

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XIX

1977

№ 2

УДК 541(64+24) : 542.954

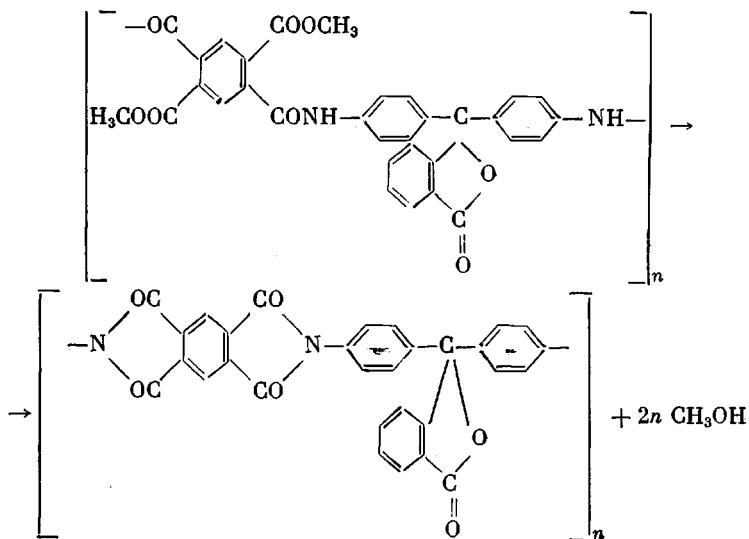
**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДА,
ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИАМИДОЭФИРА**

*Е. Д. Молодцова, Г. И. Тимофеева, С. С.-А. Павлова,
Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак*

Проведено сопоставление молекулярно-массовых характеристик полиимида (*4',4''*-дифениленфталид) пиромеллитимида (ПИ), полученного поликлизацией соответствующего полиамидоэфира (ПАЭ) различными способами. На основании данных вискозиметрии, фракционирования и седиментационного анализа установлено, что при переходе от ПАЭ к ПИ методом термической циклизации в твердой фазе наблюдается уменьшение характеристической вязкости $[\eta]$, среднемассовой степени полимеризации \bar{X}_n и расширение ММР до наиболее вероятного. При термической циклизации ПАЭ в ПИ в нитробензоле полидисперсность не увеличивается, а $[\eta]$ и \bar{X}_n возрастают. При превращении ПАЭ в ПИ в растворе в присутствии уксусного ангидрида и пиридина $[\eta]$, \bar{X}_n и полидисперсность не изменяются.

В двухстадийном методе синтеза полиимидов (ПИ) важным этапом является стадия поликлизации промежуточного продукта — полиамидокислоты (ПАК) или полиамидоэфира (ПАЭ), которую осуществляют термическим способом в твердой фазе и в растворе или в растворе в отсутствии катализаторов циклизации [1–3].

В данной работе исследовали поли-(*4',4''*-дифениленфталид) пиромеллитимид (ПИ), полученный через соответствующий ПАЭ



Цель данной работы — сопоставление степеней полимеризации: числовый \bar{X}_n , весовой \bar{X}_w , Z-средней \bar{X}_z , коэффициентов полидисперсности \bar{X}_w/\bar{X}_n , \bar{X}_z/\bar{X}_w и характеристической вязкости $[\eta]$ полимеров, циклизованных различными способами.

Устойчивый кардовый ПАЭ на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида, полученный методом низкотемпературной поликонденсации в растворе, был охарактеризован ранее [4]. Для циклизации было взято два образца ПАЭ. Вторая стадия синтеза ПИ — внутримолекулярная поликонденсация ПАЭ — была осуществлена тремя способами (табл. 1). ПИ-2 и ПИ-3 выделяли осаждением реакционного раствора в ацетон, промывали полимер на фильтре ацетоном, этанолом, диэтиловым эфиром. Полноту имидизации контролировали с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах ПИ полос, обусловленных незациклизованными звенями ПАЭ, не обнаружено.

Было установлено, что исследуемый ПИ устойчив в используемых растворителях при комнатной температуре (табл. 2). Образцы ПИ-2

Таблица 1

Условия поликонденсации ПАЭ в ПИ

Полиимид	Способ циклизации	Условия циклизации
ПИ-1	Термическая циклизация в твердой фазе	14 час., при 210°, остаточное давление 1 tor
ПИ-2	То же в растворе	В нитробензоле при 210°, 7 час., в токе аргона
ПИ-3	Циклизация в растворе в присутствии катализаторов	В ДМФ в присутствии уксусного ангидрида и пиридина, 2 часа при 20° и 2 часа при 150°

Таблица 2

Устойчивость ПИ в используемых растворителях при комнатной температуре

Полимер	Растворитель	$c, \text{ г/дл}$	% от			
			сразу после растворения	после хранения раствора, сутки		
				1	19	67
ПИ-1	ДМФ	0,4	1,15	1,15		
ПИ-2	Фенол:тетрахлорэтан=1:1	0,5	1,68	1,68	1,68	1,61

и ПИ-3 были расфракционированы на 22 и 21 фракции соответственно из 1%-ного раствора методом распределения между двумя жидкими фазами [5] в системе тетрахлорэтан — фенол — гептан. Вес фракций составлял ~0,2 г (табл. 3).

Были измерены вязкости исходных полиимидов и всех фракций ПИ-2 и ПИ-3 в N,N-диметилформамиде (ДМФ) при 25° для четырех концентраций c в интервале 0,4—1,0 г/дл в вискозиметре с «висячим» уровнем. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли двойной графической экстраполяцией на бесконечное разбавление согласно уравнениям Хаггинаса [6]. Седиментационный анализ полиимидов проводили на аналитических ультрацентрифугах Г-120, 3170 и 3170-Б (Венгрия) при 25° в ДМФ. Были использованы методы седиментационного равновесия, приближения к равновесию и скоростной седиментации.

Для всех образцов ПИ и для отдельных фракций ПИ-2 и ПИ-3 были определены \bar{M}_w методом приближения к равновесию [7, 8]. Для нефракционированного образца ПИ-1, для ПИ-1 переосажденного (ПИ-1п) и для фракции 1 ПИ-2 с целью оценки их полидисперсности были определены \bar{M}_z методом седиментационного равновесия [9].

\bar{X}_n и \bar{X}_z для ПИ-2 и ПИ-3 рассчитаны из кривых ММР, построенных по данным фракционирования. При определении \bar{M}_w методом приближе-

Таблица 3
Результаты фракционирования полиимидов

Фракция, №	Суммарная весо- вая доля фракции $\sum W_i + \frac{1}{2}W_{i+1}$	$[\eta]_{DMF},$ δM_z	$M_w \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	Суммарная весовая доля фракции $\sum W_i + \frac{1}{2}W_{i+1}$	$[\eta]_{DMF},$ δM_z	$M_w \cdot 10^{-3}$
ПИ-2 *							
1	0,02194	0,41	20	1	0,01865	0,21	8
2	0,06148	0,43	21	2	0,05446	0,24	10
3	0,09684	0,46		3	0,10389	0,28	
4	0,12048	0,52		4	0,16082	0,33	14
5	0,15013	0,53	27	5	0,20903	0,38	
6	0,20266	0,56		6	0,26301	0,42	
7	0,25148	0,59	33	7	0,31031	0,44	21
8	0,27155	0,70		8	0,35063	0,45	
9	0,32844	0,71		9	0,39660	0,46	
10	0,37782	0,72		10	0,44012	0,49	22
11	0,43240	0,72	36	11	0,49313	0,50	23
12	0,48125	0,73		12	0,54450	0,52	
13	0,51965	0,81		13	0,59266	0,53	
14	0,57029	0,84		14	0,64222	0,58	27
15	0,62805	0,85	41	15	0,69052	0,61	
16	0,67142	0,86		16	0,74489	0,62	
17	0,71310	0,86		17	0,79704	0,63	
18	0,76436	0,89	43	18	0,84783	0,64	29
19	0,81792	0,94	45	19	0,89418	0,66	
20	0,86352	1,01		20	0,93172	0,68	33
21	0,91355	1,05	50	21	0,97417	0,73	37
22	0,97246	1,08	52				

* Потери при фракционировании 1,8%; ** 0,3%.

Таблица 4

**Молекулярно-массовые характеристики полиимидов, полученных
полициклизацией ПАЭ**

Полимер	Исходный ПАЭ	ПИ-1	ПИ-1п	ПИ-2	Исходный ПАЭ	ПИ-3
$[\eta]_{DMF}, \delta M_z$	0,64	0,40	0,40	0,85	0,53	0,51
\bar{X}_w	64	28; 30 *	26	78,5	46	46
\bar{X}_z	70	46	48	83	51	51
\bar{X}_n	49	—	—	73	35	40
\bar{X}_w/\bar{X}_n	1,3	—	—	1,1	1,3	1,15
\bar{X}_z/\bar{X}_w	1,1	1,6; 1,5	1,8	1,08	1,15	1,1

* Значения $\bar{X}_w = 28$ и 30 для ПИ-1 получены в разное время на ультрацентрифугах 3170 и Г-120.

ния к равновесию градиентную кривую разбивали на несколько участков и для каждого участка находили функцию $\delta = (dc/dx)/cx$. Линейный участок зависимости $\delta - x$ экстраполировали на мениск и определяли M_w^{kaj} , затем M_w^{kaj} экстраполировали на нулевое время и для получения M_w проводили экстраполяцию на бесконечное разбавление.

Для определения Z-средней молекулярной массы из опыта седиментационного равновесия была использована методика Лесинга — Кремера [9]. Находили

$$M_{zz} = \frac{2RT}{(1-\bar{v}\rho) \cdot \omega^2} \cdot \frac{\ln \left[\frac{z_2 \cdot x_1}{z_1 \cdot x_2} \right]}{(x_2^2 - x_1^2)}$$

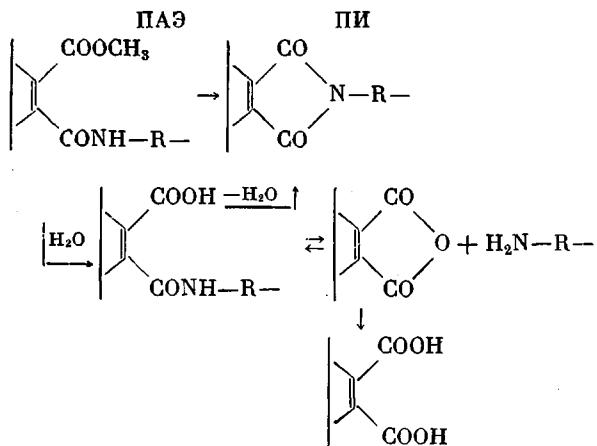
для 7–8 участков под градиентной кривой, затем определяли $M_z^{\text{как}} = \int_a^b M_{zx} Z dx / \int_a^b Z dx$. Экстраполяцией $M_z^{\text{как}}$ на бесконечное разбавление находили \bar{M}_z .

Парциальный удельный объем \bar{v} полииамида измеряли пикнометрически в ДМФ ($\rho_0=0,947 \text{ г}/\text{см}^3$). Для ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-3 \bar{v} равен 0,666; 0,682 и $0,688 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Все расчеты и экстраполяции выполнены по методу наименьших квадратов. Была осуществлена проверка предположения о сужении ММР в результате потери низкомолекулярной части при выделении полимера, синтезированного в растворе, а также при фракционировании. С этой целью провели переосаждение ПИ-1, который был получен полициклизацией ПАЭ в твердой фазе (т. е. не выделялся из раствора), не был подвергнут фракционированию и имел небольшую $[\eta]$; следовательно имел много сравнительно низкомолекулярных фракций. Потери при переосаждении составили 10%. Молекулярно-массовые характеристики ПИ-1 и ПИ-1_п представлены в табл. 4. При переосаждении ПИ-1 его $[\eta]$ и степень полимеризации не изменились, уменьшения полидисперсности не наблюдалось.

При превращении ПАЭ в ПИ-1 методом термической полициклизации в твердой фазе (в толстом слое $\sim 5 \text{ см}$) наблюдается уменьшение $[\eta]$, снижение \bar{X} и увеличение полидисперсности (табл. 4); следовательно, в данных условиях наряду с полициклизацией происходит деструкция полимера. Деструкция имидного цикла в полииамиде в данных условиях маловероятна. Гораздо более вероятна деструкция полимера вследствие распада амидных связей, катализируемого карбоксильными группами [10], образовавшимися в результате гидролиза сложноэфирных групп ПАЭ [11] за счет того небольшого количества воды, которое всегда присутствует в гетероцепных полимерах.

Появившаяся в реакционной системе ПАК подвергается также распаду без участия воды по внутримолекулярному механизму [12]. Эти процессы можно изобразить следующей условной схемой:



Вследствие этих деструктивных процессов и происходит уменьшение степени полимеризации конечного продукта (ПИ). При этом деструкция происходит, очевидно, по закону случая, о чем свидетельствует увеличение полидисперсности ПИ-1 по сравнению с исходным ПАЭ. Согласно способу расчета, предложенному в работе [13], число разрывов на макромолекулу в среднем составляет 2,4 или 2,3 (при $\bar{X}_v=28$ и 30 соответственно).

При полициклизации ПАЭ с такими же молекулярно-массовыми ха-

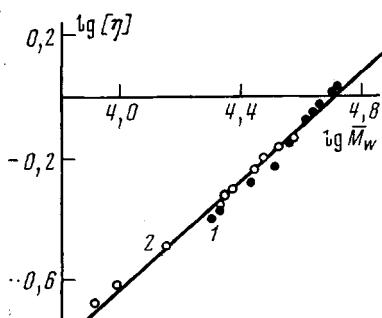


Рис. 1

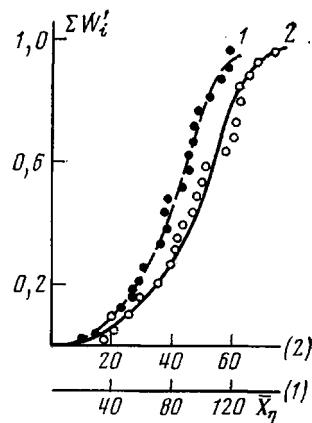


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_w$ в ДМФ для ПИ-2 (1) и ПИ-3 (2)

Рис. 2. Интегральные кривые ММР, построенные по результатам фракционирования ПИ-2 (1) и ПИ-3 (2)

рактеристиками в нитробензоле наблюдалось увеличение $[\eta]$ в ДМФ от 0,64 до 0,85 дл/г. Этот полиимид (ПИ-2) был исследован более подробно.

В табл. 3 представлены данные по фракционированию образца ПИ-2. Проверка полидисперсности фракции 1 показала, что она практически монодисперсна ($\bar{M}_z/\bar{M}_w \approx 1$).

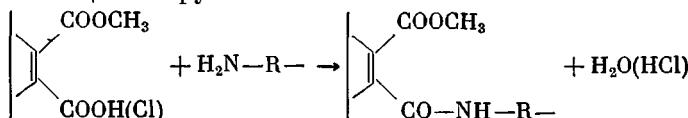
Зависимость $[\eta] - \bar{M}_w$ для ПИ-2 (рис. 1) описывается уравнением $[\eta]_{\text{ДМФ}} = 0,71 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.88}$.

Достаточно большое значение экспонента a в уравнении Марка — Хаувинка свидетельствует о линейной структуре ПИ, полученного данным способом (т. е. об отсутствии разветвленности). Выведенные зависимости $[\eta] - \bar{M}_w$ были использованы для построения кривой ММР ПИ-2 по данным фракционирования (рис. 2, кривая 1).

Из кривой ММР были рассчитаны \bar{X} , \bar{X}_w/\bar{X}_n и \bar{X}_z/\bar{X}_w (табл. 4). Оказалось, что ПИ-2 имеет узкое ММР ($\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1,1$).

Кривая ММР ПИ-2 была также рассчитана из опыта скоростной седиментации по методу Гостиша [14] на ЭВМ по программе, составленной И. А. Роновой. В программе учтены поправки на нулевое время и на сжатие растворителя. При таком расчете также было получено узкое ММР с $\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1,1$.

Таким образом, при переходе от ПАЭ к ПИ методом термической циклизации в растворе происходит увеличение $[\eta]$ и \bar{X} , полидисперсность же не увеличивается (табл. 4). Данные условия синтеза, видимо, являются оптимальными из трех исследованных. Именно в нитробензоле при двух- и одностадийной поликлинизации были получены ПИ с наибольшей молекулярной массой [3, 15]. Интересно отметить, что при прогревании в нитробензоле ПИ, циклизованного другим способом, наблюдалось увеличение $\ln n_{\text{пот}}/c$ [15]. В данных условиях пары кипящего нитробензола и аргон уносят выделяющийся метanol и адсорбированную воду; в реакционной системе почти полностью исключены деструктивные и обменные реакции, имеющие место при циклизации в твердой фазе. Преобладающим процессом является циклизация. Поэтому полидисперсность не увеличивается при переходе от ПАЭ к ПИ, и циклизованный ПИ-2 имеет узкое ММР. Увеличение $[\eta]$ и \bar{X}_w происходит из-за дальнейшей поликонденсации ПАЭ по концевым группам



На макромолекулу в среднем приходится 0,29 присоединений (по расчету, аналогичному расчету числа разрывов [13]), что не вносит заметного вклада в формирование ММР.

При циклизации ПАЭ в мягких температурных условиях в присутствии катализаторов имидизации $[\eta]$ полимера практически не изменялась (табл. 4). В табл. 3 представлены данные фракционирования образца ПИ-3. Зависимость $[\eta] - \bar{M}_w$ у ПИ-3 такая же, как у ПИ-2 (рис. 1), что свидетельствует об одинаковой структуре макромолекул ПИ-2 и ПИ-3.

По результатам фракционирования была построена кривая ММР (рис. 2, кривая 2) и рассчитаны \bar{X}_n , \bar{X}_w , \bar{X}_z и коэффициенты полидисперсности ПИ-3 (табл. 4), ПИ-3 имеет узкое ММР ($\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1,15$).

При превращении ПАЭ в ПИ этим способом $[\eta]$, степень полимеризации и полидисперсность остаются неизменными (табл. 4), следовательно, в данных условиях доминирующим процессом является имидизация, а вклад побочных процессов в формирование ММР незначителен. Деструкционные процессы подавлены вследствие того, что в реакционной системе вода и амины растворителя расходуются на гидролиз и аминолиз уксусного ангидрида, а третичные амины связываются с ним в комплекс. В работе [16] указывается, что при прогревании ПИ в смеси DMAц — пиридин — уксусный ангидрид даже при добавлении воды (2 моля на элементарное звено ПИ) его $[\eta]$ снижается лишь незначительно (с 0,93 до 0,81 дL/g).

Сохранение узкого ММР при циклизации ПАЭ в растворе в нитробензоле и в присутствии уксусного ангидрида и пиридина следует отнести к достоинствам синтеза ПИ через ПАЭ. Процесс циклизации ПАЭ исследовался впервые. В литературе описаны аналогичные исследования по циклизации ПАК [17]. При циклизации ПАК на основе 2,4-диаминоизопропилбензола и пиромеллитового диангидрида даже в мягких условиях катализитической циклизации наблюдалось расширение ММР: коэффициент полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n увеличился от 2,0 до 2,6. При этом \bar{M}_n осталась практически неизменной, а \bar{M}_w увеличилась на 30 %. Автор работы [17] объясняет это разветвленностью циклизованного полимера.

Следует также отметить большую устойчивость при хранении ПИ, полученного через ПАЭ. У ПИ-1 (который из трех изученных ПИ может иметь больше дефектных структур) $[\eta]_{DMSO} = 0,4$ дL/g оставалась неизменной в течение 3 лет хранения. ($[\eta]$ ПИ, полученного через ПАК, резко уменьшается при хранении [3].) Таким образом, большая устойчивость ПИ, полученного из ПАЭ, является положительным фактором, поскольку как процесс имидизации (в двух случаях из трех изученных), так и хранение ПИ не сопровождаются заметными изменениями молекулярно-массовых характеристик полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. Н. А. Адрюса, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
3. З. В. Геращенко, Диссертация, 1972.
4. Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова и др. Высокомолек. соед., A16, 2183, 1974.
5. M. Gerke, G. Reinisch, Faserforsch. und Textiltechn., 17, 201, 1966.
6. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
7. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
8. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid Chem., 51, 1204, 1947.
9. W. D. Lansing, E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1369, 1935.
10. M. L. Bender, Y. L. Chow, F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
11. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
12. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
13. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
14. L. J. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., 47, 1548, 1952.
15. Я. С. Выгодский, Диссертация, 1967.
16. Н. А. Чурочкина, Диссертация, 1972.
17. M. L. Wallach, Polymer Preprints, 8, 1170, 1967.