

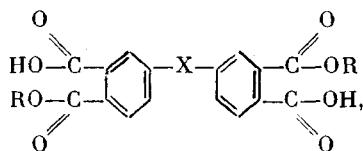
УДК 541.64 : 547.1'128

ВЛИЯНИЕ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО
ЭФИРА НА ПРОЦЕСС ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИИМИДА

*Б. А. Киселев, А. И. Михальский, И. Ф. Давыдова,
П. М. Танунина, Я. С. Выгодский*

Синтез азотсодержащих гетероциклических полимеров значительно расширил область практического применения полимерных материалов, позволил улучшить их физико-механические характеристики и увеличить температурно-временные режимы эксплуатации. Широкое практическое применение нашли полиимиды. Среди них высокой термостабильностью и механической прочностью при повышенной температуре обладает полимер, полученный на основе ароматического диамина и полифункционального кислого эфира [1]. Наряду с органическими полиимидами синтезированы полиоргансилоксаны, содержащие имидогруппы в полимерной цепи [2] или в органическом радикале [3].

В связи с этим настоящая работа, с одной стороны, предусматривала исследование имидизации олигомера, полученного на основе *m*-фенилендиамина и кислого эфира строения

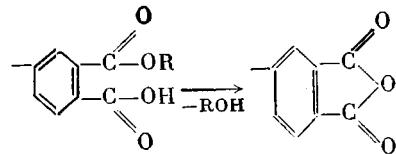


с другой — изучение влияния аминосодержащего кремнийорганического эфира на химические превращения полимера.

В качестве метода исследования была выбрана ИК-спектроскопия. Для того, чтобы получить достаточно четкие спектры и рассчитать оптическую плотность ряда полос, раствор олигомера наносили на подложку, прозрачную для ИК-лучей, и затем при 50° в высоком вакууме удаляли растворитель. Образец последовательно прогревали при различных температурах (100—400°) в течение 2—5 час., регистрируя каждый раз его ИК-спектры.

В процессе термообработки олигомера в спектре наблюдаются существенные изменения (рис. 1). Интересной особенностью рассмотренных спектров является появление полосы 1850 cm^{-1} , оптическая плотность D которой при дальнейшей термообработке (до 200°) возрастает и заметно снижается лишь с повышением температуры до 330°. Для полного исчезновения полосы 1850 cm^{-1} полимер потребовалось выдержать при 375—400° в течение 2 час. (рис. 1, б). Наблюдавшаяся нами полоса поглощения относится к колебаниям C=O в цикле, отличном от имидного (1780 cm^{-1}), и применительно к данной системе может быть связана с образованием ангидридных групп [4]. Ее появление, вероятно, вызвано побочной внут-

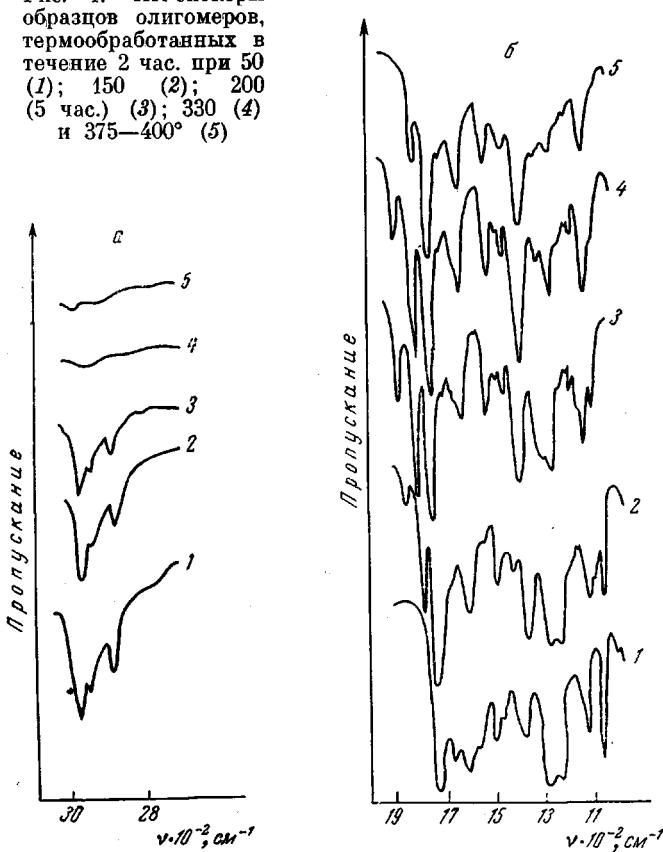
римолекулярной реакцией⁶ кислого эфира, протекающей по схеме



С дальнейшим ростом температуры образовавшиеся ангидридные группы участвуют во взаимодействии и постепенно исчезают. Однако для полного их устраниния требуется температура выше 330°.

Процесс имидизации обычно контролируют [5, 6] по полосам валентных C=O- (1780 cm^{-1}) и C—N- (1375 cm^{-1}) колебаний в имидном цикле.

Рис. 1. ИК-спектры образцов олигомеров, термообработанных в течение 2 час. при 50 (1); 150 (2); 200 (5 час.) (3); 330 (4) и $375-400^\circ$ (5)



Из приведенных спектров (рис. 1, а) очевидно, что имидизация сопровождается последовательным уменьшением интенсивности полос в области $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, которая соответствует валентным C—H-колебаниям в группировках R—O—C= . Вместе с тем (рис. 1, б) уменьшается интенсивность полос 1285 , 1245 , 1135 и 1080 cm^{-1} , которые соответствуют валентным C—O—C-колебаниям и деформационным O—H-колебаниям карбоксильных групп.

Интересно было проследить за изменением относительной интенсивности характеристических полос в процессе имидизации. С этой целью были рассчитаны оптические плотности полос в максимумах. Проведенные расчеты (рис. 2) показали, что, изменяясь, полоса 1285 cm^{-1} следует за

полосой 1080 см^{-1} , а наблюдавшиеся расхождения лежат в пределах возможных ошибок. В соответствии с полосой 1080 см^{-1} изменяются также оптические плотности полос валентных C—H-колебаний в алифатических группах (2965 , 2940 и 2880 см^{-1}). Таким образом, рассмотренная выше совокупность полос характеризует колебания фрагмента $\text{Ar}-\text{C}-\text{OR}$: по-



лосы 1080 и 1285 см^{-1} характерны для симметричных и асимметричных валентных C—O—C-колебаний в ароматическом эфире [7].

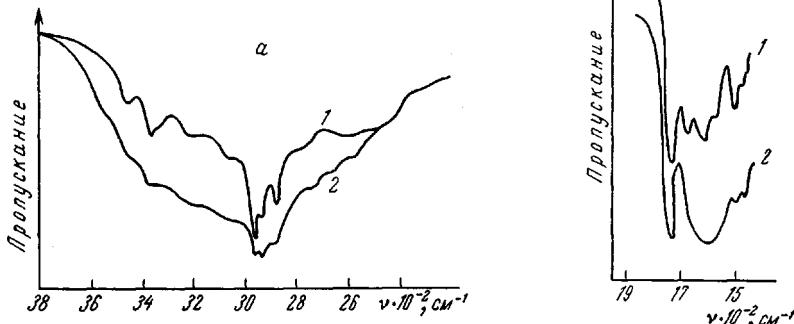
Подобного соответствия не наблюдалось для полос 1245 и 1080 см^{-1} : отношение их оптических плотностей постепенно возрастало от $1,8$ до $2,8$ (рис. 2). Вероятно, полоса 1245 см^{-1} относится не к эфирной, а к карбоксильной группе и связана с деформационными колебаниями O—H.

Для того, чтобы установить возможное влияние аминосодержащего кремнийорганического эфира на процесс имидизации, в сопоставлении с описанными были рассмотрены спектры олигомера, содержащего 15% модификатора. Особенности, связанные с его присутствием, проявляются в спектрах еще до начала имидизации (рис. 3), когда полоса 1780 см^{-1} отсутствует. В первую очередь следует отметить сильное увеличение поглощения в области 3500 — 2500 см^{-1} (рис. 3, a), которая характеризует колебания кислотных OH-групп, связанных водородной связью. Кроме того, сильно изменяется форма полосы 1600 см^{-1} (рис. 3, б), которая характеризует колебания амидной группы. Это изменение можно связать с появлением в полимере амидных групп, сильно ассоциированных водородной связью.

Рис. 2. Изменение оптической плотности полос поглощения 1285 (1); 1245 (2); 2965 (3) и 2940 см^{-1} (4) относительно полосы 1080 см^{-1} (D_v / D_{1080}) в процессе термообработки олигомера

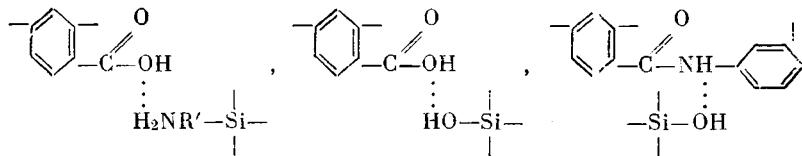
кислотных OH-групп, связанных водородной связью. Кроме того, сильно изменяется форма полосы 1600 см^{-1} (рис. 3, б), которая характеризует колебания амидной группы. Это изменение можно связать с появлением в полимере амидных групп, сильно ассоциированных водородной связью.

Рис. 3. ИК-спектры исходного олигомера (1) и модифицированного аминосодержащим кремнийорганическим эфиром (2) после термообработки при 50° (2 часа)



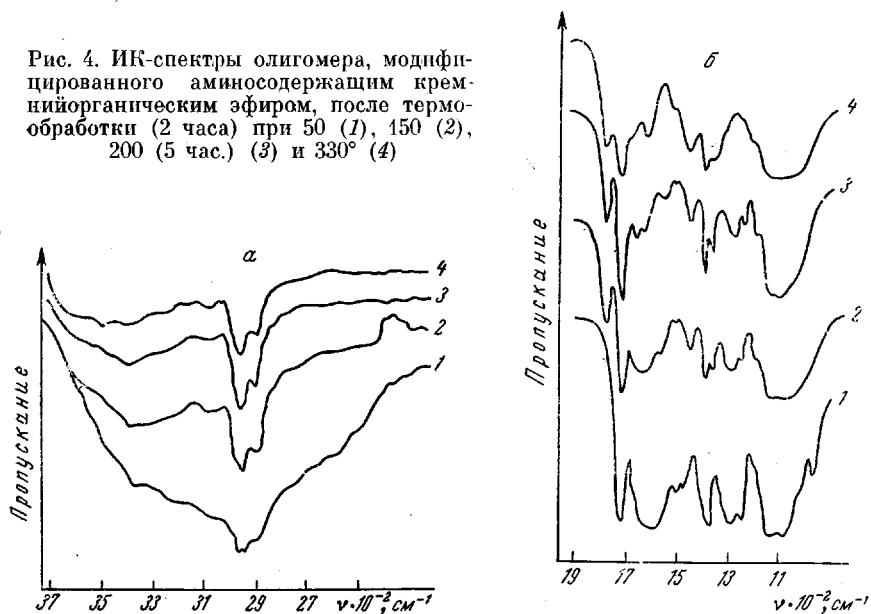
Таким образом, введенный модификатор уже при невысоких температурах (50°) взаимодействует с олигомером, образуя, вероятно, водородные связи с его карбоксильными и амидными группами. Действительно, использованный кремнийорганический эфир содержит аминные и силанольные группы, которые могут принять участие в таком взаимодействии. При этом

возможно образование следующих ассоциатов:



Термообработка при 150–200° приводит к разрушению образованных ассоциатов: поглощение за счет водородных связей уменьшается (рис. 4, а).

Рис. 4. ИК-спектры олигомера, модифицированного аминосодержащим кремнийорганическим эфиром, после термообработки (2 часа) при 50 (1), 150 (2), 200 (5 час.) (3) и 330° (4)



В результате модификации в спектрах олигомера, термообработанного при 150–330°, появляется ряд существенных особенностей (рис. 4). Так, с введением в олигомер добавки аминосодержащего кремнийорганического эфира полоса 1850 cm^{-1} не проявляется. На этом основании можно утверждать, что введенный модификатор подавляет побочную внутримолекулярную циклизацию кислого эфира, взаимодействуя с ним. Возможно, что взаимодействие идет через стадию образования ангидрида, который затем разрушается, так как аминосодержащий кремнийорганический эфир легко реагирует с ангидридами кислот, образуя кремнийорганические амиды или имиды [3].

Отмеченная особенность интересна тем, что структурные превращения полимера в присутствии аминосодержащего кремнийорганического эфира завершаются гораздо раньше. В этом случае не требуется дополнительной термообработки при высоких температурах (выше 330°), необходимых для раскрытия ангидридного цикла, который образуется в случае немодифицированного олигомера. Другая особенность состоит в том, что с введением модификатора изменение интенсивности полос 1285 и 1245 cm^{-1} друг относительно друга становится иным (рис. 5). Если в немодифицированном олигомере оптическая плотность полосы 1285 cm^{-1} уменьшалась быстрее (при 200° $D_{1285}/D_{1245} = 0,86$), то с введением модификатора быстрее уменьшается оптическая плотность полосы 1245 cm^{-1} (при 200° $D_{1285}/D_{1245} = 1,55$). Напрашивается вывод о меньшей степени участия эфирных

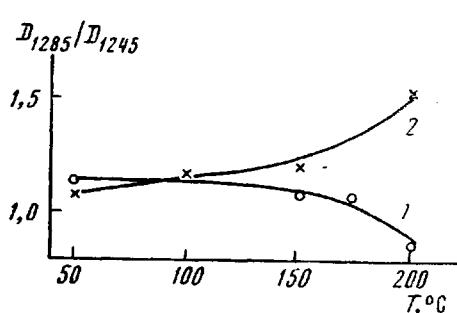


Рис. 5. Относительное изменение оптической плотности полос 1285 и 1245 см^{-1} в ИК-спектрах исходного (1) и модифицированного (2) олигомера после термообработки

водородных связей в спектре модифицированного олигомера уменьшается, полоса с максимумом 1135 – 1080 см^{-1} становится все более размытой, что свидетельствует об увеличении числа эфирных групп этого типа.

Основываясь на сделанных наблюдениях, можно предположить, что в результате термообработки модифицированного олигомера происходит переход от водородной связи $\text{O}=\text{C}-\text{OH} \cdots \text{OH}-\text{Si}-$ к химической связи $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{Si}-$. В результате этих превращений уменьшается число карбоксильных групп (1245 см^{-1}) и образуются новые эфирные связи. Полоса

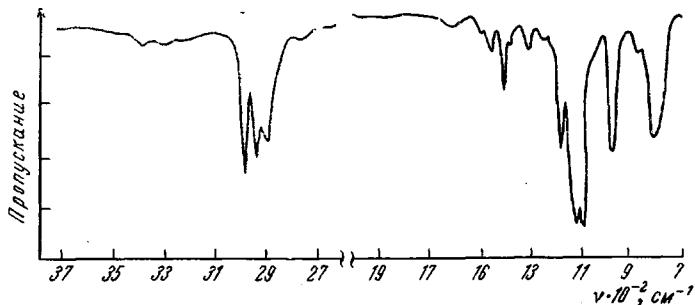


Рис. 6. ИК-спектр аминосодержащего кремнийорганического эфира

1285 см^{-1} отсутствует в спектре аминосодержащего кремнийорганического эфира (рис. 6) и характеризует колебания эфирных групп при наличии заместителя с двойными связями, в том числе и ароматического [7]. Отсюда понятно изменение отношения D_{1285}/D_{1245} с введением модификатора. Образованный за счет его взаимодействия с олигомером эфир, являясь ароматическим, дает вклад в полосу 1285 см^{-1} и увеличивает ее оптическую плотность относительно полосы 1245 см^{-1} .

Вполне вероятно взаимодействие аминогруппы модификатора с карбоксильной и эфирной группами олигомера, в результате которого образуются амид и имид. Однако проследить это по колебаниям аминогрупп кремнийорганического эфира практически невозможно, так как характерные для них полосы (3400 – 3200 см^{-1}) выражены крайне слабо (рис. 6). Некоторые полосы модификатора удалось проследить в спектре полиимida. Это полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$, которые имеются и в спектре немодифицированного полимера, но практически полностью исчезают после его выдержки при 330° (рис. 1, a). В спектре же модифицированного

групп (1285 см^{-1}) в процессе имидизации. Однако этому противоречат изменения, наблюдавшиеся в области 1135 – 1080 см^{-1} , которая также характеризует колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Модифицированный полимер в отличие от исходного дает в этой области широкую полосу колебаний (ср. рис. 4, б и рис. 1, б), которая свидетельствует о появлении в системе дополнительных эфирных связей. Помимо отмеченных выше, это могут быть колебания $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ - или $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей самого аминосодержащего кремнийорганического эфира или его производных. По мере того, как поглощение за счет модифицированного олигомера уменьшается, полоса с максимумом 1135 – 1080 см^{-1} становится все более размытой, что свидетельствует об увеличении числа эфирных групп этого типа.

Основываясь на сделанных наблюдениях, можно предположить, что в результате термообработки модифицированного олигомера происходит переход от водородной связи $\text{O}=\text{C}-\text{OH} \cdots \text{OH}-\text{Si}-$ к химической связи $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{Si}-$. В результате этих превращений уменьшается число карбоксильных групп (1245 см^{-1}) и образуются новые эфирные связи. Полоса

полимера они сохраняются (рис. 4, а). На этом основании можно считать, что, несмотря на жесткие условия термообработки (330° – 2 часа), введенный модификатор не подвергается деструкции.

Таким образом, при имидизации полимера действие аминосодержащего кремнийорганического эфира направлено на подавление внутримолекулярной реакции кислого эфира, приводящей к образованию ангидридных циклов, и обусловлено взаимодействием аминных и сианольных групп модификатора с эфирными и карбоксильными группами полимера, которому, вероятно, предшествует образование водородных связей. Благодаря участию аминосодержащего кремнийорганического эфира в процессе имидизации, структурные превращения полимера завершаются при более низких температурах.

Авторы благодарят Э. В. Броун за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Выводы

1. Помимо основной реакции имидизации, протекающей с участием эфирных и карбоксильных групп, в процессе термообработки олигомера, полученного на основе *m*-фенилендиамина и полифункционального кислотного эфира, имеет место побочная реакция, приводящая к образованию ангидридных групп и обусловленная, вероятно, внутримолекулярной циклизацией кислого эфира.

2. Образованные ангидридные группы участвуют в дальнейшей имидизации, начиная лишь с $\sim 330^\circ$. В связи с этим для завершения структурных превращений полимера требуются крайне высокие температуры 375 – 400° . Аминосодержащий кремнийорганический эфир взаимодействует с олигомером, что исключает образование ангидридных групп, вследствие чего структурные превращения полимера заканчиваются раньше.

Поступила в редакцию
1 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. U. L. Bell, J. Polymer Sci., B5, 941, 1967.
2. H. Kuckertz, Makromolek. Chem., 98, 101, 1966.
3. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо, Высокомолек. соед., B12, 628, 1970.
4. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., A12, 317, 1970.
6. Е. Ф. Федорова, М. А. Адрова, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., B10, 273, 1968.
7. Применение спектроскопии в химии, под ред. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.

INFLUENCE OF THE AMINE-CONTAINING ORGANO-SILICON ETHER ON THE CYCLIZATION OF POLYIMIDE

B. A. Kiselev, A. I. Mikhalkin, T. F. Davydova,
P. M. Tanunina, Ya. S. Vygodskii

Summary

It is shown that nitrogen-containing organo-silicon ether takes active part in the imidization of the oligomer based on *m*-phenylenediamine and polyfunctional acid ester. This leads to formation, after heat treatment of polymer, of organo-silicon amides and imides. Due to the modifier, the structural transformations in polymer are over at lower temperatures. This fact is associated with the suppression of the side intramolecular reaction of the acid ester, leading to appearance of anhydride groups.