

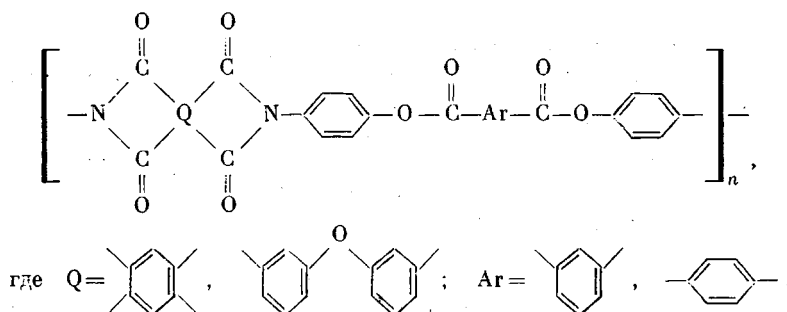
УДК 541.64 : 542.953

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ

М. М. Котон

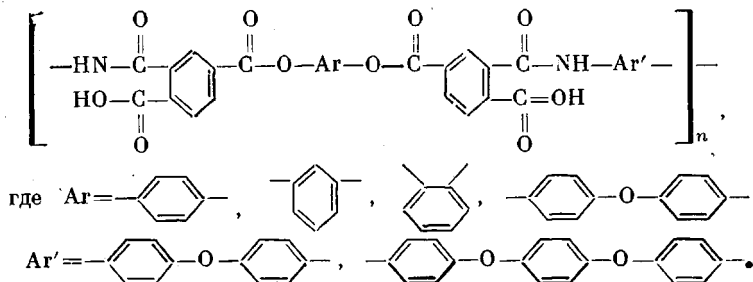
В области изучения термостойких поликонденсационных полимеров большое внимание привлекают ароматические полиимиды и их производные. Среди таких производных особенно интересны полиэфиримиды (ПЭИ), которые содержат в основной полимерной цепи наряду с имидными циклами еще сложноэфирные группы [1]. Благодаря особенностям строения ПЭИ находят практическое применение в первую очередь как электроизоляционные материалы [2]. ПЭИ могут содержать сложноэфирные группы в диаминной [3] или в диангидридной компоненте [4]. В связи с тем, что структура и свойства ПЭИ изучены недостаточно нами были синтезированы ПЭИ двух типов на основе изомерных ароматических диаминов, содержащих сложноэфирные группы: *бис*-(4-аминофенил)изофталата (I) и *бис*-(4-аминофенил)терефталата (II). Синтез ПЭИ осуществляли двустадийным методом на основе указанных диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот — пиромеллитового (III) и *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)оксидного (IV).

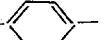
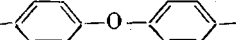
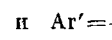
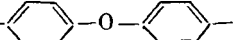

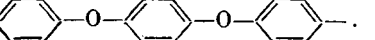
Общая формула ПЭИ



Использование в качестве диаминной компоненты I приводит к получению эластичных пленок ПЭИ, а использование II — к образованию хрупких пленок. Изучение термической стабильности этих ПЭИ на воздухе показало, что при 350° они не теряют в весе; при 400° потери в весе для всех четырех ПЭИ составляют 3–4% при 450° — 6–28%, причем наиболее термостойкими являются ПЭИ на основе II и III [5]. Большие возможности разнообразия свойств ПЭИ в зависимости от их химического строения дает введение сложноэфирных групп в диангидридную компоненту [4]. В качестве диангидридов для получения набора ПЭИ были использованы диангидриды *о*-, *м*- и *п*-фенилен-*бис*-тримеллитатов, а также диангидрид дифениленоксид-*бис*-тримеллитата. В качестве диаминов использованы 4,4'-диаминодифениловый эфир и *бис*-(4-аминофениловый эфир)гидрохинона. Синтез ПЭИ проводили двустадийным методом через стадию образования

полиэфироамидокислот (ПЭАК) общей формулы



Характеристические вязкости ПЭАК имели значения от 0,16 до 0,87. Наиболее высокие значения характеристических вязкостей были у ПЭАК с Ar и Ar' =  и . В ряду изомерных фенолен-бис-тримеллитатов характеристические вязкости ПЭАК уменьшались в порядке изомеров $n > m > o$. ПЭАК с высокими характеристическими вязкостями образуют эластичные пленки и волокна. Превращение ПЭАК в ПЭИ осуществляли методами термической и химической имидизации. Процесс имидизации ПЭАК в ПЭИ подробно изучен на двух ПЭАК, отличающихся строением Ar и Ar', а именно ПЭАК-2, где Ar =  и Ar' =  и ПЭАК-3, где Ar =  и Ar' = . Изучение имидизации ПЭАК было проведено с применением методов ИК-спектроскопии, рентгенографического анализа, термомеханических, диэлектрических и дилатометрических измерений. Для этого готовили пленки ПЭАК толщиной от 3 до 50 мк. После суточного пребывания при комнатной температуре пленки ПЭАК подвергали вакуумированию (10^{-2} мм) при постепенном повышении температуры до 70° в течение 14 суток. Для обнаружения возможного побочного влияния остаточных количеств растворителя (диметилформамида) в исходной пленке ПЭАК были проведены контрольные измерения диэлектрических характеристик порошков ПЭАК-3. Совпадение температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \sigma$) пленочных и порошкообразных образцов ПЭАК-3 свидетельствовало об отсутствии заметных количеств диметилформамида в исследуемых пленках ПЭАК. При исследовании ИК-спектров исходных и термообработанных образцов ПЭАК-2 и ПЭАК-3 обнаружены существенные изменения: резко уменьшается интенсивность полос 1665 и 1545 см^{-1} (колебания групп CO и NH) и наблюдается возрастание полос 1780 и 1390 см^{-1} при нагревании образцов от 90 до 210°, что свидетельствует о превращении ПЭАК в ПЭИ. Максимальная глубина имидизации достигается при 180–210°. Помимо изменения интенсивности полос поглощения ИК-спектров, связанных с протеканием процесса имидизации ПЭАК в ПЭИ, в ИК-спектрах ПЭИ-2 и ПЭИ-3 обнаруживаются новые полосы 560, 605 и 728 см^{-1} , а также наблюдается расщепление полос, связанных с колебаниями CO в сложноэфирной группе (1235 на 1250 и 1210 см^{-1} , 1180 на 1185 и 1175 см^{-1} ; 1100 на 1120, 1100 и 1060 см^{-1}). Такое поведение полос поглощения можно связать с появлением упорядоченности в расположении макромолекул ПЭИ-2 и ПЭИ-3. Действительно, на рентгенограммах образцов ПЭИ-2 и ПЭИ-3, прогретых до 220–230° на фоне двух диффузных гало, характерных для исходных образцов, появляются четкие рефлексы, свидетельствующие о кристаллизации ПЭИ. Таким образом, при изучении фазово-агрегатного состояния ПЭИ убедительно показано, что в отличие от ароматических полиимидов ПЭИ легко кристаллизуется. Это обусловлено тем, что ПЭИ представляют собой достаточно упорядоченные системы, поэтому для перехода их в кристаллическое состояние

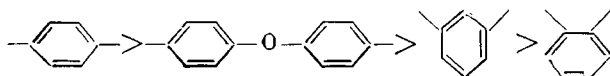
достаточно температурного воздействия. Данные ИК-спектроскопии подтверждены dilatометрическими, термомеханическими и диэлектрическими исследованиями. Диэлектрический метод был использован как чувствительный критерий полноты протекания реакции имидзации ПЭАК в ПЭИ. Имидзация ПЭАК изменяет полярные группы, меняя кинетические характеристики сегментального движения амидокислотных групп, при этом увеличивается кинетическая жесткость цепи, и дипольно-сегментальный процесс сдвигается в область более высоких температур. Таким образом, падение $\text{tg } \sigma$ в процессе имидзации ПЭАК в ПЭИ в области температур 70–180° можно связывать с завершенностью этой реакции. В частности, этим методом показана более низкая степень имидзации при химической обработке ПЭАК по сравнению с термической [6].

Физико-механические свойства полиэфиримидов

Ag	Ag'	σ_{20} , кг/см ²	ϵ_{20} , %	E_{20} , кг/см ²	T размягч. °C	Плотность г/см ³
		1100	30	50 000	300	1,448
		1150	10	32 800	290	1,408
		1000	7	40 000	270	1,420

Полученные при термической имидзации пленки ПЭИ обладают хорошими физико-механическими свойствами (таблица).

Следует отметить, что значения модуля упругости E и величины удлинения при разрыве ϵ показывают, что все ПЭИ обладают большей жесткостью полимерной цепи, чем ароматические полиимиды. Исследования термической стабильности ПЭИ проведены методом термогравиметрии на воздухе. Все ПЭИ устойчивы при нагревании на воздухе до 300–360°, а при 400° они теряют в весе 5–12%. В ряду ПЭИ, соответствующим ПЭАК приведенной выше формулы, в зависимости от строения радикала Ag изученные ПЭИ по термической стабильности образуют ряд [7]



В литературе отсутствуют сведения о гидролитической стабильности полиэфиримидов. Как было показано нами, ПЭИ по гидролитической устойчивости к щелочному гидролизу располагаются между ароматическими полиимидами и полиэфирами. При глубоком гидролизе (кислотном и щелочном) ПЭИ расщепляются до исходных продуктов: тримеллитовой кислоты, ароматического диамина и дифенола. Из растворов ПЭАК в диметилформамиде с последующей термообработкой получены термостабильные волокна ПЭИ с высокими физико-механическими характеристиками. Сопоставление их свойств с прочностными характеристиками полиимидных волокон показывает, что волокно ПЭИ-2 превосходит волокна ПМ и ПФГ, несколько уступая им по термостабильности. Рентгеноструктурный анализ волокон ПЭИ-2 показывает, что оно обладает высокой степенью кристалличности.

Выводы

Изучен синтез ароматических полиэфиримидов путем введения сложноэфирных групп в диаминную и диангидридную компоненты. Показано, что полиэфиримиды в отличие от ароматических полиимидов легко кристаллизуются. Полиэфиримиды являются термостойкими полимерами, образуют прочные пленки и волокна, устойчивые при 350–360°.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Власова, П. М. Танунина, Т. И. Палладина, Пласт. массы, 1969, № 2, 26.
2. B. Bornhaupt, W. Rating, Kunststoffe, 61, 46, 1971.
3. G. M. Bower, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
4. D. F. Longini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
5. Н. А. Адлова, М. М. Котон, И. Н. Бенина, Высокомолек. соед., B10, 136, 1968.
6. Н. А. Адлова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. М. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A14, 2166, 1972.
7. Н. А. Адлова, М. М. Котон, А. М. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., B13, 764, 1971.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYESTER-IMIDES

M. M. Koton

Summary

The synthesis of aromatic polyester-imides by introduction of ester groups into the diamine and dianhydride components has been studied. Unlike aromatic polyimides, polyester-imides are readily crystallizable. They form strong films and fibers and are stable at 350–360°.