

УДК 541.64:543.954

**ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БОКОВЫЕ
АРИЛАЗОМЕТИНОВЫЕ ГРУППЫ**

*Н. А. Василенко, М. Д. Сербина, О. В. Колников,
А. Н. Прядеников*

Рассмотрена возможность модификации полипиромеллитимидов и введения в макромолекулу группировок, обладающих специфическими свойствами. Показано, что полипиромеллитимиды с арилазометиновыми боковыми фрагментами сочетают в себе свойства исходного полимера и модифицирующих групп.

Ранее [1] были синтезированы полимерные основания Шиффа и охарактеризованы как термостойкие, полупроводниковые и фоточувствительные соединения. Однако использование порошкообразных, неплавких и нерастворимых в органических растворителях полишиффовых оснований в большинстве случаев затруднительно. В настоящей работе рассмотрена возможность получения высокомолекулярных соединений, которые сочетали бы в себе способность образовывать термостойкие пленочные материалы с ценными электрофизическими свойствами ароматических азометинов. Наличие фотопроводимости у ряда низкомолекулярных арилазометинов и их производных (в том числе, оснований Шиффа, содержащих нитрогруппы в *пара*-положении бензольных колец) установлено авторами работ [2–5].

Для получения полимеров, обладающих указанным комплексом свойств, была выбрана реакция химической модификации термостойкой полимерной пленкообразующей матрицы фрагментами, содержащими основания Шиффа. Известно [6, 7], что на первой стадии реакции низкотемпературной поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими тетрааминами образуется растворимая полиаминоамидокислота. Несмотря на пониженную нуклеофильную реакционноспособность, первичные аминогруппы, находящиеся в *ортого*-положении к амидным группам основной цепи полимера, способны к взаимодействию с карбонильными группами [7, 8]. Ранее [1] было показано, что ароматические диамины вступают в реакцию конденсации с ароматическими диальдегидами, с хорошим выходом образуя полишиффовы основания. Эта реакция и была использована для модификации полипиромеллитимидов (ППИ) (образующих, как известно [6–8], гибкие, прочные и термически устойчивые пленки) боковыми фрагментами оснований Шиффа.

Низкотемпературной поликонденсацией пиromеллитового диангидрида с 3,3'-диаминобензидином, 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиrom и равномольной смеси последнего с 4,4'-диаминодифениловым эфиrom в растворе диметилацетамида по методу [7] был получен ряд полиаминоамидокислот. Синтезированные полиаминоамидокислоты модифицировали далее по свободной аминогруппе путем добавления к их растворам при комнатной температуре растворов в том же растворителе различных ароматических альдегидов (бензальдегида, салицилового альдегида, *n*-нитро-

бензальдегида, терефталевого альдегида) в соотношении 0,05–2 моля альдегида на элементарное звено полимера. Процессы образования полиаминоамидокислот и последующей их модификации контролировали измерением вязкости растворов полимеров в ходе реакции. В результате реакции конденсации между полимерным амином и низкомолекулярным альдегидом образуется основание Шиффа, являющееся структурной единицей макромолекулы. Завершение реакции модификации наблюдается при 70° на стадии формирования пленок полимеров, отлитых из растворов на стеклянную или металлическую подложку. Последующей термообработкой в вакууме при 280° пленки модифицированных полиаминоамидокислот были получены полимеры со смешанной структурой полипиромеллитимидов — полимидаэппирролонов (за счет образования пирроновых циклов с участием аминогрупп, не прошедших реакции модификации) и боковыми арилазометиновыми фрагментами.

Реакция получения модифицированных ППИ может быть представлена следующей схемой:

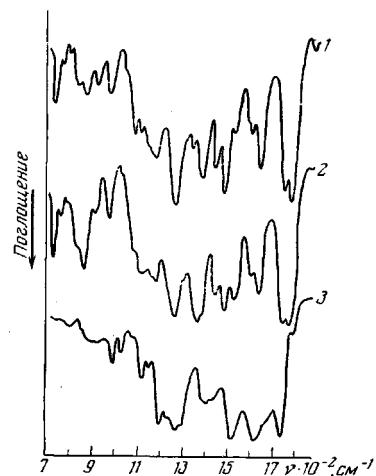
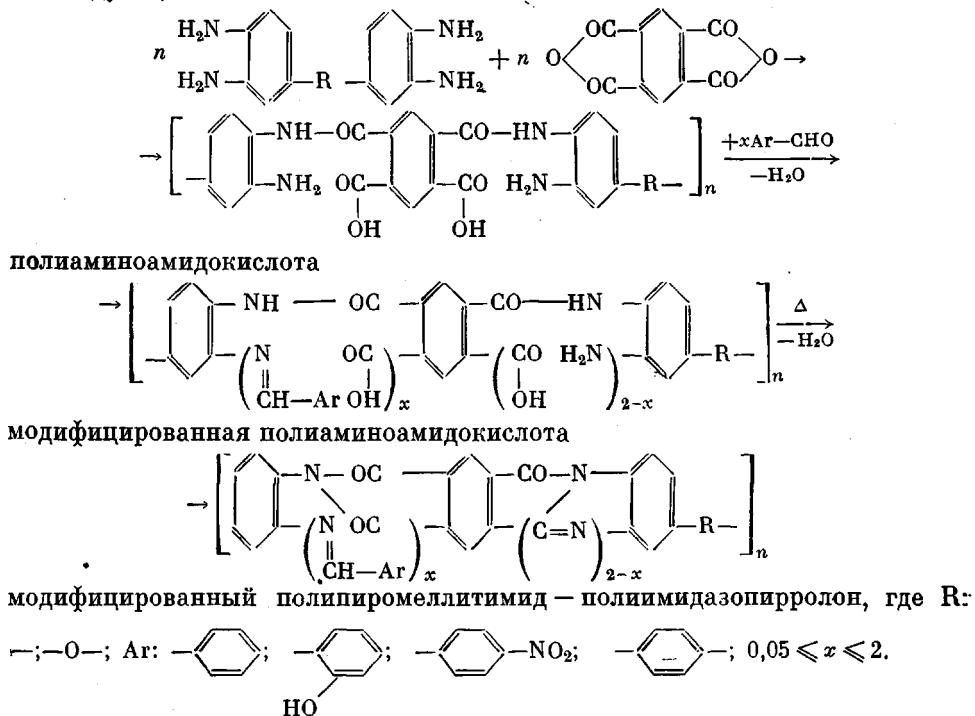


Рис. 1. ИК-спектры пленок полимеров:



Строение полученных полимеров подтверждено элементным анализом и ИК-спектрами. В таблице приведены строение и свойства пленок немодифицированного ППИ и модифицированных ППИ (МППИ) на основе пиromеллитового диангидрида и 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилового эфира.

На рис. 1 сравнены ИК-спектры исходной полиаминоамидокислоты и соответствующего МППИ-III, каждое элементарное звено которых со-

держит группу *n*-нитробензальанилина, и немодифицированного ППИ-I. О процессе имидизации можно судить по появлению в ИК-спектре МППИ полосы поглощения 730 см^{-1} (деформационные колебания имидного цикла) и изменению интенсивностей полос 1780 см^{-1} (колебания C=O-групп).

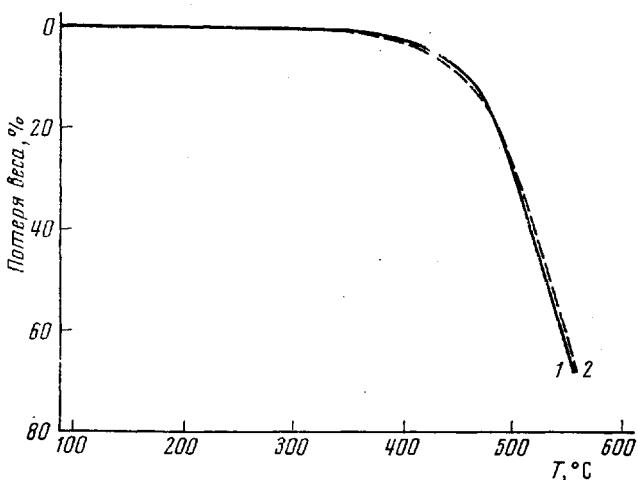


Рис. 2. Кривые ТГА при нагревании полимеров на воздухе:

1 — ППИ-I, 2 — МППИ-III; скорость подъема температуры
6 град/мин

пы в имидном цикле), 1645 см^{-1} (колебания нециклической C=O-группы) и 1530 см^{-1} (колебания NH-группы) [9]. Наличие полосы поглощения 1530 см^{-1} в МППИ, в основном, обусловлено присутствием модифицирующего фрагмента в полимере, так как в этой области лежат не только

Некоторые свойства пленок полииширомеллитимидов

Формула элементарного звена полимера	Обозначение полимера	$\eta_{\text{Дор}}^*$ (25°)	$\sigma_{\text{растр при } 20^\circ, \text{ кГ/см}^2}$	ε при $20^\circ, \%$	ρ при $20^\circ, \text{ о.м.см}$	$\lambda_{\text{макс. фото, нм}}$	$K = I_{\text{фото}}/I_{\text{темн}}$
	I	0,54	635	7,7	10^{16}	530—550	20
	II	0,54	750	8,3	10^{14}	—	—
	III	0,60	951	10,0	10^{16}	530—550	100
	IV	—	—	—	10^{16}	530—550	30

* $\eta_{\text{Дор}}^0,5\%$ -ного раствора полииширомеллитимидов в диметилацетамиде.

полосы поглощения, соответствующие колебаниям NH-группы, расходящейся при циклизации, но и группы NO₂ [9] фрагмента *n*-нитробензальанилина. (Присутствие некоторого количества аминогрупп в МППИ также возможно, так как процесс образования пирроновых циклов заканчивается не ниже 350–400° [10].)

Как можно видеть (рис. 2), кривые термодеструкции МППИ-III и ППИ-I практически совпадают, причем пределы термостойкости этих полимеров лежат выше 400°. Такие же закономерности в ходе термогравиметрических кривых наблюдаются и для остальных исследованных полимеров. Таким образом, модификация фрагментами, содержащими основания Шиффа, существенно не влияет на термостойкость ППИ.

Все синтезированные полимеры образуют гибкие и прочные пленки (только высокая степень модификации ППИ терефталевым альдегидом, спивающим цепи полимера межмолекулярными арилазометиновыми мостиками, повышает хрупкость пленок). Пленки МППИ по механическим свойствам не уступают пленке немодифицированного полимера (таблица).

Полученные полимеры обладают ожидаемыми электрофизическими свойствами: являются высокоомными фотопроводниками (таблица). Уменьшение удельного сопротивления с 10¹⁶ ом·см, характерного для большинства МППИ, до 10¹⁴ ом·см наблюдается для МППИ-II, содержащего спивающие арилазометиновые мостики. Все исследованные МППИ проявляют заметную фоточувствительность в видимой области ($\lambda_{\text{макс}}$ фото 530–550 нм) с максимумом спектра действия на краю оптического поглощения. На рис. 3 представлены спектры поглощения (полученные на основе спектров диффузного отражения) пленок немодифицированного ППИ-I и МППИ-III, содержащего группы *n*-нитробензальанилина, а также спектральная кривая фототока последнего. Наибольшая кратность фототока наблюдается для полимеров, модифицированных фрагментами *n*-нитробензальанилина (таблица). Для МППИ-II фотоэффект не проявляется достаточно отчетливо вследствие повышенной темновой проводимости полимера.

Исследованные полимеры имеют сигнал ЭПР в вакууме в форме узко-го несимметричного синглета с *g*-фактором, близким к *g*-фактору дифенилпикрилгидразила, и концентрацией свободных спинов около 10¹⁸ спин/г.

Таким образом, модификация полипиромеллитимидов боковыми фрагментами, содержащими различные основания Шиффа, дает возможность получать полимерные пленочные материалы, обладающие комплексом ценных свойств: повышенной термостойкостью, удовлетворительными механическими свойствами, электропроводностью и фоточувствительностью. Существен тот факт, что модифицирующая группа является структурной единицей макромолекулы и может быть введена в полимер в различной концентрации.

Синтез модифицированных полимеров проводили путем добавления в токе аргона к 10%-ному раствору в диметилацетамиде полиаминоамидокислоты (полученной по методу [7]) раствора в том же растворителе ароматического альдегида и перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре еще в течение 2 час. Из модифицированной полиаминоамидокислоты отливали пленки толщиной 5–25 мкм, которые сушили при 70° в течение 1–2 час. и далее циклизовали в вакууме при 280°

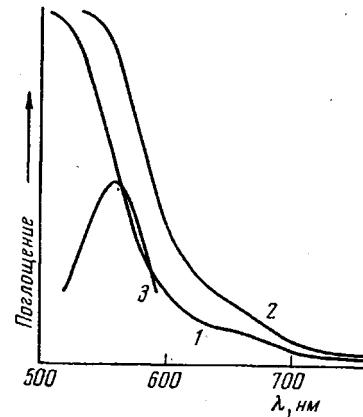


Рис. 3. Спектральные кривые поглощения пленок полимеров:
1 — ППГ-I, 2 — МППИ-III; 3 — спектральная кривая фототока МППИ-III

5 час. Вязкость 0,5%-ных растворов полимеров в диметиласетамиде при 25° определяли в вискозиметре Уббелодзе.

Механическую прочность полимеров определяли при комнатной температуре для образцов размером 5×10 мм с толщиной пленки 20 мкм на динамометре типа «Шонпер» при скорости нагружения 6 см/мин.

Термостойкость полимеров определяли на дериватографе фирмы «МОМ» на воздухе при скорости подъема температуры 6 град/мин.

Спектры диффузного отражения пленок полимеров толщиной 10 мкм снимали на спектрометре «Toshiba», в качестве эталона использовали образец № 2 Toshiba.

ИК-спектры пленок полимеров толщиной 5 мкм снимали на спектрофотометре UR-10. Спектры ЭПР записывали на спектрометре типа РЭ-1301.

Фотопроводимость пленок полимеров толщиной 10 мкм измеряли в вакууме при комнатной температуре в ячейках типа «сэндвич» с прозрачным электродом из двуокиси олова. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу ДКСШ-1000, свет которой пропускали через монохроматор МДР-3. Интенсивность падающего света в максимуме составляла 10^{16} квант/см².сек при щели 2 мм. Мерой фотозелектрической чувствительности являлось отношение величины фототока к величине темнового тока ($K=I_{\text{фото}}/I_{\text{темн}}$).

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Василенко, A. H. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 1741, 1975.
2. T. Prot, E. Skulska, Roczniki Chem., 44, 1121, 1970.
3. T. Prot, Roczniki Chem., 45, 43, 1971.
4. N. J. Clevak, R. J. Cox, Пат. ФРГ 1963197, 1970; Chem. Abstrs. 73, 76880, 1970.
5. N. J. Clevak, R. J. Cox, Пат. ФРГ 1963194, 1970; Chem. Abstrs. 73, 110918, 1970.
6. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
7. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
8. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д Кацарава, Ф. Ф. Нильзи, И. Батиров, Высокомолек. соед., A16, 722, 1974.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
10. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Когон, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A12, 1834, 1970.