0,5%-ного раствора, dL/g	Плотность ρ , g/cm^3	Т.р по термо- механиче- ским испы- таниям, °C	Т.нагрева при обра- ботке в вакууме, °C	Т.нагрева и подде- густации в вакууме, °C	Растворимость						Структура
							ДМФА	ДМАП	хло- роформ	ТХЭ	нитро- бензол	три- крезол	
1		2,15 (ДМФА)	1,376 1,326	> T_{xp}	490	480	р	р	нр	нр	р	р	Аморфный
2		0,65 (H_2SO_4)	1,278	То же	515	520	нр	нр	нр	нр	нр	нр	То же
3		0,41 (H_2SO_4)	—	» »	—	440	нр	нр	нр	нр	нр	нр	Кристаллический со средней степенью упорядоченности
4		0,35 (ТХЭ)	—	» »	—	340	нр	нр	нр	р	нр	нр	—
5		—	1,430	» »	525	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	Кристаллический со средней степенью упорядоченности
5'	То же	—	—	» »	—	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	Кристаллический малоупорядоченный

Продолжение

№ данных	Элементарное звено полимера	η_{sp}^{25} при 25° 0,5%-ного раствора, для г	Плотность d , $\text{г}/\text{см}^3$	Т. р. по термо- механиче- ским изи- зм., °С	Т. по обла- сти работо- способности, °С	Т. начала потери ве- са, °С	Растворимость						Структура
							ДМФА	ДМАЦ	Хло- роформ	TXЭ	нитро- бензол	три- крезол	
6		—	1,414	> TXЭ	480	—	ир	ир	ир	ир	ир	ир	Кристаллический со средней степенью упорядоченности
6	То же	—	—	То же	—	—	ир	ир	ир	ир	ир	ир	Кристаллический малоупорядоченный
7		0,52 (TXЭ)	1,325	415	—	—	наб	ир	ир	р	р	р	Аморфный
8		0,75 (TXЭ)	1,260	425	430	—	наб	ир	наб.	р	р	р	То же
9		1,66 (ДМФА)	1,346	360	375	450	р	р	р	р	р	р	»
10		1,20 (ДМФА)	1,280	385	405	470	р	р	р	р	р	р	»

Продолжение

№ помещ., полимера	Элементарное звено полимера	η_{inh} при 25° 0,5%-ного раствора, dl/g	Плотность d , г/см ³	Т. п. по термо- механиче- ским кри- зисам, °С	Т. п. обра- зования сплошности, °С	Т. плавки и разжиже- ния, °С	Растворимость						Структура
							ДМФА	ДМАц	Хло- роформ	ТХЭ	нитро- бензол	три- крезол	
11		0,62 (ДМФА)	—	385	—	—	р	р	нр	нр	нр	р	Аморфный
12		0,33 (ДМФА)	—	285	—	320	р	р	наб	р	р	р	То же
13		1,35 (ТХЭ)	1,318	—	385	—	нр	нр	р	р	р	р	»
14		0,98 (H ₂ SO ₄)	1,406	—	315	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	Кристаллический
14'	То же	0,98 (H ₂ SO ₄)	1,386	—	280	—	нр	нр	нр	нр	нр	нр	Слабокристалли- ческий
15'		0,58 (H ₂ SO ₄)	1,375	390	425	—	нр	нр	пр	нр	нр	нр	Кристаллический малоупорядоченный
15	То же	—	1,375	—	260	—	нр	пр	нр	нр	нр	нр	Аморфный

Продолжение

№	Химическое состав	Элементарное звено полимера	η_{inh} , $d\text{-нм}$	$\eta_{inh} \cdot 10^3$, $d\text{-нм}$	Изотерм диффузии T_d , но темпо- разогрева, $^{\circ}\text{C}$	Изотерм диффузии T_g , но темпо- разогрева, $^{\circ}\text{C}$	Изотерм диффузии T_f , но темпо- разогрева, $^{\circ}\text{C}$	Расторимость				Структура	
								ДМФА	ДМАЦ	Хлор- бороид	ТХЭ		
16			0,73 (H ₂ SO ₄)	—	360	470	p	p	наб	p	нр	р	Аморфный
17			0,66 (ДМАЦ)	—	380	—	—	нр	п	нр	нр	То же	
18			0,71 (H ₂ SO ₄)	—	—	—	470	нр	нр	нр	нр	»	
19			1,00 (ДМФА)	—	440	—	450	p	нр	—	нр	»	

О б о з н а ч е н и я . ДМФА — диметилформамид; ТХЭ — силик-тетрахлорэтан; ДМАЦ — димепипицетамид; Тр — температура размягчения; р — растворима в разогреве; наб — набухает; > Тр — выше температуры химического разлада.

ких макромолекул (например, полиииды дифенил- и дифенилоксидтетракарбоновых кислот).

Интересно отметить, что наличие во фталидном и анtronовом циклах полярных карбонильных групп приводит к лучшей растворимости и политефталамидов, содержащих указанные группировки, по сравнению с политефталамидом анилинфлуорена: первые два полимера хорошо растворимы в циклогексаноне, тогда как третий в этом растворителе нерастворим. Введение неплоского циклогексильного радикала в боковую цепь полииидов также приводит к получению растворимых полимеров (полимеры 4 и 12), однако не исключено, что полимер 4 более высокого молекулярного веса может уже не растворяться в симм-тетрахлорэтане (см. выше).

При изучении растворимости полииида анилинфталеина и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида был обнаружен антагонистический эффект растворителей*, который ранее наблюдался для полиарилатов фенолфталеина [12].

В качестве таких «антагонистов» выступают, с одной стороны, ДМФА, DMAЦ, диметилсульфоксид и N-метилпирролидон, а с другой — хлороформ и симм-тетрахлорэтан. Рассмотренный эффект не наблюдается в смесях нитробензол — хлороформ, сульфолан — хлороформ и нитробензол — диметилформамид.

Термостойкость. Хорошо известно, что основным свойством полииидов, обусловившим повышенный интерес к синтезу и промышленному производству таких полимеров, является их высокая термостойкость. Поэтому представляло интерес сопоставить термостойкость полипиромеллитимидов и полииидов с фталимидными циклами, содержащих различные группировки в основной цепи и в составе боковых циклов. В качестве критерия оценки термостойкости была выбрана температура начала потери веса полимера на воздухе, определяемая методом термогравиметрического анализа на приборе «Дериватограф» при скорости повышения температуры $4,5^{\circ}/\text{мин}$.

Как видно из данных таблицы, замена остатков пиромеллитовой кислоты в полииидах на дифенилоксидную, бензофеноновую или дифенилсульфоновую группировки приводит к понижению их термостойкости.

В значительной степени термостойкость полииидов зависит также и от химического строения бокового циклического заместителя. Наиболее термостойкими являются полиииды с боковыми флуореновыми и антроновыми группировками. Ранее уже обращалось внимание [11] на несколько более низкую термостойкость полииида анилинфталеина, что, по-видимому, обусловлено разложением в полимере на первой стадии менее устойчивых фталидных группировок. Еще менее термостойки полиииды с боковыми циклогексильными группами (полимеры 4 и 12), причем очевидно, вначале деструкции подвергается менее термически устойчивая циклогексильная группировка (рис. 1).

Теплостойкость. Представляло интерес более подробно исследовать теплостойкость ароматических полииидов в широком интервале нагру-

* Антагонистический эффект состоит в том, что смесь двух растворителей теряет свою растворяющую способность.

зок (включая и нулевое напряжение), тем более, что в литературе имеются ограниченные сведения о теплостойкости этих полимеров [13].

Изучение теплостойкости полиимидов проводили с учетом релаксационных явлений по описанной ранее методике [6, 14]. В результате таких экспериментов определяется область работоспособности полимерного материала, которая всегда лежит ниже температурных зависимостей прочности и вынужденной эластичности, полученных обычным путем, и, таким

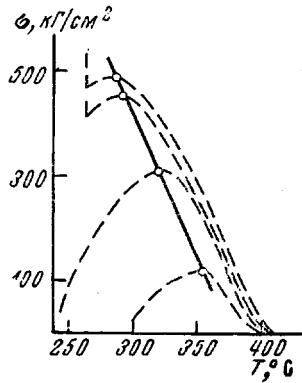


Рис. 2

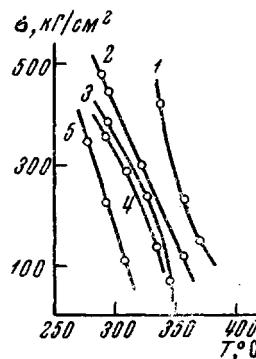


Рис. 3

Рис. 2. Область работоспособности полииамида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена. Измерения проводили на воздухе при скорости повышения температуры 1,5°/мин

Рис. 3. Кривые, ограничивающие области работоспособности полииимида тетракарбоксидифенила и анилинфлуорена (1), тетракарбоксидифенилоксида и анилинфлуорена (2), анилинантрона (3), анилинфталеина (4), 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона и анилинфталеина (5)

образом, дает границы напряжений и температур, в которых обеспечивается длительная работа пластика*. На рис. 2 приведена в качестве примера область работоспособности полииамида анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (полимер 10). По вспомогательным пунктирным кривым определяли температуру размягчения T_p , при которой напряжение в образце релаксирует до нуля (на рис. 2 $T_p = 405^\circ$).

Рассмотрим области работоспособности некоторых аморфных полииимидов, приведенные на рис. 3. Из рисунка видно, какой эффект оказывает введение простых эфирных и карбонильных групп в основной цепи на теплостойкость. Так, если полииамид анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенила (полимер 8) имеет $T_p = 430^\circ$ и область работоспособности, ограниченную кривой 1, то полииамид анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (полимер 10) имеет $T_p = 405^\circ$ (кривая 3). Замена простой эфирной связи на карбонильную группу в основной цепи приводит к некоторому снижению теплостойкости (ср. кривые 4 и 5 на рис. 3; полимер 9 и 16 в таблице).

По свойствам рассмотренных полимеров была приближенно оценена величина вклада фталimidного цикла в теплостойкость, что дало возможность определить его место в ряду других группировок атомов [4]. Согласно представлениям, изложенным ранее [4, 15], температура размягчения полимеров однотипного ряда определяется выражением:

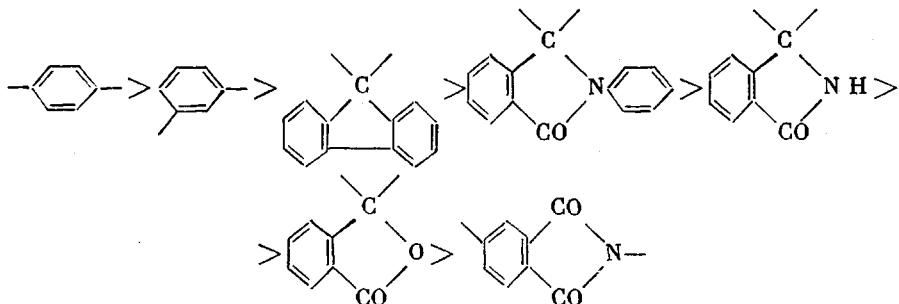
$$\lg T_p = \frac{d}{M} \sum_{i=1}^i k_i' - A, \quad (1)$$

* Следует отметить, что при монолитизации образцов, а также в процессе испытаний полимер может структурироваться, что накладывает отпечаток на характер релаксационных кривых.

где T_p — температура размягчения полимера, d — плотность, A — параметр данного ряда полимеров, M — молекулярный вес повторяющегося звена полимера, $\sum_1^i k_i'$ — сумма эффективных объемов атомов или групп атомов, входящих в элементарное звено полимера.

Для сравнения вкладов в теплостойкость различных атомов или группировок удобно применять величину k_i'/m , где m — молекулярный вес атомов, составляющих группировку [4]. Ориентировочная величина k_i' для фталимидного цикла оказалась равной ~ 190 . Отношение k_i'/m для этого цикла невелико и составляет 1,3.

По вкладу в теплостойкость фталимидный цикл располагается в самом конце в ряду [4] других циклических группировок:



Однако при прочих равных условиях теплостойкость полимеров с фталимидными циклами в основной цепи выше теплостойкости полимеров, содержащих другие указанные выше циклы. Это объясняется большой плотностью соответствующих полиимидов, что, согласно уравнению (1), должно приводить к большей температуре размягчения.

Точного расчета вклада пиromеллитимидного цикла в теплостойкость полиимидов провести не удалось ввиду значительного разброса данных, вызванного, по нашему мнению, высокими температурами при монолитизации полиимидов, которые могут явиться причиной нежелательных побочных явлений (пространственное структурирование, газовыделение и т. д.) и вести к неточному определению величин d и T_p на монолитных образцах.

Все рассмотренные полимеры, для которых сопоставление теплостойкости приведено выше, являются аморфными. Иначе обстоит дело в случае частично (хотя бы и слабо) кристаллических полимеров. Кристаллизация приводит к изменению области работоспособности полимеров и к возрастанию температуры размягчения*. Сравним характер областей работоспособности, а также вспомогательных кривых на рис. 2 для аморфного полимера с областями работоспособности на рис. 4 для слабокристаллического (по данным рентгеноструктурного анализа) полимера. Неодинаковый вид кривых на рис. 4а и б объясняется несколько различной степенью кристалличности полимеров, синтезированных различными методами. Синтез полимера двухстадийным методом при сравнительно невысоких температурах циклизации полиамидокислоты приводит к получению аморфизованных образцов (рис. 4а). Синтез того же полимера одностадийным методом в среде нитробензола при 210° приводит к получению более закристалзованных образцов (рис. 4б). Хорошо видно, что вспомога-

* Следует заметить, что температура стеклования и температура размягчения одинаковы только для полностью аморфных полимеров. В случае аморфнокристаллических полимеров температура стеклования остается прежней, поскольку она определяется переходом в высокоэластичное состояние полимера в аморфных областях. Температура размягчения в результате кристаллизации заметно повышается, так как она определяется деформируемостью образца в целом.

тельные кривые (пунктир) в случае слабокристаллического полимера не имеют резкого спада к нулю после прохождения максимума (рис. 4б), как в случае аморфизованного полимера. Положение максимумов, (а следовательно, и границ работоспособности) также смещается в сторону более высоких температур. Аналогичная картина наблюдается и у полиимида

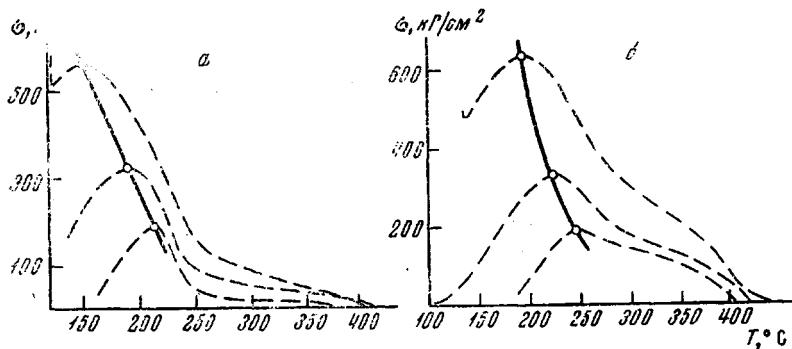


Рис. 4. Области работоспособности полиимидов 1,4-бис-(4-аминофенокси)-бензола и 3,3',4,4'-тетракарбоксигидрофенилоксида, полученных двухстадийным методом (а) и одностадийной высокотемпературной полициклизацией (б)

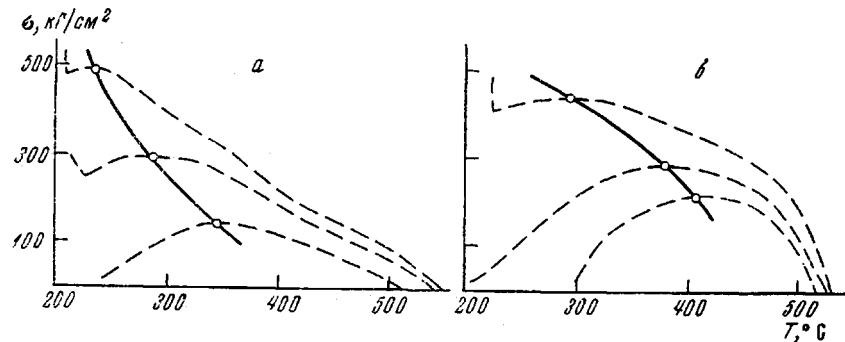


Рис. 5. Области работоспособности полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида, полученного формированием из полиамидокислоты (а) и одностадийной полициклизацией (б)

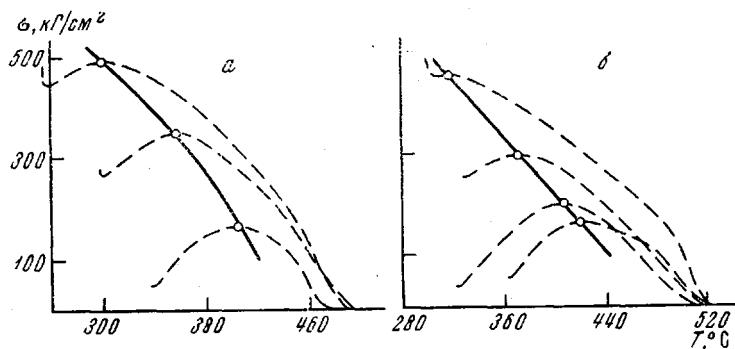


Рис. 6. Области работоспособности полипиромеллитимидов анилинфталеина (а) и анилинфлуорена (б)

4,4'-диаминодифенилоксида и 3,3',4,4'-тетракарбоксигидрофенилоксида (полимер 14).

Сравнение областей работоспособности полимеров с различной степенью упорядоченности показывает характерные особенности влияния последней на теплостойкость. Размягчение аморфных областей в полимере приводит

к появлению максимумов на зависимости напряжение — температура в данных условиях эксперимента [14]. В случае полностью аморфных образцов напряжение быстро релаксирует до нуля (рис. 2). В случае слабокристаллических образцов напряжение релаксирует в меньшей степени (см. ход пунктирных кривых на рис. 4), и еще в меньшей степени — для более закристаллизованных образцов. Это вполне естественно, так как кристаллизация способствует увеличению жесткости конструкции полимерного тела, напряжение в котором релаксирует медленней. В результате на зависимости напряжение — температура появляется «шлейф». Таким образом, вспомогательные кривые при определении области работоспособности могут давать качественную информацию о степени кристалличности полимера.

Перейдем теперь к полипиромеллитимидам. Их области работоспособности приведены на рис. 5—7. Рис. 5 иллюстрирует свойства широко известного полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида. При сравнении свойств образцов, полученных формированием полииаминоокислоты (рис. 5а) и полимера, полученного одностадийным методом (рис. 5б), наблюдается существенное различие. По данным ИК-спектров циклизация при формировании из полииаминоокислоты протекает практически полностью. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что этот полиимид значительно менее упорядочен, чем полимер, полученный одностадийным методом. Следовательно, причина, вызывающая расхождение в свойствах, заключается в разной степени упорядоченности указанных полимеров.

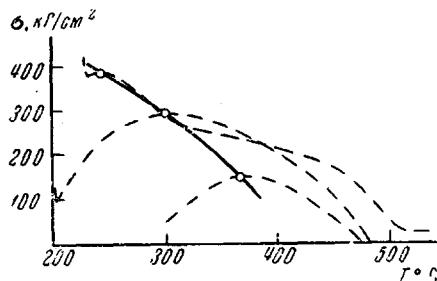


Рис. 7. Область работоспособности полипиромеллитимида 1,4-бис-(4-аминофенокси)бензола

Существенное увеличение теплостойкости достигается введением в основную цепь полимера вместо дифенилоксида дифенилфталида или дифенилфлуорена, т. е. заменой простой эфирной группы на фталидную и флуореновую группировки. Действительно, области работоспособности этих полимеров (рис. 6а, б соответственно) сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с областями образца аморфизованного полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида (рис. 5б). Образец последнего полимера с более высокой степенью кристалличности имеет примерно такую же область работоспособности, как у полипиромеллитимидов анилинфталеина и анилинфлуорена (см. рис. 5а и 6). Если же в основную цепь полипиромеллитимида ввести еще одну простую эфирную группу ($-\text{O}-$), т. е. перейти к полипиромеллитимиду 1,4-бис-(4-аминофенокси)бензола, его область работоспособности (рис. 7) не смещается резко в сторону низких температур, как этого можно было ожидать. Причина заключается в более высокой кристалличности этого полимера.

Теперь проведем сравнение работоспособности (теплостойкости*) различных полимеров. Предварительно заметим, что температуры размягчения, определенные по областям работоспособности полипиромеллитимидов различных диаминов, не являются истинными, поскольку размягчение начинается вследствие термической деструкции. Как следствие этого, кривые релаксации напряжения (в неизотермических условиях) резко отклоняются к оси температур при их высоких значениях. Особенно наглядно это видно из рис. 5б, где имеется дополнительный резкий спад напряжения к нулю при температуре выше 460°. Рассматривая указанные полииимины,

* В случае полипиромеллитимидов теплостойкость, являющаяся физической характеристикой материала, ограничивается термостойкостью, которая определяется химическими процессами деструкции и структурирования.

целесообразно сравнить их по теплостойкости с полимерами других классов. Для этого совместим на одном рисунке (рис. 8) кривые, ограничивающие области работоспособности ряда полимеров. В ряду этих материалов теплостойкость качественно возрастает по мере насыщения основной полимерной цепи ароматическими ядрами и другими гетероцикликами. Рис. 8 дает наглядное представление об истории борьбы за теплостойкость. Полипиромеллитимиды анилинфлуорена длительно выдерживают нагрузку до 500 кГ/см^2 при 300° , а при $400^\circ \sim 200 \text{ кГ/см}^2$ (при этой температуре большинство известных конструкционных пластиков полностью утрачивает работоспособность как в результате деструкции, так и в результате размягчения или течения). Не исключено, что области работоспособности

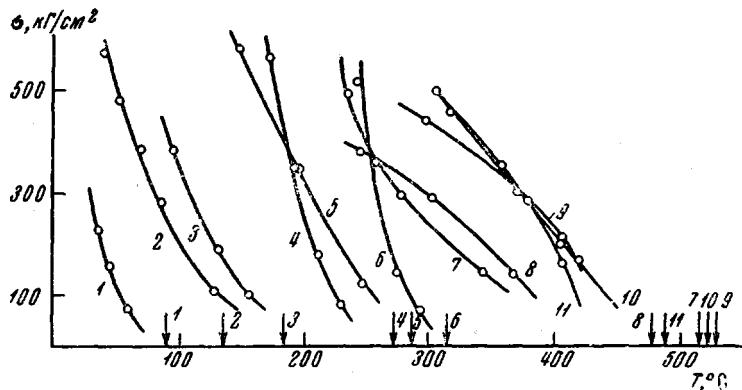


Рис. 8. Кривые, ограничивающие области работоспособности представителей различных рядов полимеров:

1 — полиметилметакрилат; 2 — поликарбонат 2,2-бис-(4-оксиенил)пропана; 3 — полиарилат изофтальевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксиенил)пропана; 4 — полинарилат изофтальевой кислоты и фенолфталеина; 5 — полимид 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,4,3',4"-тетракарбоксidiфенилоксида; 6 — полiamид изофтальевой кислоты и анилинфталеина; 7 — полипиромеллитимид, 4,4'-диаминодифенилоксида (аморфный); 8 — полипиромеллитимид 4,4'-бис-(4-аминофенокси)бензола; 9 — полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида (частично кристаллический); 10 — полипиромеллитимид анилинфлуорена; 11 — полипиромеллитимид анилинфталеина. Стрелки указывают на «истинную» температуру размягчения [2] соответствующих полимеров. Образцы 5, 7 и 8 получены формированием из форполимера (полиамидокислоты)

полимидов 9, 10, 11 (рис. 8) могут быть расширены, если будет достигнута истинная монолитизация материала. Можно полагать, что плавкий спад кривых, ограничивающих области работоспособности полипиромеллитимидных материалов, вызван значительной ползучестью по границам зерен, составляющих скелетный материал. В таком случае монолитизация материала приведет к расширению области работоспособности в сторону больших напряжений.

Проведенное изучение теплостойкости показало, что в большом ряду исследованных нами полимеров наибольшей теплостойкостью обладают полимеры циклоцепного строения — полипиромеллитимиды. Теплостойкость этих полимеров можно повысить еще больше кристаллизацией.

Высокоэластическая деформация полимеров при высоких температурах. Были изучены термомеханические свойства пленок некоторых полимидов. Исследование проводили в условиях одноосного растяжения. Постоянное напряжение в образце поддерживали рычажным приспособлением [16], меняющим усилие, передаваемое на образец в ходе деформации. Прибор был оборудован автоматической регистрацией деформации и температуры и обеспечивал линейный нагрев со скоростью $3^\circ/\text{мин}$. Термомеханические кривые при постоянном напряжении в образце представлены на рис. 9, 10. На рис. 9 показаны термомеханические кривые пленок полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида (кривая 1) и анилинфталеина (кривая 2) при постоянном напряжении $\sigma = 200 \text{ кГ/см}^2$. Работать в области малых напряжений оказалось невозможным ввиду малой деформируемости образцов. Из хода кривых 1 и 2 видно, что пленка пер-

вого из этих полиимидов обладает меньшей деформируемостью в области сравнительно низких температур по сравнению с пленкой полипиромеллитимида анилинфталеина. В то же время ее размягчение начинается при более низких температурах, чем размягчение полиимида с фталидными группировками. Меньшая деформируемость пленки полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида при низких температурах обусловлена более высокой кристалличностью. Поскольку кривая 1 показывает явную тенденцию к замедлению деформации полимера при высоких температурах, следовало выяснить причину такого явления. Для этого при определении термомеханической кривой указанного полимера при нагрузке 50 кГ/см^2 проводили кратковременное (30 сек.) периодическое нагружение образца до $\sigma = 250 \text{ кГ/см}^2$ (кривая 3). Хорошо видно, что полимер обладает значительной эластической деформацией в зоне температур выше 415° . Приближенная величина модуля упругости в этой зоне лежит в интервале $4-10 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$. При 400° полимер обладает меньшей эластичностью, чем при 415° . Величина модуля упругости при температурах выше 400° сходна с величиной модуля упругости для обычных кристаллических и аморфных полимеров. Отсутствие восстановления деформации после снятия нагрузки на участке кривой, отмеченном стрелкой, указывает на возможную текучесть в этом интервале температур. Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что только меньшая часть общей деформации, развившейся в интервале температур $400-500^\circ$, обусловлена упругой и высокоэластической деформацией, а основная ее часть связана с необратимыми процессами. Прекращение течения в образце при температурах выше 420° вызвано, очевидно, пространственным структурированием (шивкой).

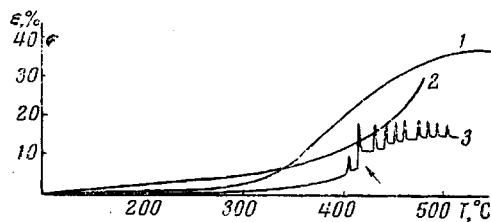


Рис. 9. Термомеханические кривые пленок полипиромеллитимида 4,4'-диаминодифенилоксида (1) и анилинфталеина (2) при постоянном напряжении $\sigma = 200 \text{ кГ/см}^2$. Кривая 3 отражает деформацию первого полимера при постоянном напряжении 50 кГ/см^2 и периодическом (кратковременном) нагружении до 250 кГ/см^2 . Скорости нагрева $3^\circ/\text{мин}$.

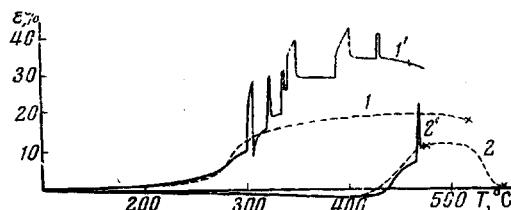


Рис. 10. Термомеханические кривые пленок полиимидов 4,4'-диаминодифенилоксида (кривые 1 и 1') и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (кривые 2 и 2')

полученные величины модуля упругости с модулями других полимеров выше температуры стеклования. На рис. 10 приведены термомеханические кривые пленок полиимида 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (кривые 1 и 1') и полиимида анилинфталеина и 3,3',4,4'-дифенилсульфонететракарбоновой кислоты (кривые 2 и 2').

В обоих случаях пунктирная кривая характеризует свойства полимера в условиях постоянного напряжения, а сплошная кривая — в условиях периодического нагружения. Из рис. 10 видно, что первый полимер (кривая 1) обладает широким интервалом высокоэластичности от 280 до 500° . Кривая 1', снятая в условиях переменной нагрузки, показывает, что модуль упругости непрерывно возрастает с ростом температуры (от $\sim 30 \text{ кГ/см}^2$ при 300° до $\sim 100 \text{ кГ/см}^2$ при 430°). При температурах выше 460° образец не проявляет высокой эластичности, несомненно, вследствие процессов термической деструкции и структурирования. Сходная величина

модуля ($\sim 20 \text{ кГ/см}^2$) была обнаружена в переходной зоне и у полииимида анилинфталеина и 3,3',4,4'-дифенилсульфофтетракарбоновой кислоты (рис. 10, кривые 2 и 2'). В данном случае образец имеет весьма узкую область высокоэластичности ($430\text{--}470^\circ$).

Таким образом, жесткоцепные ароматические полииимида могут проявлять высокую эластичность подобно полимерам с гибкими макромолекулами. Их своеобразие заключается в том, что интервал высокоэластического состояния сдвинут в сторону очень высоких температур, и его верхний предел ограничен интенсивно протекающими процессами деструкции и структурирования.

Учитывая, что по термостойкости многие типы полииимидов в основном равноценны, можно существенно расширить интервал высокоэластичности за счет снижения температуры стеклования без заметного изменения температуры разложения. В этом отношении эффективным оказывается введение простых эфирных или подобных им группировок, а также уменьшение числа конденсированных циклов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Диамины. Анилинфталеин и имид анилинфталеина синтезировали по ранее описанной методике [2]. Температура плавления диаминов $204\text{--}205^\circ$ и $243\text{--}244^\circ$ (из спирта) соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [17].

Анилинфлуорен и анилинантрон синтезировали по методике, описанной ранее [18, 19]. Для очистки диамины переосаждали аммиаком из очень разбавленных водных растворов их хлоргидратов и кристаллизовали: анилинфлуорен из бромбензола (хлорбензола) с Al_2O_3 , анилинантрон — из диоксана. После перекристаллизации анилинфлуорен представлял белое ватоподобное вещество с т. пл. $236,5\text{--}237,5^\circ$ (по лит. данным [20] $233\text{--}234^\circ$), чистый анилинантрон желтого цвета плавится при $311,0\text{--}312,0^\circ$, что соответствует литературным данным [18].

Диангидриды тетракарбоновых кислот. Ангидрид пиromеллитовой кислоты очищали возгонкой в вакууме через силикагель. Температура плавления пиromеллитового ангидрида $286\text{--}287^\circ$, что отвечает литературным данным [21].

Ангидрид 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, перекристаллизованный из смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты или из анизола, плавился при $228\text{--}229^\circ$ [22]. Ангидрид 3,3', 4,4'-дифенилсульфотетракарбоновой кислоты очищали кристаллизацией из смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты. Температура плавления чистого ангидрида $286,5\text{--}287,5^\circ$, а очищенного аналогичным образом ангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты — $226\text{--}227^\circ$, что соответствует литературным данным [22].

Синтез полимеров. Синтез полимеров методом одностадийной высокотемпературной полипримозации [23] осуществляли в среде нитробензола при $200\text{--}220^\circ$ и концентрации исходных веществ $0,3\text{--}0,4 \text{ моль/л}$. Продолжительность реакции при выбранной температуре составляла $10\text{--}16$ час. После окончания реакции в случае полииимида, растворимых в нитробензоле, полимер выделяли осаждением в ацетон. Поропки же полииимида, нерастворимых в нитробензоле, но растворимых в других органических растворителях, подвергали экстракции в аппарате Сокслета, а затем переосаждали из диметилформамида или сим-тетрахлорэтана в ацетон или метанол. Для нерастворимых полииимида (например полимеры 2—6) очистка заключалась только в экстракции отделенного от реакционной среды полимера ацетоном. Выход полимера во всех случаях был близок к количественному.

Синтез полииимида двухстадийным методом проводили в среде диметилацетамида при комнатной температуре и концентрации полимера $10\text{--}12 \text{ вес. \%}$. Полииимида-кислоты выделяли осаждением полимера в диэтиловый эфир или смесь бензола с ацетоном, тщательно измельчали и подвергали циклизации в вакууме при 200° .

Приносим искреннюю благодарность М. И. Бессонову за предоставление диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенила, И. В. Журавлевой за проведение термогравиметрического анализа и Д. Я. Цванкину за рентгеноструктурные измерения.

Выводы

1. Синтезирован ряд ароматических полииимида, различающихся строением основной цепи и боковых циклических группировок, и прослежены связи между структурой и теплостойкостью, термостойкостью и растворимостью этих полимеров.

2. Показано, что свойства ароматических полииимида существенно меняются при переходе от полипиromеллитимидов различных диаминов к по-

лиимидам с фталимидными группировками в основной цепи, что обусловлено заменой системы из трех конденсированных ароматических и гетероциклических циклов на конденсированную систему, состоящую из двух циклов.

3. Показано, что введение боковых циклических группировок, один из атомов которых входит в основную цепь, приводит к улучшению растворимости и повышению теплостойкости полиимидов. Наибольшей теплостойкостью обладают полипиромеллитимиды анилинфталеина и анилинфлуорена.

4. Проведена оценка вклада фталимидного цикла в теплостойкость и определено его место в ряду других циклов.

5. Показано, что кристаллизация ароматических полиимидов повышает температуру размягчения и расширяет температурные границы работоспособности полимера во всем интервале механических напряжений.

6. Показано, что введение в основную цепь групп типа $-O-$, $-SO_2-$ приводит к появлению высокоэластичности в области высоких температур.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, Высокомолек. соед., А10, 2058, 1968.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 3, 330, 1962.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 658, 1967.
5. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., 8, 2131, 1966.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
7. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
8. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 308.
9. А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, К. Н. Власова, М. М. Котон, П. М. Танунина, Пласт. массы, 1967, № 9, 26.
10. С. Е. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
12. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
13. Н. А. Адрюва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, Л. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
14. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
15. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
16. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
17. G. Schawzenbach, M. Brandenburg, Helv. chim. acta, 20, 1253, 1937.
18. A. Etienne, J. C. Argos, Bull. Soc. Chim. France, 1951, 727.
19. Я. С. Выгодский, Диссертация, 1967.
20. Англ. пат. 467824, 1935; Chem. Abstrs, 31, 8944, 1937.
21. W. Utermärk, W. Schicke. Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen, Acad. Verlag, Berlin, 1963.
22. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Makromolek. Chem., 108, 18, 1967.
23. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Б. Н. Юдин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1405.

ABOUT STRUCTURE AND BEHAVIOR OF AROMATIC POLYIMIDES

S. V. Vinogradova, G. L. Slonimskii, Ya. S. Vygodskii,

A. A. Askadskii, A. I. Mzhel'skii, N. A. Churochkina,

V. V. Korshak

Summary

Series of aromatic polyimides with phthalyle, phthalimidine, phuorenyl, authronyl and cyclohexyl groups have been synthesized and studied. Introduction of these groups considerably improves solubility and increases heat resistance. The behavior depends on amount of the condensed cycles.