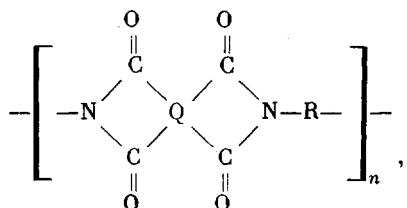


УДК 541.64:542.952/954

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ (ПОЛИАРИМИДОВ)

М. М. Котон

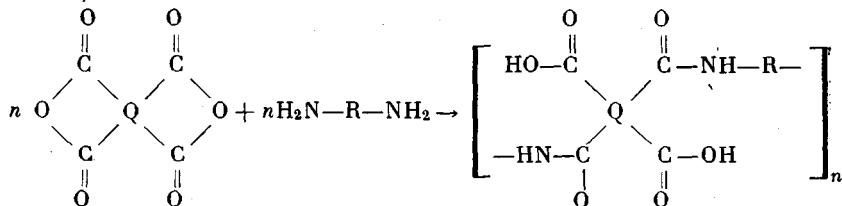
Одним из интересных классов циклоценных полимеров являются синтезированные в последние годы и уже используемые в технике полипиромеллитимиды. Полипиромеллитимиды, получаемые поликонденсацией диангидрида пиromеллитовой кислоты и различных диаминов достаточно хорошо изучены [1]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать ароматические полииимида на основе различных диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов (полиаримида) общей формулы.



Наличие в мономерном звене имидных циклов и ароматических ядер обуславливает ряд свойств, характерных для всех полиаримида (ПИ). Это — высокая стойкость к термодеструкции, ограниченная, главным образом, стабильностью имидных циклов и связей между ароматическими ядрами в Q и R; высокая стойкость к действию ионизирующих излучений, необычный комплекс физико-механических свойств и т. д. [1]. Получение ПИ ведется в две стадии. На первой стадии получают полiamидокислоту (ПАК) взаимодействием диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина; на второй — ПАК подвергается дегидроциклизации (имидизации) и превращается в ПИ.

Свойства ПИ зависят от химической природы исходных веществ (диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина) и от условий проведения первой и второй стадий синтеза. Несмотря на наличие уже многих публикаций по этому вопросу, расширение круга новых диангидридов и диаминов позволяет углубить наши представления о механизме образования ПИ, особенностях их структуры и свойств, что дает возможность находить новые области их практического использования.

Исследование реакции образования полiamидокислот. Создание ПИ с ценными физико-механическими свойствами в широком интервале температур тесно связано с изучением закономерностей образования ПАК, которые получают при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов, по схеме



Несмотря на кажущуюся простоту этой реакции, до сих пор механизм

и кинетические характеристики реакции образования ПАК изучены недостаточно. Поэтому в ряде лабораторий Института высокомолекулярных соединений АН СССР проведены исследования по изучению механизма образования ПАК и превращения в ПИ. С целью изучения механизма образования ПАК было проведено исследование электронных спектров промежуточных продуктов — комплексов, возникающих между пиромеллитовым диангидридом (ПМА) и ароматическими диаминами в растворе

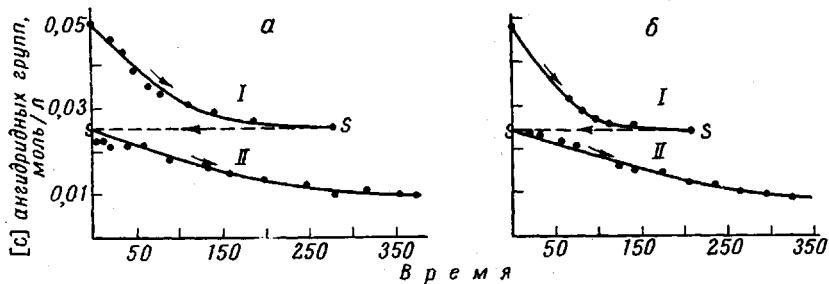


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции диамина ДАДФЭ с диангидридом МБТКК (а) и с ЦПТКК (б); I — быстрый этап, сек., II — медленный этап, мин.

тетрагидрофурана при 90° . В этих условиях реакция замедляется настолько, что удается записывать спектры в последовательные моменты времени на спектрофотометре «СПИКОРД». При этом оказалось, что в результате взаимодействия ПМА с ароматическими аминами в растворе тетрагидрофурана образуются ион-радикалы ангидрида и амина, концентрация которых уменьшается с течением времени. Катион-радикал *m*-фенилендиамина поглощает в области 560 мкм, анион-радикал ПМА — в области 420 мкм. Значение константы равновесия между ион-радикалами и исходными молекулами составляет $6,7 \text{ моль}^{-1}$. Изучение методом ИК-спектроскопии кинетики начальной быстрой стадии реакции между ПМА и ароматическими диаминами дало возможность определить константы скоростей реакций ацилирования ПМА ряда ароматических диаминов и подтвердить линейную зависимость между логарифмами констант скоростей и величинами pK_a диаминов [2].

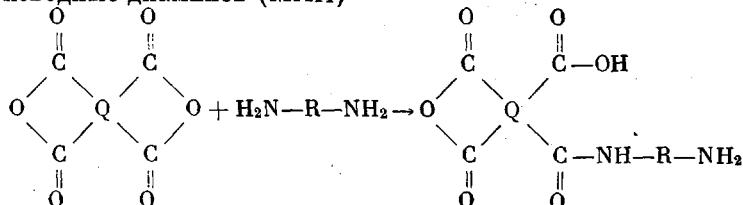
Накопленный к настоящему времени большой экспериментальный материал показывает, что путем двухстадийного синтеза могут быть получены ПИ всех известных диангидридов тетракарбоновых кислот: алифатических, алициклических, ароматических и ряда гетероциклических. Ассортимент диаминов, применяемых для синтеза ПИ, более ограничен и определяется главным образом их основностью. Можно утверждать с большой степенью вероятности, что наиболее высокомолекулярные полипиримиды будут получаться в тех случаях, когда диамины имеют pK_a в пределах от 6,0 до 4,5. До настоящего времени в литературе отсутствуют представления о механизме образования макроцепей при синтезе ПАК. Поэтому на примере взаимодействия диангидридов мезобутантетракарбоновой-1,2,3,4 (МБТКК) и циклопентантетракарбоновой-1-*cis*, 2-*cis*, 3-*cis*, 4-*cis* кислот (ЦПТКК) с 4,4-диаминодифениловым эфиром (ДАДФЭ) Кудрявцевым [3] исследована кинетика реакции ацилирования диаминов диангидридами кислот (25° ; диметилформамид, исходная концентрация диангидрида $0,05 \text{ моль/л}$). Соответствующие кинетические кривые строились по убыли во времени концентрации ангидридных групп, оценивавшейся методом ИК-спектроскопии. Было показано, что кинетические кривые имеют два участка. Первый участок соответствует изменению концентрации ангидридных групп до величины, соответствующей 50% от исходной (рис. 1, а).

Исчерпание половинного количества ангидридных групп происходит за период времени, не превышающий 200 сек. Второй участок соответствует

ет изменению концентрации ангидридных групп, происходящему в течение нескольких часов (рис. 1, б).

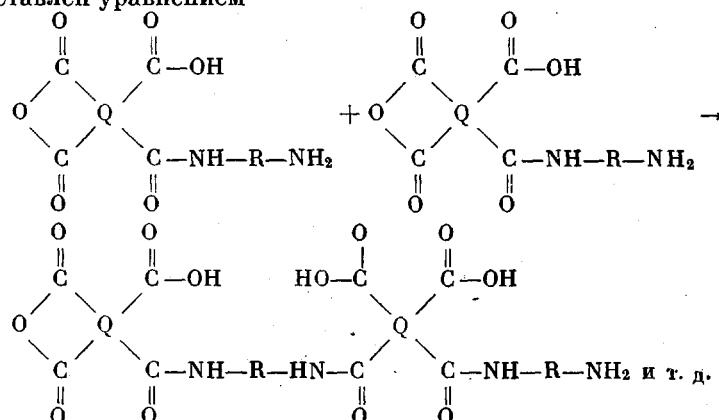
По кинетическому уравнению для необратимых реакций второго порядка рассчитаны константы скорости с учетом двух участков на кинетических кривых (табл. 1).

Полученные кинетические данные можно объяснить следующим образом. При взаимодействии диангидридов и диаминов образуются моноацильные производные диаминов (МАП)

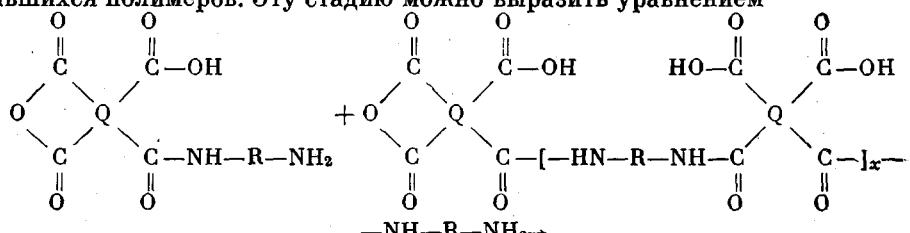


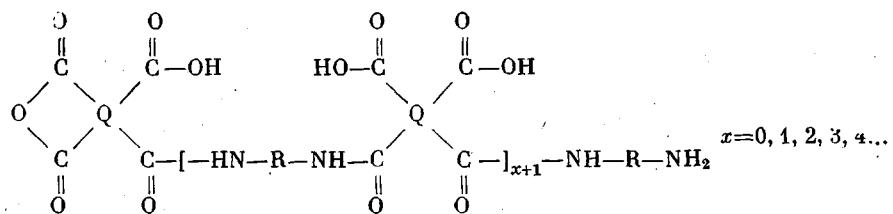
В молекуле МАП аминогруппа находится в сопряжении с кислотной карбонильной группой. Вследствие этого основной характер аминогруппы в этом соединении понижается по сравнению с аминогруппой в молекуле диамина. Так, для $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ значение pK_a составляет 6,1, в то время как pK_a для $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ равно 4,2. Соответствующие значения pK_a для мета-производных имеют величины 4,9 и 3,7.

Отсюда следует, что основной характер аминогруппы МАП по сравнению с мономером (диамином) значительно ослаблен, и это обуславливает различия в константах скоростей реакций, соответствующих участкам I и II кинетических кривых. Дальнейший рост цепи, по-видимому, связан с реакциями функциональных групп, МАП, а не исходных мономеров и может быть представлен уравнением



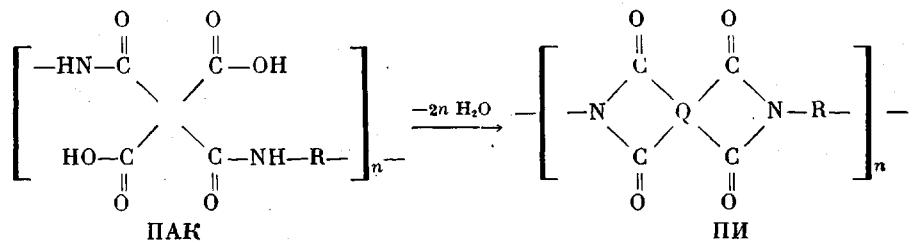
Рост цепи макромолекулы при поликонденсации происходит ступенчато, и, согласно представлениям о механизме роста цепи, можно считать, что при росте цепей ПАК начальным направлением поликонденсации является взаимодействие молекул МАП друг с другом и с молекулами образовавшихся полимеров. Этую стадию можно выразить уравнением





Следует отметить, что константы скоростей, соответствующие первому и второму участкам кинетической кривой, для двух рассмотренных случаев мало различаются между собой по абсолютной величине. Принимая во внимание, что представленные в таблице константы относятся к взаимодействию двух диангидридов с одним и тем же диамином, следует, что диангидриды (МБТКК и ЦПТКК) обладают как ацилирующие средства одинаковой реакционной способностью. Таким образом, на основании изучения кинетики реакции ацилирования диаминов диангидридами кислот очевидно, что начало роста макропепти при синтезе ПАК связано с образованиемmonoацильных производных диаминов. Рост цепи макромолекул ПАК обусловлен преимущественным протеканием реакций функциональных групп monoацильных производных.

Исследование реакции дегидроциклизации (имидаизация) полиамидо-кислот. Вторая стадия синтеза полиаримидов осуществляется путем нагревания с постепенным подъемом температуры (термический метод) или обработкой дегидратирующими средствами (химический метод) ПАК, сопровождается выделением воды и приводит к образованию ПИ



В ходе имидизации происходит изменение физических свойств (плотности, показателя преломления, модуля упругости, тангенса угла диэлектрических потерь и т. д.), которые могут быть использованы для изучения кинетики имидизации и ее закономерностей [1, 4]. Широко используется метод ИК-спектроскопии, который позволяет следить за ходом имидизации по изучению интенсивности характеристических для имидного цикла полос 1780 (в дублете с 1720 cm^{-1}), 1380, 720 cm^{-1} . Пользуясь этим методом, была изучена кинетика имидизации ПАК в твердой фазе [4] и показано, что константа скорости циклизации ПАК уменьшается по мере ее превращения в ПИ. Эта особенность характерна и для реакций образования ряда других гетероциклических полимеров [5]. Изучение этого явления имеет большое значение, так как связано с необходимостью значительного повышения температуры имидизации, чтобы обеспечить наибольшую полноту превращения ПАК в ПИ. По этому поводу существуют различные представления [4, 6, 7]; нам кажется наиболее правильным связывать падение константы скорости циклизации с уменьшением подвижности молекулярных цепей [4]. Типичные кинетические кривые циклизации ПАК представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что только при большом приближении их можно представить в координатах $\lg(1/1 - i) - t$ отрезками двух прямых. Последний отвечает реакции первого порядка и двум постоянным значениям константы скорости. Форма кривых на рис. 2 свидетельствует о том, что константа скорости монотонно убывает, начиная с самых малых степеней

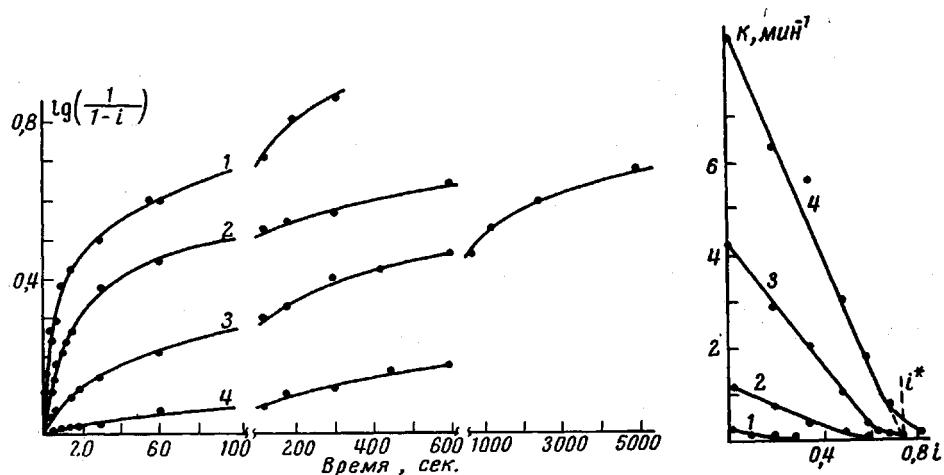


Рис. 2. Кинетические кривые циклизации ПАК для полимеризации ДФО. Степень имидизации i определялась по полосе 1380 см^{-1} ; температура: 200 (1), 180 (2), 160 (3) и 150° (4)

Рис. 3. Зависимость констант скорости имидизации для полиаримида ДФО от степени циклизации: 1 — 150, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 200°

превращения. Непосредственные зависимости констант скорости k от степени имидизации i (считая реакцию имидизации реакцией первого порядка) приведены на рис. 3.

В первом приближении зависимость k от i можно описать линейным уравнением $k = k_0 - ai$. Начальному значению константы k_0 , отвечает энергия активации $\approx 25 \text{ ккал/моль}$. Величину $i^* = k_0/a$ можно считать «предельной» для данной температуры степенью превращения, так как при $i > i^*$ константы скорости весьма малы. При этом оказалось возможным связать величину i^* с физическими характеристиками данной полимерной системы. Далее была разработана методика определения термомеханических свойств чистых и частично циклизованных ПАК [8]. Температуры размягчения T_g чистых ПАК лежат в интервале $120-170^\circ$. Частично циклизованные ПАК размягчаются при более высоких температурах. При возрастании степени циклизации T_g системы увеличивается и по достижении некоторого значения i становится выше температуры опыта, после чего процесс протекает уже в системе, находящейся в твердом состоянии.

Диаграмма на рис. 4 показывает, что уменьшение скорости циклизации связано с изменением физического состояния полимера (т. е. постепенным его затвердеванием).

График разграничивает области размягчения и твердого состояния полиаримида ДФО. Здесь показаны конечные участки зависимостей кон-

Таблица I

Константы скоростей реакций

| Диамин | Диангидрид | Константа скорости, мол·л·сек ⁻¹ | |
|--------|------------|---------------------------------------------|---------------------------------|
| | | участок I | участок II |
| ДАДФЭ | МБТКК | $(0,80 \pm 0,30) \cdot 10^{-1}$ | $(3,10 \pm 0,50) \cdot 10^{-3}$ |
| » | ЦПТКК | $(1,60 \pm 0,40) \cdot 10^{-1}$ | $(3,60 \pm 0,90) \cdot 10^{-3}$ |

стант скорости циклизации для разных постоянных температур опыта и отмечены точки предельных степеней имидизации i^* . При этом отчетливо видно, что размягченному состоянию отвечают большие значения констант скоростей. В твердом состоянии процесс практически не идет. Точки, отвечающие i^* , ложатся на зависимость $T_p = f(i)$. Таким образом, процесс имидизации ПАК в ПИ является самозатормаживающимся процессом вследствие возникающих физических изменений системы и поэтому для дальнейшего возобновления процесса имидизации необходимо повышение температуры.

Наличие незациклизованных участков в полимерной цепи ПИ резко понижает термическую стабильность полимера. Применимый для этих целей метод ИК-спектроскопии недостаточно точен, так как сама точность определения интенсивностей полос поглощения обычно составляет $\pm 5\%$. Определение степени превращения ПАК в ПИ возможно диэлектрическим методом по изменению значения $\operatorname{tg} \sigma_{\max}$. Область $\operatorname{tg} \sigma_{\max}$, наблюдаемая при данной температуре дипольной имидизации, связана с дипольной поляризацией, обусловленной началом сегментального движения молекул ПАК при переходе в высокоэластическое состояние. По мере протекания процесса циклизации величина $\operatorname{tg} \sigma$ резко понижается. Уменьшение $\operatorname{tg} \sigma$ в зависимости от продолжительности нагревания можно связать с убыванием амидных связей в единице объема вследствие циклизации ПАК. Нарастание количества имидных циклов увеличивает кинетическую жесткость цепи, смещая температуру перехода полимера в высокоэластическое состояние и соответствующую область дипольно-сегментальной поляризации к высоким температурам, что свойственно ПИ [9].

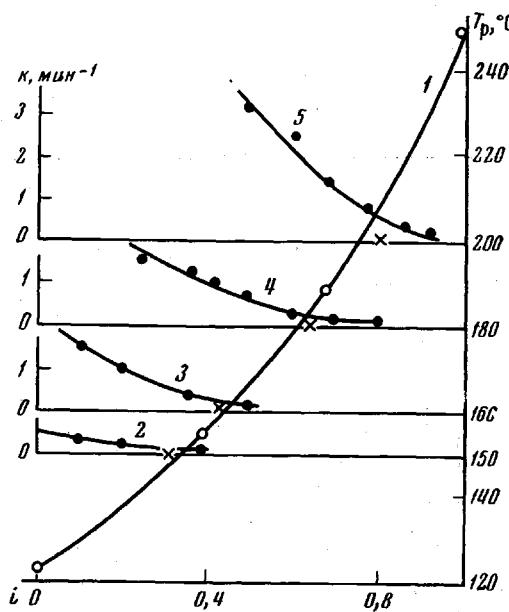


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения (1) и констант скоростей имидизации (2-5) от степени циклизации для полиаримида ДФО: 2—150, 3—160, 4—180, 5—200°

Структура и свойства полиаримидов

Высокая реакционная способность диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов позволяет широко варьировать химическое строение и структуру ПИ, а также изучать соответствующие закономерности изменения физических свойств. Превращение ПАК \rightarrow ПИ с позиций конформационной статистики означает превращение цепи с относительно свободным соединением повторяющихся звеньев в регулярную последовательность жестких циклов, связанных подвижными «шарнирными» группами или атомами ($-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ и т. п.). Увеличение жесткости должно вызвать изменение конформаций повторяющихся звеньев; на опыте это проявляется как увеличение периода идентичности вдоль оси текстуры волокон при переходе ПАК \rightarrow ПИ [10, 11]. При этом должна измениться и межмолекулярная упаковка. Действительно, при высоких степенях имидизации (например при термической дегидроцик-

Свойства волокон из полиимидов

| Формула полимерного звена | Условное название полимера | при 20° | | | Модуль κГ/мм ² |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------|------|------------------------------|
| | | Проч- ность, κГ/мм ² | Удлине- ние, % | | |
| | ИМ | 56–65 | 10–16 | 1000 | |
| | ПФГ | 77–100 | 8–10 | 2500 | |
| | ДФО | 35 | До 120 | 500 | |
| | ДФО–ФГ | 60–100 | 6–10 | 2000 | |
| | ИМС | 40–45 | 12–15 | 500 | |
| | ИМБ | 63 | 12 | — | |

П р и м е ч а н и е. кр – кристаллический, ам – аморфный.

лизации ПАК) переход ПАК – ПИ сопровождается кристаллизацией (рис. 5).

Резкое увеличение жесткости макроцепей автоматически влечет за собой повышение температуры плавления или размягчения и потерю растворимости. Однако молекулы некоторых ПИ, несмотря на жесткие циклы, сохраняют еще достаточный запас гибкости, чтобы плавиться и в определенных условиях кристаллизоваться в виде сферолитов [12].

Повышение температуры имидизации до некоторого предела (за которым уже начинается деструкция) приводит к росту степени имидизации и соответственно к более совершенной структуре кристаллической решетки. Одновременно происходит и улучшение механических свойств волокон: на лабораторных установках удается получать прочность порядка 100 кГ/мм².

Таблица 2

различного химического строения

| Температура плавления или рас.мягчения, °С | Упругодочен- ность | Проч- ность, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ | $\frac{\sigma_{300}}{\sigma_{20}}, \%$ | Температура полупотери прочности, °С | Прочность σ после прогре- вания при 300° | | | |
|-----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----|
| | | | 100 час. | | 200 час. | $\frac{\sigma_{300}}{\sigma_{20}}, \%$ | $\frac{\sigma_{300}}{\sigma_{20}}, \kappa\Gamma/\text{мм}^2$ | |
| | | при 300° на воздухе | | | $\frac{\sigma_{300}}{\sigma_{20}}, \%,$ | $\frac{\sigma_{300}}{\sigma_{20}}, \kappa\Gamma/\text{мм}^2$ | | |
| 500 | кр | 26 | 40 | 250 | 34 | 68 | 34 | 68 |
| 500 | кр | 55 | 55 | 320 | 51 | 51 | 46 | 46 |
| 280 | ам | — | — | — | — | — | — | — |
| 420 | кр | 30 | 30 | 225 | 30 | 67 | 29 | 55 |
| 500 | ам | 22 | 50 | 300 | 28 | 70 | 24 | 60 |
| 410 | — | 31 | 50 | 340—360 | 48 | 75 | — | — |

С уменьшением скелетной жесткости например при переходе к полиэфироимидам, повышается способность цепей к дополнительной ориентации, которая приводит к дальнейшему росту прочности на разрыв, вплоть до 150—160 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$.

Удивительным свойством высокоориентированных ПИ-волокон является сочетание высокой прочности с эластичностью, остающейся практически неизменной в диапазоне температур от —200 до 400°. Такой комплекс свойств удовлетворительно объясняется моделью надмолекулярной структуры с так называемыми согласованными боковыми нарушениями (корреляция изгибов или поворотов смежных цепей). Эта модель допускает необычное, на первый взгляд, существование относительно высокой степени кристалличности с «рыхлой» структурой фибрилл, а умеренную внутрифибрillярную упаковку — с высокой (близкой к 100%) долей проходных цепей в фибрillах.

Полученные значения периодов идентичности структуры вдоль оси волокон ПИ и ПФГ позволяют свести набор возможных конформаций к нескольким наиболее вытянутым конформациям звеньев, длины проекций которых на ось молекулы мало или совсем не различаются между

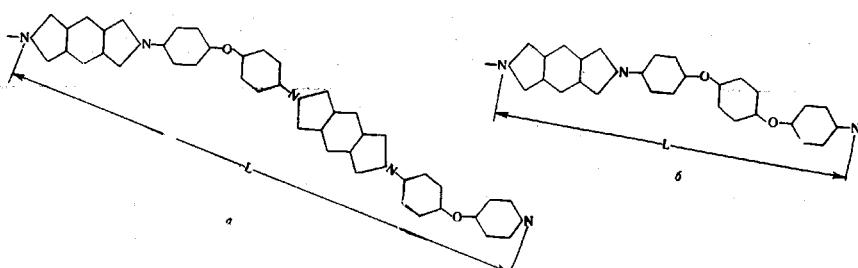


Рис. 6. Конформация макромолекул полииамида ПМ (а) и полииамида ПФГ (б)

собой. На рис. 6 представлены конформации макромолекул повторяющихся звеньев ПМ и ПФГ. Оценивая, исходя из предложенных возможных конформаций полимерных цепей, способность полииамидов к ориентационной вытяжке, можно сделать вывод о том, что полииамид ПМ, конформация повторяющихся звеньев которого

представляет зигзаги с очень длинными прямыми участками, должен обладать значительно худшей способностью к ориентации, а волокна из него — худшей способностью к ориентации и меньшей прочностью на разрыв и на изгиб по сравнению с полииамидом ПФГ. Эти результаты подтверждаются данными, приведенными в табл. 2 [13].

Рассмотрение свойств полииамидов показывает, что некоторые из них, такие как высокая термостабильность, радиационная стойкость, хорошие диэлектрические характеристики — присущи всем представителям этого класса. Поэтому можно связать общность этих свойств с особенностью химического строения полииамидов,

Рис. 7. Зависимость динамического модуля упругости (частота 72 гц) от температуры для полииамидов ПФГ (1) и ДФО (2)

а именно с наличием в основной цепи ароматических и имидных циклов, с характерной для них химической и термической устойчивостью вследствие наличия симметричности и сильного межмолекулярного взаимодействия. Другие свойства полииамидов, такие как способность к деформации при механических нагрузках, способность к переходу в высокоэластическое состояние и кристаллизации определяется наличием гибких «шарнирных» звеньев.

Полииамиды, обладающие жесткой структурой макромолекул, имеют наибольшую плотность и модуль упругости, наименьшую эластичность, не плавятся и не размягчаются. При введении гибких шарнирных звеньев в макромолекулы полииамидов резко меняются их механические свойства. Существенное значение для проявления подвижности макромолекул полииамидов играет порядок расположения гибких звеньев относительно жестких циклических участков цепи, как это видно на рис. 7, где приве-

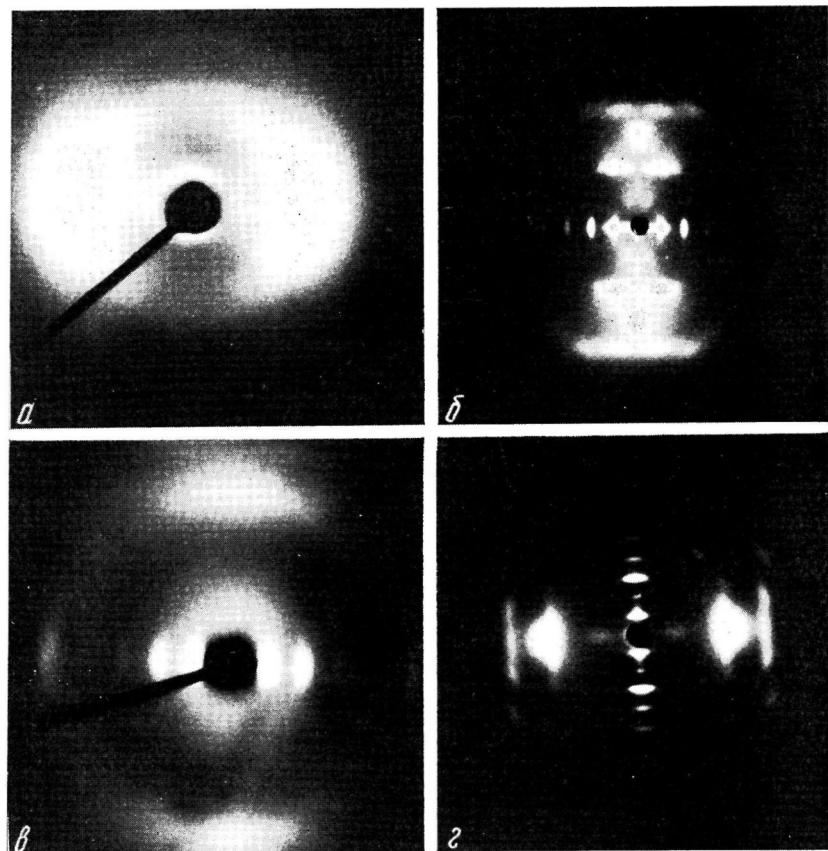


Рис. 5. Рентгенограмма волокна полиамидокислоты ПМ (а), поликаримида ПМ (б), полиамидокислоты ПФГ (в) и поликаримида ПФГ (г)

дены температурные зависимости модуля упругости двух полиаримидов ПФГ и ДФО с равным количеством циклических и гибких участков цепи на звено макромолекул.

В данном случае способность к переходу в высокоэластическое состояние зависит не только от порядка расположения простых эфирных групп [14]. Изучение диэлектрической релаксации полиаримидов показало, что сегментальная и локальные формы подвижности макромолекул зависят от химического строения повторяющегося звена цепи.

Выводы

1. Рассмотрены некоторые закономерности образования полиамидокислот при взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов.
2. Установлено, что уменьшение скорости циклизации при термической имидизации полиамидокислот связано с изменением физического состояния образующегося полиаримида.
3. Показано влияние химического строения полиаримидов на их структуру и физико-химические свойства.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адро́ва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
3. В. В. Кудрявцев, Диссертация, 1970.
4. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, и др., Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
5. В. В. Коршак, Б. В. Локшин, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., А11, 2077, 1969.
6. J. A. Kgeuz, A. L. Endgeuz et al., J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
7. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
8. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 139.
9. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Там же, стр. 94.
10. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., (в печати).
11. Л. Т. Казарян, Д. Я. Цваники и др., Высокомолек. соед. (в печати).
12. В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, Н. А. Адро́ва, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 174, 1352, 1967.
13. Л. Н. Коржавин, Диссертация, 1970.
14. А. П. Рудаков, Н. А. Адро́ва, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.

A STUDY OF THE SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYARIMIDES (POLYARIMIDES)

M. M. Koton

Summary

Several regularities of polyamida acid synthesis during the interaction of tetracarboxylic dianhydrides with aromatic diamines are presented. It was established that the decrease in the rate of cyclization during thermal imidization of polyamidoacids is connected with the change in the physical state of the formed polyarimide. It was shown that the chemical structure of polyarimides influences their structure and physical and chemical properties.