

УДК 678.675:678.01:53

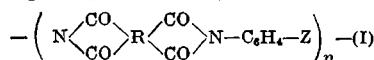
О ПРИЧИНАХ ОКРАСКИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Б. Р. Биксон, Я. Ф. Фрейманис

В настоящее время циклоцепные полиииды привлекают все возрастающий интерес в связи с их ценными физико-механическими свойствами и термостойкостью. Большинство полииидов окрашено от бледно-желтого до оранжевого цветов, однако вопросу о причинах окраски этих полимеров до сих пор посвящено очень мало работ [1–3]. Настоящая работа имела целью изучение взаимосвязи между структурой, чистотой, режимом получения полииидов и окраской полученного материала.

Предположения ряда авторов [1–3], а также наши соображения о том, что окраска полимеров в какой-то мере обусловлена наличием в пленках комплексов с переносом заряда между донором — остаточным диметилформамидом — и акцептором, т. е. бисимидными структурными единицами макромолекул, экспериментально не подтвердились. Таким образом, окраска полииидов могла быть обусловлена исключительно самой структурой полимерных цепей.

Некоторые оптические характеристики изученных полимеров общей формулы



Полимер, №	R (Z)		a	b	v
1			450 512	445 502	440 498
2			422 474	395 450	383 435
3			404 446	380 432	377 420
4			390 438	378 416	376 412

Приложение. Приводятся оптические свойства пленок в виде дроби; в числителе — красная граница полного поглощения, а в знаменателе — граница пропускания на 50%, в мк. Толщина пленок 30 ± 2 мк.

Нами были изучены спектры пропускания образцов различных полииидов общей структуры I в виде пленки толщиной 30 ± 2 мк, полученных по стандартной методике через полиамидокислоты [4], с конечной температурой термообработки 220° . Типы полученных полимеров и некоторые их оптические характеристики сведены в таблицу.

Из приведенных данных видно, что из рассмотренных нами полиимидов самым темноокрашенным является полипиромеллитимид бензидина (1а). С понижением сопряжения в карбонильной части полиимида его окраска повышается (полимеры 1а—в и 2а—в) и наблюдается гипсохромное смещение границы 50%-ного пропускания пленки на 38—63 мк. Введение одного или двух дополнительных кислородных мостиков уже имеет меньшее значение. Сравнивая полимеры 3 и 2 или 4 и 3 с одинаковыми аминными компонентами, можно видеть, что гипсохромный сдвиг границы

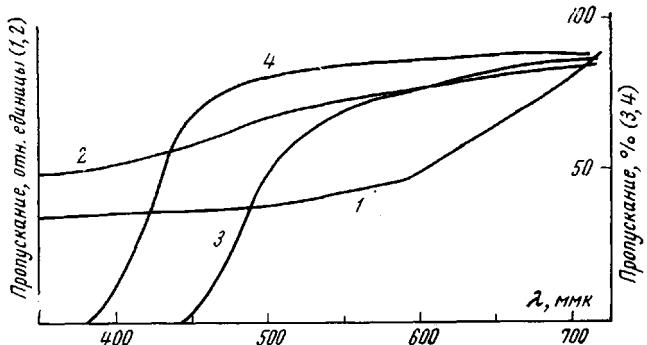


Рис. 1. Спектры пропускания имидов:

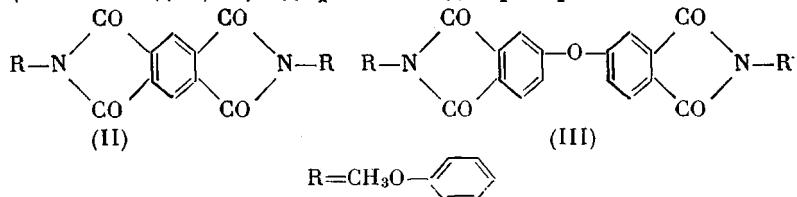
1 — мономер II; 2 — мономер III, тонкие возгонянные слои;
3 — полимер 1б; 4 — полимер 2б в виде пленок толщиной
 $30 \pm 2 \text{ мк}$

50%-ного пропускания меньше и составляет лишь 5—28 или 8—16 мк соответственно.

Изменение структуры аминной части полимера оказывает меньший эффект на окраску материала. В этом случае при сравнении различных полимеров с одинаковой ангидридной частью цепи гипсохромный сдвиг пропускания не превышает 24—27 мк (таблица).

Следовательно, в наиболее темноокрашенном полиимиде 1а сопряжение в структурной единице макромолекулы (I) достаточно для появления оранжево-красной окраски, несмотря на заведомую некoplanарность аминной части полимера. Дальнейшее понижение копланарности хромофоров путем введения дополнительных кислородных мостиков или фениленовых групп [5] в значительной мере прерывает сопряжение в структурном звене полиимида, в результате чего полимеры 3б, в и 4б, в почти бесцветны.

Чтобы доказать, что явления окраски полимеров обусловлены изменениями сопряжения именно структурной единицы макромолекулы, нами были получены мономерные соединения, моделирующие хромофоры полимеров 1б и 2б. Это *n*-анизилимид пиромеллитовой кислоты (II) и соответствующий бисимид 3,3'4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты (III).



Спектры пропускания этих соединений были сняты для образцов в виде тонкой возгонянной в глубоком вакууме пленки на стеклянной подложке. На рис. 1 (кривые 1, 2) представлены кривые пропускания мономеров (II), (III). Пропускание соответствующих полимеров 1б и 2б отражают кривые 3, 4. Видно, что кислородный мостик в карбонильной части мономера так же снижает сопряжение в системе, как это наблюдается в полимерах.

В свою очередь, решающим фактором, определяющим сопряжение в структурных единицах полимида, является плоское строение имидных пятичленных колец. Это наглядно видно при сравнении поглощения пленки полiamидокислоты, полученной из пиromеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида, с поглощением той же пленки, имидизованной полностью путем нагревания ее до 200° в течение 1 часа (рис. 2).

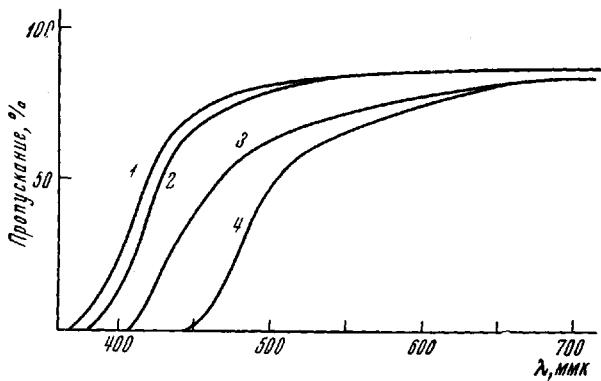


Рис. 2. Спектры пропускания пленок полимеров толщиной $30 \pm 2 \text{ мк}$:

- 1 — полiamидокислота из 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилксидтетракарбоновой кислоты;
- 2 — полиимид 26; 3 — полiamидокислота из 4,4'-диаминодифенилоксида и пиromеллитового ангидрида; 4 — полиимид 16

В обычный технологический режим термообработки неразмягчимых полимида входит дополнительный прогрев пленки при 300°. При этом происходит дальнейшее улучшение физико-механических свойств полимера за счет дополнительных сетчатых спивок цепей [6] и дальнейшее потемне-

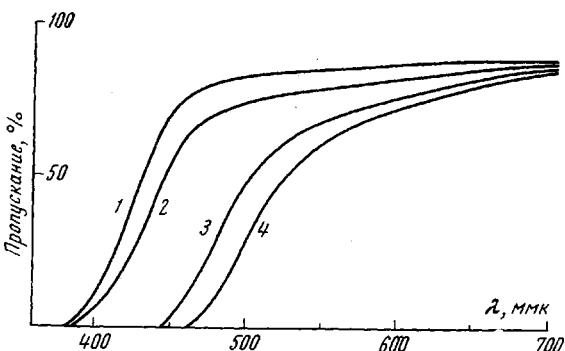


Рис. 3. Спектры пропускания пленок полимеров толщиной $30 \pm 2 \text{ мк}$:

- 1 — полиимид 26, конечная температура термообработки 200°; 2 — та же пленка, прогретая до 300° в течение 15 мин.; 3 — полиимид 16, конечная температура термообработки 200°; 4 — та же пленка, прогретая до 300° в течение 15 мин.

ние полимера. Очевидно, при этом образуются более крупные плоские блоки сопряжения, которые и обусловливают углубление окраски материала. На рис. 3 представлены кривые пропускания пленок полиимидов из 4,4'-диаминодифенилоксида и пиromеллитового или 3,4,3',4'-дифенилксидтетракарбонового диангидридов соответственно (полимеры 16, 26), полученных при термообработке полiamидокислот при 200° в течение 1 часа и после дополнительной термообработки при 300° в течение 15 мин (кривые 1, 2 или 3, 4). Аналогично при прогреве углубляют окраску и другие полимеры.

Выбор применяемого растворителя для приготовления полиамидокислоты и способ последующей обработки пленки полиамидокислоты влияют в основном на полноту циклизации, а чистота растворителя и исходных веществ влияет только на молекулярный вес полимера. Поэтому факторы второстепенные при возникновении окраски полимера нами обсуждаются также не будут.

На основании изложенного можно заключить, что окраска полиимидов обусловлена лишь структурными особенностями полимерной цепи, причем оптическое пропускание пленок решающим образом зависит от ангидридной части макромолекулы. Кроме того, так как введение кислородных мостиков снижает термические свойства полимеров, при этом улучшая оптические, а строение аминной компоненты определяет механические свойства полимера [7], наиболее удачным вариантом сочетания термических, механических и оптических свойств полимера следует считать полиимиды, полученные из смесей растворов полиамидокислот, соответствующих индивидуальным полимерам 3б и 4а.

Экспериментальная часть

Синтез полиамидокислот. Некоторые из исходных веществ, например ангидрид 3,4,3'4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты (IV), ангидрид 3,3'4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (V), ангидрид бис-3,4-дикарбоксифенилового эфира гидрохинона (VI) и бис-4-аминофениловый эфир гидрохинона (VII) нам были любезно предоставлены Н. А. Адровой, Ф. С. Флоринским и О. Я. Нейландом, за что выражаем им свою благодарность. Исходные компоненты и растворитель (диметилформамид) очищали, полиимиды синтезировали по известным методикам через соответствующие полиамидокислоты [4].

Получение полиимидных пленок. Полимерные пленки получены методом отливки 15%-ного по весу раствора полиамидокислоты на горизонтальную стеклянную поверхность. Растворитель упаривался в вакууме под давлением 60—70 мм по температурному режиму [6]. Иногда термообработка пленок при 300° проводилась в стеклянной трубчатой печи в атмосфере азота или под небольшим разрежением. Толщина пленок определялась на оптическом измерителе толщины ИЗВ-1 (ошибка не более $\pm 1 \text{ мк}$) или микрометром. Состав полиимидов и их соответствие ранее полученным полимерам подтвержден ИК-спектроскопическими данными, а в ряде случаев данными микроанализа.

1,4-ди-*n*-анизидид пиромеллитовой кислоты (VIII) 0,564 г *n*-анизидина растворяют в 10 мл диметилформамида и при интенсивном перемешивании в раствор вносят 0,5 г пиромеллитового диангидрида. После перемешивания раствора в течение 1 часа его выпаривают в 30 мл сухого бензола, и выпавший раствор отфильтровывают. Амидокислота не может быть кристаллизована, так как растворяется только в диметилформамиде или диметилсульфоксиде и при повышенной температуре циклизуется. Поэтому полученный препарат очищали переосаждением диметилформамидного раствора амидокислоты сухим бензолом при одновременном охлаждении раствора до 0°. Операцию повторяли 3—5 раз. Ввиду трудности в очистке амидокислот и соответствующих имидов, данные микроанализов соединений не всегда совпадают точно с расчетными данными. Найдено, %: С 62,99; Н 4,62; N 6,96; $C_{24}H_{48}N_2O_3$. Вычислено, %: С 62,33; Н 3,89; N 6,06.

В ИК-спектре имеется интенсивный пик при 3282 см^{-1} , относимый к валентным колебаниям амидных N—H-связей. Вещество растворяется в растворе бикарбоната натрия.

3,3'-Дианизидид 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты (IX). Вещество получено и очищено аналогично VIII из 0,309 г *n*-анизидина в 8 мл диметилформамида и 0,5 г диангидрида IV. Физические и химические свойства амидокислот аналогичны VIII. Найдено, %: С 64,09; Н 5,98; N 5,98. $C_{30}H_{22}N_2O_9$. Вычислено, %: С 64,98; Н 3,98; N 5,05.

Получение бис-*n*-анизилимидов пиромеллитовой (II) и 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот (III). Растворы амидокислот (VIII, IX) нагревали, а затем выпаривали в вакууме с конечной температурой нагрева 200°, причем все образцы при этой температуре выдерживались 1 час. Амидокислота (IX) циклизуется также при нагревании ее даже в сухом виде. Для имидов II и III полностью отсутствуют полосы, характерные для амидокислот в области 3 и 6 мк, и появляются пики, характерные для имидных карбонилов при 1728 и 1788 см^{-1} или 1720 и 1771 см^{-1} соответственно.

Бис-Имиды не растворяются в органических растворителях и бикарбонате натрия, имеют слегка желтоватый цвет и могут быть очищены кипячением в ДМФА с последующим высушиванием веществ, или же возгонкой соединений в глубоком вакууме.

Имиды не плавятся до 400°. Для II найдено, %: C 66,89; H 4,03; N 6,94. $C_{24}H_{14}O_6N_2$. Вычислено, %: C 67,60; H 3,28; N 6,57.

Для III найдено, %: C 69,21; H 4,12; N 5,83; $C_{30}H_{18}O_7N_2$. Вычислено, %: C 69,54; H 3,47; N 5,40.

Методика сублимации бис-имидов II, III на стеклянные подложки. Имиды помещали в колбу из термостойкого стекла. На уровне, примерно, 1 см над поверхностью образца помещали холодильник типа охлаждающий палец, наполненный смесью ацетона и твердой углекислоты, с приклеенным снизу стеклянным окошком. Колбу с бис-имидом нагревали в бане из сплава Вуда. Возгонку проводили при давлении 10^{-4} мм рт. ст. и температуре в бане для II 220° и для III 300°.

Изучение электронных спектров соединений. Для сравнения оптических плотностей мономерных бис-имидов II и III оба вещества напыляли в вакууме на подложку в виде пятен одинаковой площади. Подложки с веществом взвешивали с точностью до 10^{-6} г. Затем напыленные слои бис-имида смачивались каплей чистого вазелинового масла и снимались на спектрофотометре СФ-5. Очищенные подложки взвешивали вторично и оптическую плотность тонкого слоя пересчитывали на единицу массы мономера. Для изучения спектров пропускания полимерных покрытий тщательно подбирали одинаково ориентированные образцы равной толщины.

Выводы

При помощи спектрофотометрических исследований полимидов установлена роль аминной или ангидридной части при возникновении окраски полимера. Показано, что окраска материала связана только с сопряжением в цепи макромолекулы.

Институт органического синтеза
АН Латвийской ССР

Поступила в редакцию
8 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer. Sci., AI, 3135, 1963.
2. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
3. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer. Sci., 11, 609, 1967.
4. Н. А. Адрова, И. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
5. П. П. Шорыгин, Б. Р. Лопатин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1371.
6. А. П. Рудаков, И. И. Бессонов, М. М. Котон и др., Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
7. А. П. Рудаков, И. А. Адрова и др., Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.

ABOUT THE REASONS OF DISCOLOURATION OF AROMATIC POLYIMIDES

B. B. Bikson, Ya. F. Freimanis

Summary

Basing on the spectra of 12 aromatic polyimides, the inference has been done, that the reason for the discolouration is due to conjugation in the monomer unit with the major contribution from the anhydride structural unit. The amine part is of much less importance. The decisive factor in the development of conjugation in the monomer unit is presence of flat five-membered imide cycles. The routes to polymer coatings possessing simultaneously low enough optical density in visible spectrum, mechanical strength and thermal stability have been indicated.