

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 10

УДК 541(64+8):546.86

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ В ТРЕХХЛОРИСТОЙ СУРЬМЕ

*Андреева В. М., Тагер А. А., Коневец В. И.,
Глухих О. В., Выгодский Я. С., Виноградова С. В.,
Коршак В. В.*

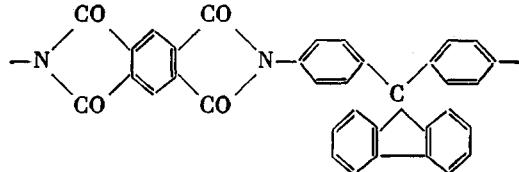
Изучена диаграмма состояния растворов в расплавленной треххлористой сурьме кардовых полипиромеллитимидов и полинафтилимидов с флуореновой, фталидной и анtronовой боковыми группировками. Найдено, что для трех систем: полипиромеллитимид анилинфлуорена — $SbCl_3$, полипиромеллитимид анилинфталеина — $SbCl_3$, полинафтилимид анилинфталеина — $SbCl_3$ характерна диаграмма состояния с эвтектикой. Для обоих полиимидов с анtronовым циклом наблюдается только одна ветвь ликвидуса, отвечающая уменьшению $T_{пл}$ при $SbCl_3$. Поляризационно-оптические наблюдения и изучение малоуглового рассеяния поляризованного света свидетельствуют об образовании сферолитов при фазовом разделении растворов полипиромеллитимида анилинфлуорена и полинафтилимида анилинфталеина в $SbCl_3$, и неупорядоченных анизотропных стержней для системы полипиромеллитимид анилинфталеина в $SbCl_3$.

В последние годы все большее внимание уделяется изучению кардовых полиимидов вследствие их значительной теплостойкости. Наиболее высокой теплостойкостью среди них характеризуются полиимиды пиromеллитовой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислот. Однако некоторые из них, например с кардовыми флуореновыми и анtronовыми группировками, не растворяются ни в одном из известных органических растворителей [1], что значительно затрудняет их переработку. В связи с этим становится необходимым отыскание растворителей для таких полимеров. Имеется указание [2] на то, что полиимиды могут растворяться с незначительной деструкцией в треххлористой сурьме.

Данная работа посвящена исследованию условий растворения кардовых полиимидов пиромеллитовой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислот в треххлористой сурьме и изучению фазовой диаграммы состояния этих систем.

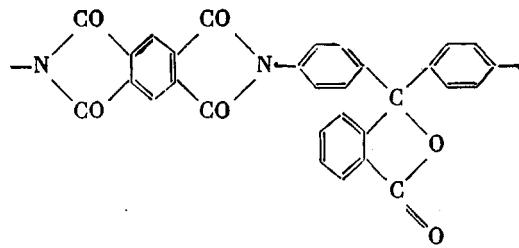
В качестве объектов исследования было взято шесть полиимидов с различными боковыми группировками:

полипиромеллитимид с флуореновой группировкой (ПИ-Фл)

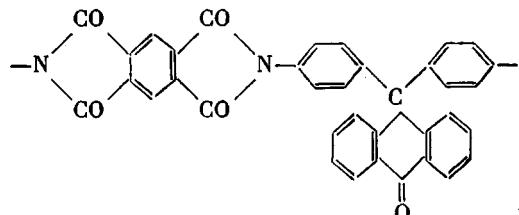


полипиромеллитимид с фталидной группировкой (ПИ-Фт) *

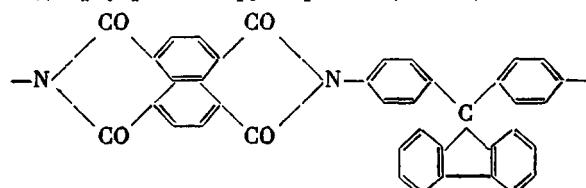
* $\eta_{D,0}$ раствора 0,05 г полимера в 10,0 мл ДМФ при 25° 1,20 д.л./г.



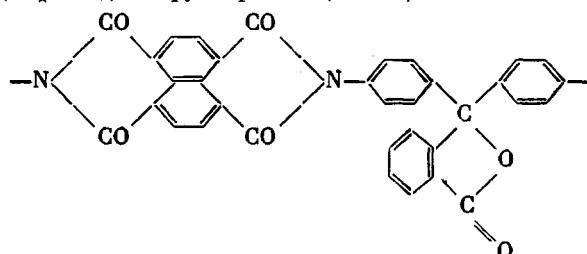
полипиромеллитимид с анtronовой группировкой (ПИ-А)



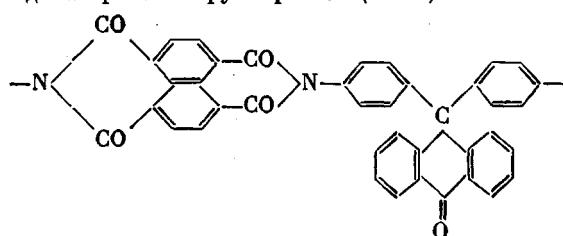
полинафтилимид с флуореновой группировкой (ПН-Фл)



полинафтилимид с фталидной группировкой (ПН-Фт) *



полинафтилимид с анtronовой группировкой (ПН-А)



Все полимеры были синтезированы одностадийной высокотемпературной поликлизацией в нитробензоле при 200–210°, обеспечивающей образование полимидов с практически 100%-ной степенью циклизации [1].

Мы располагали образцами различной полярности и симметричности бокового заместителя у мостикового углеродного атома. Растворителем служила треххлористая сурьма. Ее обезвоживали, отгоняя воду от расплава, а затем возгоняли по методике, описанной ранее [3]. Температура плавления треххлористой сурьмы 73,5°, что соответствует литературным данным [3].

Для приготовления растворов в ампулы помещали определенные количества $SbCl_3$ и полимидов; $SbCl_3$ легко гидролизуется, поэтому заполнение ампул проводили в боксе, воздух в котором осушали. Воздух из ампул откачивали до давления ~1 torr, после чего их запаивали. Для растворения полимеров ампулы выдерживали

* 1^лог раствора 0,05 г полимера в 10,0 мл симм-тетрахлорэтана при 25° 0,95 д.l./г.

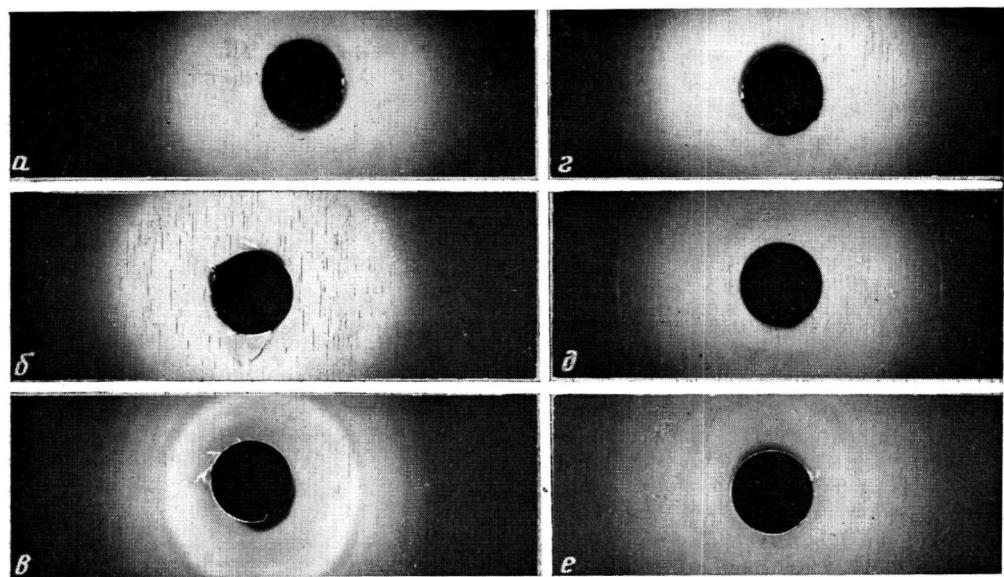


Рис. 1. Рентгенограммы исходных полиимидов ПИ-Фл (а); ПИ-Фт (б); ПИ-А (в); ПН-Фл (г); ПН-Фт (д) и ПН-А (е)

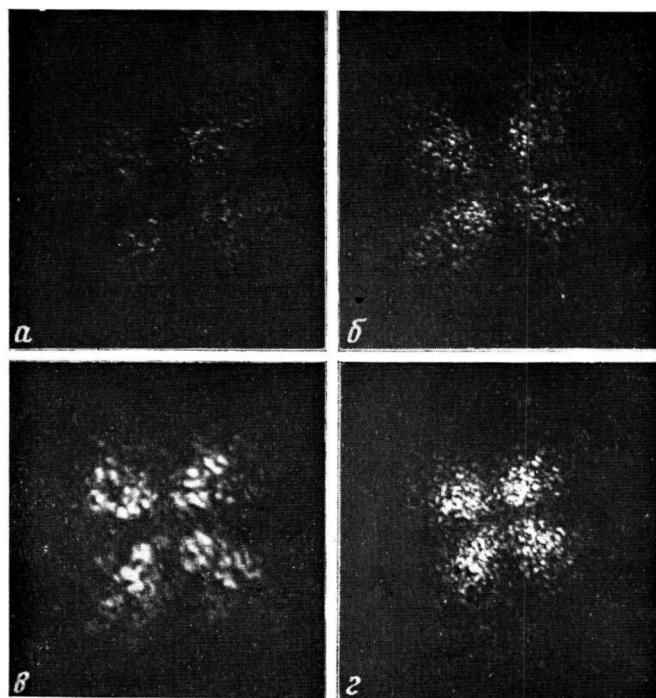


Рис. 4. Изменение H_v -дифрактограмм рассеяния поляризованного света 7%-ным раствором ПИ-Фл в $SbCl_3$ при временах фазового разделения 7 (а), 21 (б), 29 (в) и 45 час. (г)

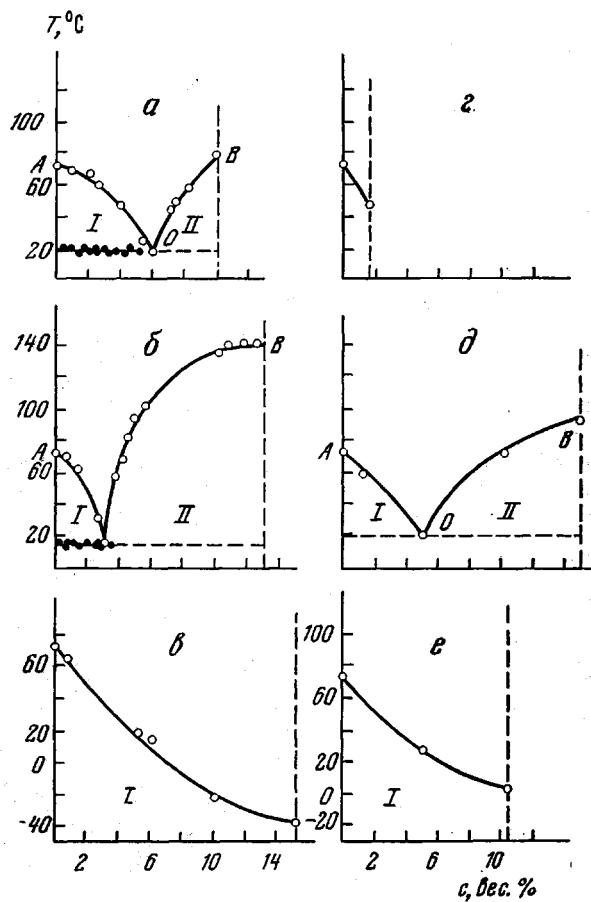


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем кардовый полиимид – SbCl₃: а – ПИ-Фл; б – ПИ-Фт; в – ПИ-А; г – ПН-Фл; д – ПН-Фт, е – ПН-А

в течение суток при 80–85°, т. е. выше $T_{\text{пл}}$ SbCl₃. Для растворения ПИ-Фт в количестве, большем 7 вес.%, системы нагревали до 130–140°.

Для исследования диаграмм состояния температуру растворов изменяли со скоростями 0,5 и 2 град/час. За температуру фазового разделения $T_{\text{Ф.р}}$ принимали температуру появления первых кристаллов. $T_{\text{Ф.р}}$ при исследуемых скоростях охлаждения совпадали с точностью до 2°. Температура плавления кристаллов была на 3° выше температуры их появления. Системы в момент кристаллизации рассматривали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Для изучения морфологии структур, возникающих при фазовом разделении, исследовали малоугловое рассеяние поляризованного света по предложенной схеме [4]. В качестве источника света использовали Не–Не-лазер ЛГ-56. Изучали рассеяние при скрещенных поляроидах (H -поляризация). Возникающую картину рассеяния фотографировали.

Расчет размеров R рассеивающих свет сферолитов проводили по формуле [4] $R = c\lambda/nL \sin \theta_{\max}$, где c – константа, равная 2,05 и 1,95 для шара и диска соответственно; λ – длина волны света в вакууме; n – показатель преломления среды; θ_{\max} – угол рассеяния, отвечающий максимальной интенсивности на каждом из четырех рефлексов, который находили, измеряя расстояние от образца до фотопленки и от центра дифрактограммы до точки максимального почернения рефлекса. С этой целью изображение дифрактограммы увеличивали с помощью спектропроектора.

Фазовое состояние полимеров изучали рентгенографически с помощью установки УРС-55А с хромовым анодом рентгеновской трубки, дающей монохроматическое излучение с $\lambda=2,29$ Å.

На рис. 1 представлены рентгенограммы синтезированных полиимидов. Наибольшее число четких рефлексов наблюдается для полиимидов на основе анилинантрона (рис. 1, в, е). Меньше рефлексов на рентгенограммах полиимидов с флуореновой группировкой (рис. 1, а, г). Для полипиромеллитимида анилинфталеина (рис. 1, б) наблюдается только аморфное гало.

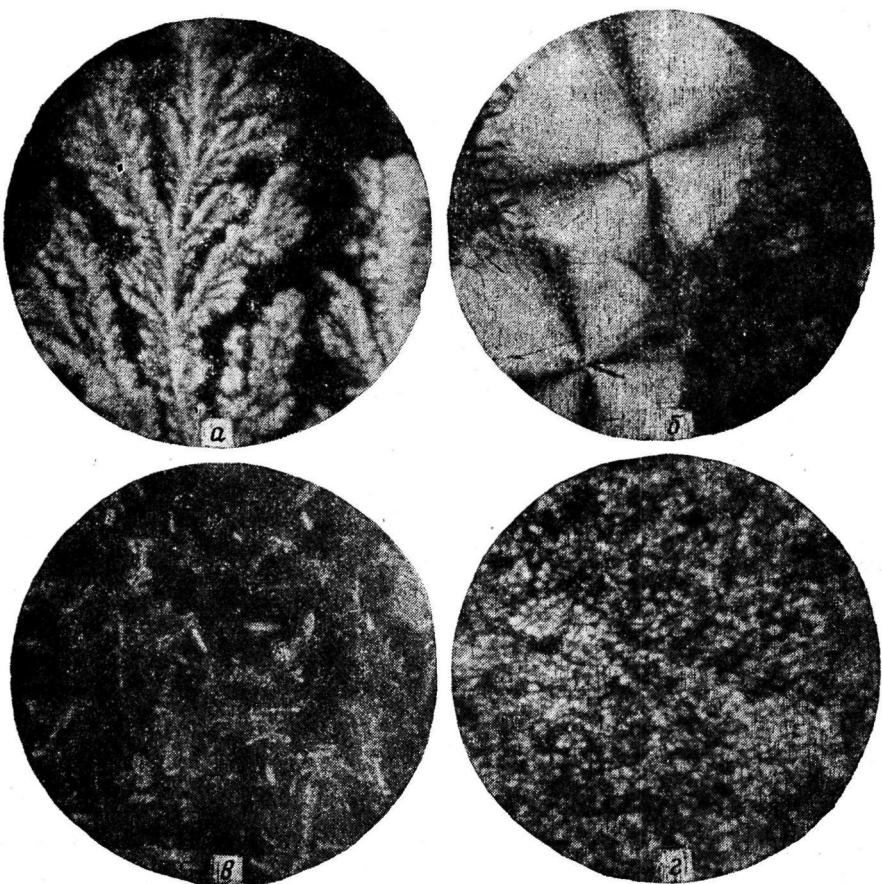


Рис. 3. Микрофотографии закристаллизованной $SbCl_3$ (а), систем ПИ – $SbCl_3$: ПИ-Фл (б); ПИ-Фт (в) и ПН-Фт (г); $\times 400$

Диаграммы состояния исследованных систем представлены на рис. 2, из которого видно, что все изученные полиимиды ограниченно растворяются в $SbCl_3$. При этом растворимость полипиромеллитимидов выше, чем соответствующих полиимидов 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Это, видимо, обусловлено меньшей полярностью и большей жесткостью цепи полинафтилимидов. Несмотря на ограниченную растворимость для трех систем: ПИ-Фл – $SbCl_3$, ПИ-Фт – $SbCl_3$ и ПН-Фт – $SbCl_3$ нам удалось получить диаграмму состояния, характерную для кристаллического фазового разделения. Линии AO и BO являются линиями ликвидуса (темные точки обозначают линию солидуса, пунктир – предел растворимости). Эвтектическая точка соответствует примерно одинаковой концентрации полимеров (~ 6 вес. %) и температуре 20° . Данная температура действительно является минимальной для существования гомогенных растворов, так как при этом прекращается текучесть систем. Температуры исчезновения жидкой фазы – температуры ликвидуса указаны на рис. 2, а и б и равны для обеих систем $\sim 20^\circ$.

Следует отметить, что диаграмма состояния с эвтектикой характерна для системы аморфный ПИ-Фт – $SbCl_3$, что свидетельствует о возможности кристаллизации этого полимера из растворов.

Для остальных трех систем эвтектическая точка отсутствует (рис. 2, в, г, е), происходит постепенное понижение $T_{\text{ф.р}}$ при увеличении концентрации полимера.

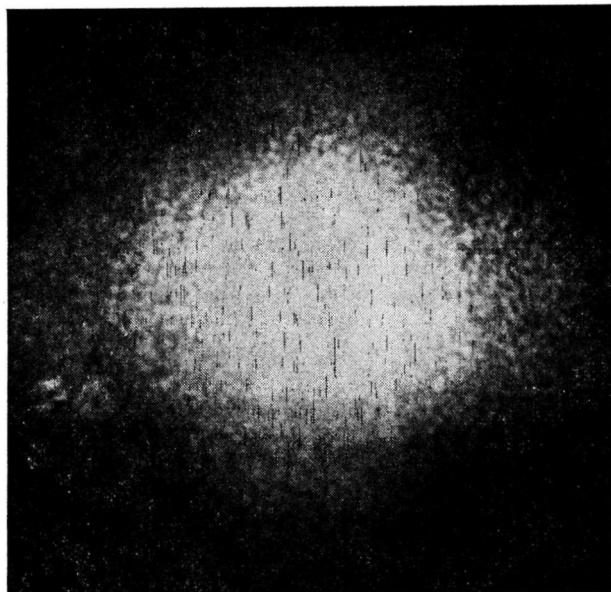


Рис. 5. H_v -дифрактограмма рассеяния поляризованного света ПИ-Фт в $SbCl_3$.

Во всех системах, отвечающих области I, выделяется кристаллическая структура, аналогичная закристаллизованной $SbCl_3$ (рис. 3, а). Область II (ниже кривой OB) отвечает гетерогенной системе, состоящей из гомогенного раствора полимеров и их кристаллов, имеющих различную морфологическую структуру, что видно из рис. 3, б – г. Для ПИ-Фл мы наблюдали кристаллизацию с образованием сферолитов (рис. 3, б), достигающих размера $\sim 100 \text{ мкм}$; для системы ПН-Фт характерно образование очень малых сферолитов, а ПИ-Фт кристаллизуется в виде анизотропных стержней, расположенных хаотически (рис. 3, г). Такие кристаллические образования сохранялись при нагревании до температур выше $T_{\text{пл}}^{\circ}$ $SbCl_3$, т. е. они обусловлены кристаллизацией полиимидов.

Поляризационно-оптические наблюдения кристаллизации ПИ-Фл, ПИ-Фт, ПН-Фт в разных морфологических формах подтверждаются результатами исследования малоуглового рассеяния поляризованного света (рис. 4 и 5). Так, картина рассеяния для гетерогенной системы ПИ-Фл – $SbCl_3$, ($c=7,3$ вес. %) имеет вид четырех лепестков, что подтверждает наличие сферолитного надмолекулярного порядка. Отсутствие на дифрактограммах центрального пятна указывает на высокую плотность упаковки единичных рассеивающих элементов в сферолите. При увеличении времени фазового разделения от 7 до 45 час. наблюдается увеличение интенсивности рассеяния, что характеризует общее увеличение анизотропии системы при кристаллизации и смещение максимума интенсивности в сторону меньших углов, вызванное увеличением размеров сферолитов от 13 до 34 мкм . Расчеты были проведены в предположении двух моделей [4]: анизотропного шара (рост сферолитов в объеме) и анизотропного диска (рост в тонком слое). Эти размеры близки и отличаются на $\sim 5\%$. Рис. 1, 4 см. вклейку к стр. 2321.

H_v -дифрактограмма для системы ПИ-Фт имеет вид размытого креста (рис. 5). Это указывает на наличие палочкообразных анизотропных образований, ориентированных хаотически; при этом частицы полидисперсны по размерам.

Для полиимидов с анtronовой группой нам не удалось обнаружить их кристаллизацию при фазовом разделении растворов в $SbCl_3$. При взаимо-

действии этих полимеров с $SbCl_3$, происходит только растворение, не сопровождающееся кристаллизацией полимеров.

Таким образом, полученные данные, как нам представляется, свидетельствуют о том, что растворитель существенно влияет на кристаллизацию кардовых полинафтил- и полипиромеллитимидов, что хорошо известно для других полимеров [5, 6]. Для ПИ-Фл, ПИ-Фт и ПН-Фт взаимодействие с треххлористой сурьмой способствует кристаллизации, а для ПИ-А и ПН-А — исключает ее.

Полученные данные свидетельствуют о возможности кристаллизации кардовых полипиромеллитимидов и полинафтилимидов при фазовом разделении их растворов в треххлористой сурье, что открывает новые возможности в регулировании свойств этих полимеров.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
2. H. A. Scymanski, J. Polymer Sci., A3, 81, 1965.
3. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Браузера, «Мир», 1966, стр. 296.
4. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 7.
5. С. Н. Салаэкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, ВИНИТИ, Деп. № 698-75, 1975.
6. Ю. А. Толкачев, О. П. Фиалковский, Е. П. Краснов, Высокомолек. соед., 518, 563, 1976.

STUDY OF THE SOLUBILITY AND CRYSTALLIZATION OF CARD POLYIMIDES IN ANTIMONY TRICHLORIDE

Andreeva V. M., Tager A. A., Konevets V. I., Glukhikh O. V.,
Vyygodskii Ya. I., Vinogradova S. V., Korshak V. V.

Summary

The phase diagram of card poly(pyrromellite imides) and poly(naphthyl imides) with fluorene, phthalic and antrone side groups in the melt of antimony trichloride has been studied. It was found, that three systems: poly(aniline fluorene pyrromellite imide)/ $SbCl_3$, poly(aniline phthalate pyrromellite imide)/ $SbCl_3$ and poly(aniline phthaleine naphthyl imide)/ $SbCl_3$, have the phase diagrams with eutectic. Both polyimides with antrone ring have only one curve of liquidus corresponding to the decrease of T_m of $SbCl_3$. Polarographic-optical measurements and small angle polarized light scattering indicate the spherulites formation at the phase segregation of the solutions of poly(aniline fluorene pyrromellite imide) and poly(aniline phthaleine naphthyl imide) in $SbCl_3$, and the disordered rods formation for the system poly(aniline phthaleine pyrromellite imide) in $SbCl_3$.