

УДК 541.64:542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИИМИДОВ

*B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский,  
З. В. Геращенко, Н. И. Лушкина*

В большинстве работ, посвященных термостойким полимерам, исследование термостойкости сводится в основном к термогравиметрическому анализу в инертной среде (термическая деструкция) или на воздухе (термоокислительная деструкция). При этом часто не удается проследить за некоторыми деструктивными процессами, не приводящими к заметному изменению веса полимера. Вместе с тем многие новые высокотермостойкие, с точки зрения термогравиметрического анализа, полимеры являются полимерами конденсационного типа, гетеросвязи в которых часто гидролитически менее прочны, чем термические, и термостойкость которых может лимитироваться устойчивостью в первую очередь к ионным, а не к радикальным воздействиям. К таким ионным деструктивным процессам прежде всего относится гидролиз, вызывающий изменение химического строения гетероцепочного полимера, уменьшение его молекулярного веса и изменение вследствие этого его физико-механических свойств.

Задачей данной работы явилось изучение гидролитической устойчивости полииimidов, высокая стойкость к термоокислительной деструкции которых хорошо известна [1]. Для исключения влияния на результаты гидролиза диффузионных факторов исследование гидролитической устойчивости полимеров проводили в растворе.

В качестве объектов исследования были выбраны ароматические полииimidы, отличающиеся строением как аминной, так и кислотной компоненты (табл. 1), что позволило оценить влияние строения и взаимного расположения различных группировок на гидролитические свойства полииimidов.

Все полииimidы, за исключением полимера 9 (табл. 1), были получены методом одностадийной полициклизации в нитробензоле при 210—220°. Полииimid на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона получен двухстадийной поликонденсацией с химической циклизацией полiamидокислоты, обеспечивающей образование линейных, не спищих полииimidов [2]. Как видно из табл. 1, все полииimidы хорошо растворимы в нитробензоле, амидных или хлорированных растворителях и имеют достаточно высокий молекулярный вес ( $\eta_{in}$ ). Данные ИК-спектроскопии подтверждают их химическое строение (т. е. полииimidы не содержат в своем составе амидокислотных звеньев).

Гидролиз полииimidов осуществляли в запаянных ампулах из стекла ширекс, нагреваемых при 100—225°\* в качающемся автоклаве. Опыты проводили при 10%-ной концентрации растворов полимеров в нитробензоле, в котором полииimidы не деструктируют при нагревании. Поскольку  $\eta_{in}$  растворов исходных полимеров несколько отличались друг от друга, сравнение гидролитической устойчивости проводили сопоставлением относительного падения вязкости ( $\eta_{in} / (\eta_{in})_{исх}$ ). На рис. 1 приведены за-

\* При этих температурах термическая деструкция полииimidов не идет [3].

вистимости  $\eta_{In} / (\eta_{In})_{\text{исх}}$  исследованных нами полимеров от температуры гидролиза при концентрации воды 30 мол.% на элементарное звено полимера.

Анализируя полученные кривые, можно заметить, что в ряду выбранных нами ароматических полиимидов во всем интервале исследованных температур наименьшей гидролитической устойчивостью отличаются полипиромеллитимид анилинфталеина и полиимид на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилсульфона и анилинфлуорена (кривые 1 и 2). Значительно

Таблица 1

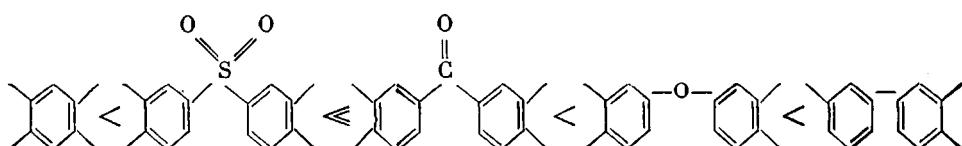
Полиимиды, полученные одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в нитробензоле при 210°

Полимер №	Диангидрид	Диамин	$\eta_{In}$ раствора полимера (0,05 г/10 мл) при 25°, дЛ/г	Растворимость *
1	Пиромеллитовый диангидрид	3,3-Бис-(4-аминофенил)фталид	1,03 (ДМФА)	ДМФА, нитробензол, трикрезол
2	Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенил)-сульфона	9,9-Бис-(4-аминофенил)флуорен	0,99 (ДМФА)	ДМФА, нитробензол
3	Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенил)-диметилсилана	9,9-Бис-(4-аминофенил)антрон-10	1,10 (TXЭ)	Хлороформ, TXЭ, нитробензол
4	Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенил)-оксида	1,8-Окталидендиамин	1,25 (TXЭ)	Хлороформ, TXЭ, нитробензол, трикрезол
5	»	3,3-Бис-(4-аминофенил)фталид	0,95 (ДМФА)	ДМФА, хлороформ, нитробензол, трикрезол
6	»	9,9-Бис-(4-аминофенил)флуорен	0,84 (ДМФА)	ДМФА, TXЭ, нитробензол
7	Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенила)	9,9-Бис-(4-аминофенил)флуорен	1,49 (TXЭ)	TXЭ, нитробензол, трикрезол
8	»	3,3-Бис-(4-аминофенил)фталид	0,96 (TXЭ)	TXЭ, нитробензол
9 **	Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенил)-бензофенона	9,9-Бис-(4-аминофенил)флуорен	0,92 (ДМФА)	ДМФА, хлороформ

\* ДМФА — диметилформамид, TXЭ — тетрахлорэтан.

\*\* Получен двухстадийной поликонденсацией.

более устойчивы полиимиды, содержащие в основной цепи простые эфирные связи, кетогруппы, дифенильные и диметилсилильные группировки. Сравнение свойств двух рядов полиимидов — на основе анилинфталеина (полимеры 1, 5, 8, табл. 1) и анилинфлуорена (полимеры 2, 6, 7, 9, табл. 1) с различными диангидридами позволяет выявить влияние химического строения различных группировок на гидролитическую устойчивость полиимидов. В порядке увеличения гидролитической устойчивости остатки тетракарбоновых кислот можно, по-видимому, расположить в следующий ряд:



Сравнительно низкая гидролитическая устойчивость полипиромеллитимида анилинфталеина и полиимода 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилсульфона и анилинфлуорена, очевидно, обусловлена в первую очередь

влиянием электроноакцепторных карбонильных группировок в имидном цикле, а также сульфоновых группировок, ослабляющих C—N-связь такого цикла. Поскольку в циромеллитовом диангидриде карбонильные группы находятся в одном ядре, это влияние сильнее, чем в других диангидридах, в которых эти группировки, находящиеся в различных ядрах, удалены друг от друга. Это хорошо согласуется с литературными данными по подверженности гидролизу ангидридов различных тетракарбоновых кислот [4]. Активирующее действие —  $\text{SO}_2$ -группы на распад гетеросвязи можно проиллюстрировать также данными по ароматическим полизэфирсульфонам [5], в которых простая эфирная связь, ослабленная —  $\text{SO}_2$ -группой, легко расщепляется под действием воды и щелочей.

Сопоставление данных рис. 1 (кривые 5 и 6) показывает, что гидролиз полиимидов дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, отличающихся строением остатка ароматического диамина, протекает приблизительно одинаково. Напротив, замена ароматического диамина на более основный алифатический приводит к резкому понижению гидролитической устойчивости полиимida (кривая 4). Из рис. 1 видно также, что полностью ароматические полиимиды при сравнительно низких температурах деструктируются в незначительной степени. Гидролиз их начинается в растворе при температуре выше 150°.

Сопоставление данных рис. 1 (кривые 5 и 6) показывает, что гидролиз полиимидов дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, отличающихся строением остатка ароматического диамина, протекает приблизительно одинаково. Напротив, замена ароматического диамина на более основный алифатический приводит к резкому понижению гидролитической устойчивости полиимida (кривая 4). Из рис. 1 видно также, что полностью ароматические полиимиды при сравнительно низких температурах деструктируются в незначительной степени. Гидролиз их начинается в растворе при температуре выше 150°.

Рис. 1. Относительное изменение  $\eta_{\text{in}}$  полиимидов от температуры гидролиза в растворе в нитробензоле при концентрации воды в системе 30 моль/осново-моль, 6 час. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

100° и довольно интенсивно протекает при температуре выше 150°.

Нами был изучен также гидролиз полиимидов при 200° при различных количествах воды в системе  $c$ . Как видно из рис. 2, наиболее резко

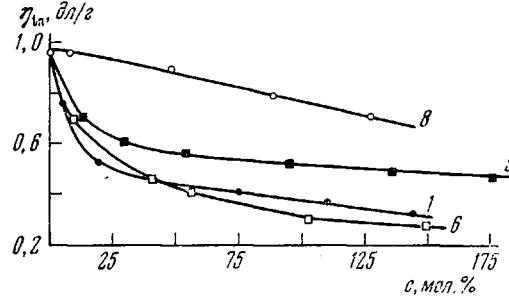


Рис. 2

Рис. 2. Гидролиз полиимидов 8; 5; 1 (цифры у кривых) и полиимida 4 — кривая 6 в нитробензоле при 200° в течение 6 час.

Рис. 3. Зависимость  $\eta_{\text{in}}$  полиимida на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида и анилинфлуорена от продолжительности гидролиза в воде при 100° (1 вес. ч. полимера в 200 вес. ч. воды)

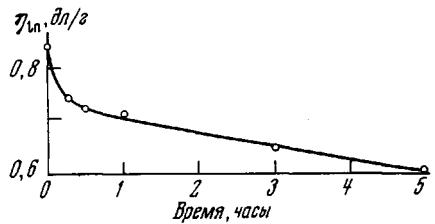


Рис. 3

молекулярный вес полиимидов ( $\eta_{\text{in}}$ ) уменьшается при добавлении небольших количеств воды (5—15 мол. %). При дальнейшем увеличении количества воды  $\eta_{\text{in}}$  уменьшается уже не столь сильно, стремясь к некоторому равновесному значению.

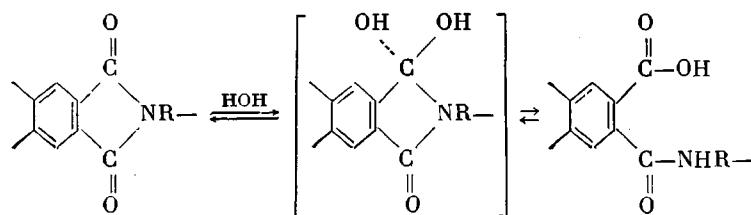
На рис. 3 приведена кривая зависимости  $\eta_{\text{in}}$  полиимida 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилоксида и анилинфлуорена (полимер 6, табл. 1) от

продолжительности гидролиза при кипячении его в воде. В этом случае также наибольшее уменьшение молекулярного веса наблюдается в начальный период времени.

Таким образом, из полученных данных видно, что все полиимиды деструктируются под действием воды при повышенных температурах, причем степень деструкции во многом определяется химическим строением полимера.

Такая сравнительно низкая гидролитическая устойчивость полиимидов обусловлена своеобразным строением имидного цикла, представляющего собой ацилзамещенный амид, в связи с чем стабилизация C—N-связи имида за счет свободной пары электронов на атоме азота ослаблена.

На основании вышеизложенного, а также учитывая литературные данные по гидролизу имидов ароматических дикарбоновых кислот (например, N-метилфталимида [6]), можно полагать, что гидролиз полиимидов в нейтральной среде идет через тетраэдрические соединения по следующей схеме:



Деструкция же полимера, сопровождающаяся разрывом основной цепи, обусловлена, очевидно, неустойчивостью образующейся полиимидокислоты. Учитывая высокую скорость гидролиза последней [7, 8], связанную с наличием карбоксильных групп в о-положении к амидным связям [9], по-видимому, можно полагать, что лимитирующей стадией деструкции полиимидов является первая — разрыв имидного цикла.

При проведении гетерофазного гидролиза деструкция также имеет место, однако в этом случае наглядно проявляется роль диффузионных факторов. Так, гидролиз полиимida с алифатическими фрагментами в цепи, имеющего кристаллическое строение (полимер 4, табл. 2), идет значительно медленнее, чем в растворе, и в этих условиях данный полиимид в отличие от чисто ароматических (аморфных) полиимидов практически не деструктируется. Этим наглядно иллюстрируется роль структурного фактора в устойчивости полиимидов к гидролизу. Подтверждением сказанного являются и расчетанные нами коэффициенты упаковки  $K^*$  (доли занятого объема)

Изменение  $\eta_{\text{In}}$  полиимидов после прогревания их порошков в воде при  $150^\circ$  в течение 6 час.  
(на 1 вес. ч. полимера 200 вес. ч. воды)

Полимер, № (из табл. 1*)	$\eta_{\text{In}}^*$ (0,05 г/10 мл), д.г/з	
	исходного полимера	после об- работки
1	1,03	0,20
2	0,96	0,26
3	1,10	0,58
4	1,25	1,00
5	0,95	0,30
6	0,84	0,41
9	0,92	0,39

\* Полимеры 1, 2, 5–9 — в ДМФА, 3, 4 — в ТХЭ.

\* Коэффициент упаковки  $K$  рассчитан по формуле [10]:  $K = \frac{\sum \Delta V_i}{M/d}$ , где  $\Sigma \Delta V_i$  — собственный мольный объем атомов, входящих в повторяющееся звено полимера,  $M$  — молекулярный вес этого звена,  $d$  — плотность полимера. Величины  $\Delta V_i$  для различных атомов и атомных групп были взяты из работы [10]. Плотности полиимидов согласно нашим измерениям составляли: для полиимida 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и октаметилендиамина —  $1,415 \text{ г/см}^3$ , для полиимida 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и анилинфлуорена —  $1,266 \text{ г/см}^3$ .

макромолекул в пленках полиимидов 3, 3', 4, 4'-тетракарбоксидифенил-оксида и октаметилендиамина (полимер 4, табл. 2), 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и анилинфлуорена (полимер 6, табл. 2), равные соответственно 0,752 и 0,662.

Таким образом, на гидролитическую устойчивость полиимидов оказывает влияние не только их химическое строение, но и структура.

### Выводы

1. Изучен гидролиз полиимидов различного химического строения в растворе в нитробензоле в интервале температур 100—225° с различными количествами воды.

2. Показано, что в ряду чисто ароматических полиимидов наименьшей стойкостью к гидролизу обладают полиимиды пиromеллитовой и 3, 3', 4, 4'-дифенилсульфофтетракарбоновой кислот, имеющих более ослабленную —С—N-связь имидного цикла, а наибольшей — полиимиды 3, 3', 4, 4'-дифенилтетракарбоновой кислоты.

3. Показано, что гидролитическая устойчивость полиимидов зависит не только от их химического строения, но и от физической структуры.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
4 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Грибкова, В. В. Родз, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 220, 1970.
2. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
4. С. А. Закоцников, К. П. Померанцева, Н. В. Николаева, Высокомолек. соед., Б11, 483, 1969.
5. R. N. Johnson, A. G. Farukam, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2415, 1967.
6. J. Brown, S. C. K. Su, J. A. Shafer, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4468, 1966.
7. S. D. Bruck, Polymer, 5, 435, 1964.
8. S. D. Bruck, Polymer, 6, 319, 1965.
9. M. L. Bender, G.-L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
10. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.

---

### INVESTIGATION OF THE HYDROLYTIC STABILITY OF SOME POLYIMIDES

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ya. S. Vygodskii,  
Z. V. Gerashchenko, N. I. Lushkina*

#### Summary

It is shown that all polyimides are liable to hydrolysis at high temperatures, the least stable being polypyromellitimides and polyimides based on 3,3',4,4'-tetracarboxy-diphenylsulfone, and the most stable-polyimides based on 3,3',4,4'-tetracarboxyphenyl oxide and 1,8-octamethylenediamine when heated in water, practically does not undergo degradation.

---