

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1979

УДК 541.64:542.954

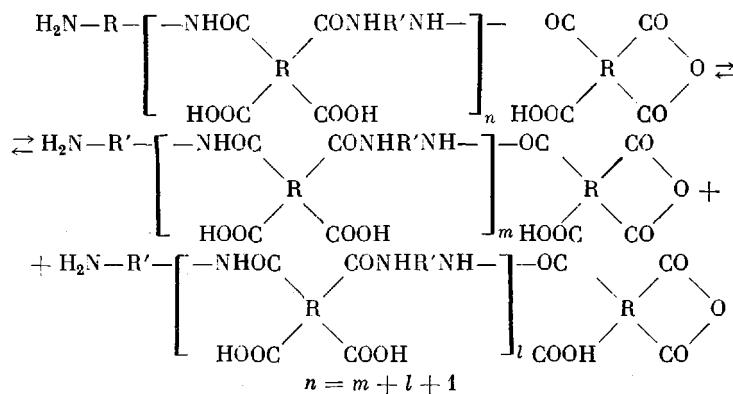
О РАВНОВЕСНОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ

*Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Спиррина Т. Н.,
Чудина Л. И., Коршак В. В.*

Исследована термическая циклизация полиамидокислот различного химического строения в твердом состоянии (пленка). Установлено, что молекулярная масса и прочностные свойства полиимидных пленок определяются скорее условиями циклизации, нежели молекулярной массой исходных полиамидокислот. Выдвинуто предположение, что это обусловлено как равновесным характером образования полиамидокислот, так и их циклизации. В результате изучения гидролиза карбового полиимива анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенилокациса в N-метилпирролидоне, содержащем 0,03% воды, при различных температурах была оценена константа равновесия образования полиимива, которая уменьшается примерно в 10 раз при повышении температуры от 115° до 165°.

При рассмотрении процесса образования полиамидокислот (ПАК) и полиимидов в последнее время все большее внимание обращают на равновесность взаимодействия диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов.

Имеющиеся в настоящее время данные [1, 2] позволяют считать, что известная нестабильность ПАК (проявляющаяся в уменьшении вязкости ее растворов) при умеренных температурах обусловлена равновесным характером образования ПАК, а не гидролизом карбоксиамидных групп



Однако, как нами было показано ранее [3], деструкцию ПАК (по изменению содержания концевых аминогрупп) при температурах вплоть до 110° обнаружить не удается. Это обусловлено тем, что вязкость разбавленных растворов полимеров более чувствительна к изменениям молекулярной массы высокомолекулярного полимера, чем концентрация концевых функциональных групп. Выше температуры 110° деструктивный процесс идет очень энергично; поскольку образование полиимива происходит при нагревании ПАК до температур 200–350°, то очевидно, что деструкция ПАК в этих условиях приобретает особое значение.

Действительно, как было показано ранее на примере исследования кинетики термической циклизации карбовых ПАК как в растворе, так и в твердой фазе, молекулярная масса \bar{M}_n полимеров уменьшается уже в

первые минуты реакции при 150° с 17 000 до 2500 [2]. Важным следствием из отмеченного выше является то, что при двухстадийном синтезе полиимидов (с термической циклизацией ПАК) необязательно стремиться к образованию ПАК очень высокой молекулярной массы*.

В задачу настоящей работы входила оценка равновесности различных стадий процесса синтеза полиимидов и ее влияния на свойства образующихся полимеров. Для этого были синтезированы ПАК различного химического строения и молекулярной массы, которую регулировали варьированием продолжительности реакции при комнатной температуре. Молекулярная масса ПАК ($\eta_{\text{дог}}$) достигает сравнительно больших значений уже через 15 мин. после окончания введения диангидрида в раствор диамина и продолжает увеличиваться в зависимости от химического строения используемых мономеров на протяжении 1–5 час., обусловливая получение очень вязких, малоподвижных и трудно перерабатываемых растворов (табл. 1).

Таблица 1

Влияние молекулярной массы ПАК и условий формования пленки из нее на молекулярную массу полимера в пленке

Опыт, №	ПАК на основе	Продолжительность реакции, мин.	$\eta_{\text{дог}}$ исходной ПАК, д l/g *	Условия формования пленки	$\eta_{\text{дог}}$ ПАК после формования пленки, д l/g *
1	диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (анилин-флуорен)	15	0,69	1,5 часа при 115°/3–5 тор	0,56
2		300	1,77	То же	0,59
3		60	1,33	3 часа при 115°/3–5 тор	0,42
4		300	1,77	То же	0,39
5	пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталида (анилинфталеин)	210	1,70	2 часа при 130°/3–5 тор	0,41
6		300	2,45	То же	0,54
7		10	0,54	1 час при 80°/3–5 тор	0,83
8		180	1,46	То же	0,78
9	ПМДА и 4,4'-диаминодифенилоксида	5	1,97	1 час при 80°/3–5 тор	1,27
10		300	2,34	То же	1,63

* $\eta_{\text{дог}}$ раствора 0,05 г ПАК в 10 мл ДМАА, 25°.

Синтезированные ПАК были использованы для формирования из них пленок при различных температурах. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, вязкость всех исследованных полимеров в процессе формования пленки из ПАК (температура $\geq 115^\circ$) уменьшается, причем тем в большей степени, чем более высокая молекулярная масса исходной ПАК. Обращает на себя внимание и то, что уменьшение молекулярной массы тем более значительно, чем больше продолжительность формования пленки. Так, при увеличении продолжительности формования пленки из ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и анилинфлуорена при 115° в течение 1,5 и 3 час. вязкость уменьшается от 1,77 до 0,59 и 0,39 д l/g соответственно (табл. 1, опыты 2 и 4). Таким образом, реакционная система при температурах 115° и выше стремится к равновесному состоянию, которому, вероятно, отвечает довольно низкая молекулярная масса ПАК. Интересно отметить, что при использовании в таком процессе ПАК, полученной в течение непродолжительного промежутка времени (10–30 мин.) при комнатной температуре, когда ее молеку-

* Молекулярная масса ПАК, по-видимому, прежде всего является критерием чистоты мономеров, их реакционной способности, а также качества используемого в реакции растворителя.

лярная масса не достигает еще максимального значения, т. е. реакционная система находится в неравновесном состоянии, наблюдается даже увеличение молекулярной массы ПАК при формировании пленки ее при температурах $<115^\circ$. Так, при формировании при 80° пленки ПАК на основе ПМДА и анилинфталеина (табл. 1, опыт 7) с исходной $\eta_{\text{лог}}=0,54 \text{ дL/g}$ последняя возрастает до значения $0,83 \text{ дL/g}$, которое, вероятно, близко к ее равновесному значению, так как при формировании в тех же условиях аналогичной ПАК с $\eta_{\text{лог}}=1,46 \text{ дL/g}$ получается пленка с $\eta_{\text{лог}}=0,78 \text{ дL/g}$. Возможно, наблюдаемое повышение вязкости обусловлено тем, что при указанной температуре равновесие диангидрид+диамин \rightleftharpoons ПАК еще сильно смещено в сторону образования ПАК. При этом синтез ПАК (реакция второго порядка) в процессе формирования пленки (при $\sim 80^\circ$) должен протекать быстрее еще и потому, что по мере испарения растворителя концентрация реагирующих веществ возрастает, тогда как скорость обратной реакции (внутримолекулярная реакция первого порядка) не зависит от концентрации и потому остается неизменной.

В этом смысле еще более наглядной является зависимость молекулярной массы и свойств конечного полиимида от ММ исходной ПАК. Известно, что для получения полиимидов с оптимальными физико-механическими свойствами их термообработку заканчивают при температурах $300-350^\circ$. Как нами было показано на примере образования полипиромеллитимида анилинфталеина, из соответствующих ПАК с $\eta_{\text{лог}} 0,54$ и $1,46 \text{ дL/g}$ при нагревании в вакууме 1 тор 1,5 часа при 200° и 3 часа при 300° образуется полиимид с практически одинаковой молекулярной массой $\bar{M}_w = (14-20) \cdot 10^3$ ($\eta_{\text{лог}} = 0,35-0,37 \text{ дL/g}$). В пользу этого свидетельствует и то, что по механическим свойствам пленка полипиромеллитимида $4,4'$ -диаминодифенилоксида, полученная циклизацией ПАК с $\eta_{\text{лог}} = 2,34 \text{ дL/g}$ в течение 3 час. в вакууме при 300° , практически не отличается от соответствующей полиимидной пленки на основе ПАК с исходной $\eta_{\text{лог}} = 1,97 \text{ дL/g}$ (прочность на разрыв обеих пленок 1400 кГ/см^2 при относительном удлинении 75 и 90% соответственно). Таким образом, как видно из приведенных данных, при термической циклизации в одинаковых условиях ПАК с широким интервалом молекулярных масс образуются полиимиды с близкими ММ и свойствами. В этой связи большое значение для получения полиимидов с оптимальными свойствами приобретает выбор условий циклизации.

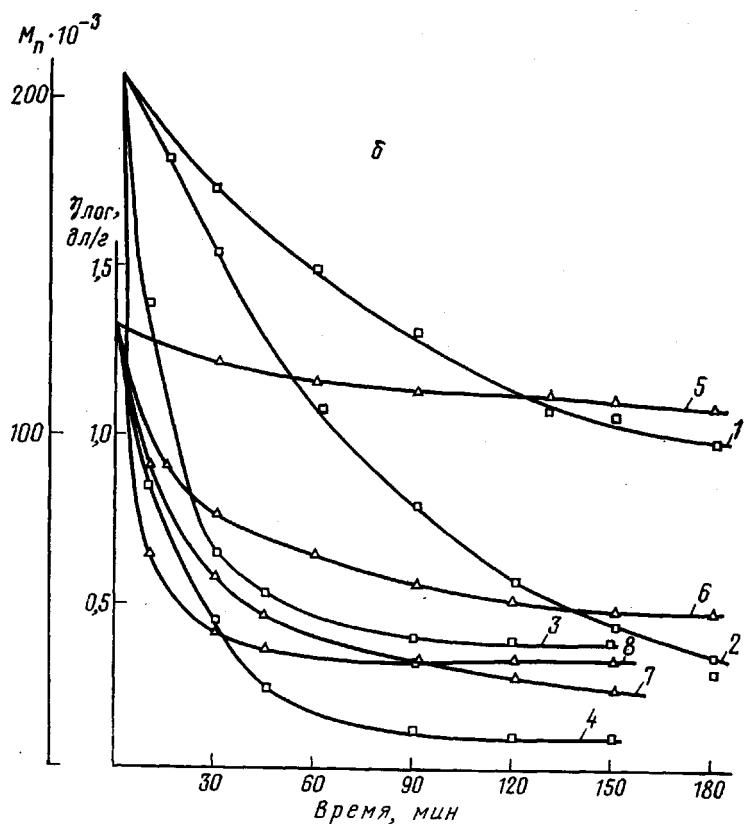
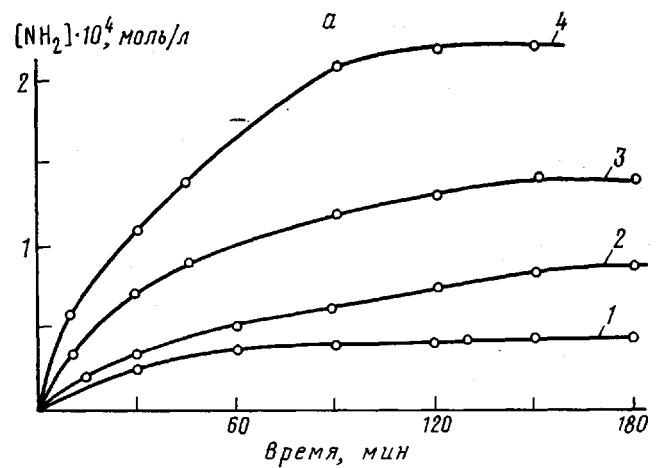
Учитывая это, нами подробнее было исследовано влияние условий циклизации на свойства полиимида. Основное внимание при этом обращали на полноту удаления растворителя и воды, выделяющейся в ходе циклизации, которая способна вызывать гидролиз полиимидов. Циклизацию ПАК на основе ПМДА и $4,4'$ -диаминодифенилоксида проводили в вакууме, токе аргона, токе воздуха и на воздухе. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, наиболее оптимальными

Таблица 2

**Свойства неориентированной пленки полипиромеллитимида
 $4,4'$ -диаминодифенилоксида, полученной термической циклизацией ПАК
в различных условиях ***

Условия циклизации	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2$	$\epsilon_p, \%$	Условия циклизации	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2$	$\epsilon_p, \%$
На воздухе	1250	90	В токе аргона	1500	130
В токе воздуха	1100	30	В вакууме 1 тор	1750	140
В токе осущененного воздуха	1300	90			

* σ_p — предел прочности при разрыве; ϵ_p — относительное удлинение при разрыве (величина средняя для пяти измерений).



Гидролиз полиимида на основе диангидрида 3,3'4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и анилинфлуорена при концентрации $80,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в N-метилпирролидоне
 а — Изменение содержания аминогрупп (1 — 115, 2 — 135, 3 — 150, 4 — 165°); б — изменение M_n (1 — 115, 2 — 135, 3 — 150, 4 — 165°) и изменение $\log M_n$ (5 — 115, 6 — 135, 7 — 150, 8 — 165°)

механическими свойствами характеризуются полиимиды, образующиеся при циклизации ПАК в вакууме и в токе аргона. Это обусловлено тем, что именно таким образом создаются наилучшие условия для удаления воды и растворителя, способных вызывать гидролиз полиимидов и другие побочные реакции. Несколько худшие механические свойства полиимидной пленки, полученной циклизацией в токе осущененного воздуха и на воздухе, можно объяснить влиянием кислорода воздуха, дезактивирующую-

щего (окисляющего) концевые аминогруппы, что препятствует поликонденсации по указанным группам, и (или) менее эффективным удалением воды. При проведении циклизации в токе влажного воздуха роль указанных выше двух факторов становится еще более значительной, что приводит к уменьшению прочности и эластичности полиимидной пленки.

Следовательно, для получения полиимида с лучшими физико-механическими свойствами в ходе термической циклизации ПАК необходимо как можно более эффективно удалять выделяющуюся в ходе реакции воду. Это указывает на необходимость учета равновесного характера не только процесса образования ПАК, но и ее циклизации.

В этой связи безусловный интерес представляет оценка константы равновесия всего процесса образования полиимида без подразделения его на стадии синтеза ПАК и ее циклизации. При этом, очевидно, безразлично, с какой стороны приближается реакционная система к равновесному состоянию — со стороны синтеза полиимида или его гидролиза.

Оценку равновесия проводили, изучая гидролиз при различных температурах в замкнутой системе высокомолекулярного полиимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и анилинфлуорена (полимер имел практически 100%-ную степень имидизации, $\eta_{\text{вн}}=1,33 \text{ дL/g}$ (0,5%-ный раствор в N-метилпирролидоне, 25°) и $M_w \approx 200000$) в N-метилпирролидоне, содержащем 0,03% воды, что соответствует мольной концентрации полиимида $80,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/l}$ и воды $167,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/l}$ (такое количество воды практически отвечает количеству воды, выделяющейся в процессе поликонденсации). За ходом реакции следили по изменению содержания аминогрупп. Полученные данные приведены на рисунке, a, из которого видно, что концентрация аминогрупп в зависимости от температуры реакции в первые 15–30 мин. прогревания возрастает от 0 до $(0,25–1,10) \cdot 10^{-4} \text{ моль/l}$, значительно резче увеличивается в течение последующих 2 час., достигая практически постоянного значения через 2,5–3 часа после начала прогревания.

На основании равновесной концентрации аминогрупп константы равновесия процесса были рассчитаны по следующему уравнению для обратимых реакций второго порядка [4]:

$$K_p = \frac{([A_1]_0 - \bar{x})([A_2]_0 - \bar{x})}{\bar{x}^2}$$

$K_p = k_{\text{синтеза}}/k_{\text{гидролиза}}$; \bar{x} — равновесная концентрация аминогрупп, моль/l; $[A_1]_0$ — начальная концентрация полиимида, моль/l; $[A_2]_0$ — начальная концентрация воды, моль/l.

Как видно из табл. 3, константы равновесия при всех исследованных температурах довольно высоки (превышают 10^3), сильно зависят от температуры и в интервале температур, равном 50°, уменьшаются более чем на один десятичный порядок. Это подчеркивает особую важность подбора температурного режима в синтезе полиимидов, который проводят в широком интервале температур — от 10–20° (образование ПАК) до 300–350°.

Особенно наглядно влияние обратимости процесса образования полиимидов проявляется при изучении зависимости молекулярной массы ука-

Таблица 3

Константы равновесия процесса образования полиимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и анилинфлуорена в N-метилпирролидоне при различных температурах
(Концентрация полиимида $[A_1]_0 = 80,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/l}$; концентрация воды $[A_2]_0 = 167,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/l}$)

$T, ^\circ\text{C}$	Равновесная концентрация аминогрупп $[\text{NH}_2] \cdot 10^4, \text{моль/l}$	$K_p \cdot 10^{-4}$	$T, ^\circ\text{C}$	Равновесная концентрация аминогрупп $[\text{NH}_2] \cdot 10^4, \text{моль/l}$	$K_p \cdot 10^{-4}$
115	0,50	5,31	150	1,40	0,66
135	0,95	1,46	165	2,20	0,31

занного выше полиимида от температуры при прогревании полимера в замкнутой системе в растворе в N-метилпирролидоне, содержащем 0,03% воды (рисунок, б). Из этого рисунка видно, что молекулярная масса полиимида за первые 30 мин. прогревания при 135–165° резко уменьшается от ~200 000 до ~150 000–15 000, а $\eta_{\text{пол}}$ – от 1,3 до 0,8–0,4 дЛ/г соответственно.

Другим свидетельством важности учета равновесного характера образования полиимидов является то, что не удается получить полиимид с высокой молекулярной массой в замкнутой системе, когда отвод воды из сферы реакции практически исключен.

Таким образом, в случае полиимидов, синтез которых ведут при температурах 200–350°, влияние температуры на константу равновесия необходимо учитывать при получении полиимидов с оптимальными физико-химическими свойствами. Особый смысл оценка равновесия процесса образования полиимидов из диангидридов и диаминов приобретает при изготовлении полиимидных пластиков, что связано с трудностью удаления воды из таких изделий.

Исходные вещества и растворители. Пиромеллитовый диангидрид, диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилоксид и анилинфлуорен очищали возгонкой в вакууме. Анилинфталеин перекристаллизовывали из этанола. Температуры плавления исходных веществ соответствовали литературным данным. В качестве растворителей использовали N-метилпирролидон и ДМАА, которые перегоняли в вакууме и хранили над прокаленными молекулярными ситами 4 Å. Содержание влаги по Фишеру в них составляло 0,03 и 0,15% соответственно.

Гидролиз полиимида. Раствором полиимида (0,05 г полимера в 10 мл растворителя (N-метилпирролидон)) в количестве 0,5–0,8 мл заполняли ампулы, которые продували аргоном и запаивали. Для определения вязкости полимера тем же раствором полиимида заполняли вискозиметр, продували его аргоном и запаивали. Запаянные ампулы и вискозиметр, содержащие исследуемые растворы полимера, помещали в термостат, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Затем в определенные моменты времени ампулы и вискозиметр извлекали из термостата, быстро охлаждали, одну из ампул вскрывали и определяли (с точностью $\pm 0,5\%$) концентрацию аминогрупп спектрофотометрическим методом [3] и для этого же времени гидролиза измеряли вязкость раствора полиимида, после чего продолжали нагревание остальных ампул и вискозиметра при заданной температуре.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.
2. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 1667, 1976.
3. Я. С. Выгодский, Т. Н. Спирина, П. П. Нечаев, Л. И. Чудина, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A19, 2826, 1977.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.

**ON THE EQUILIBRIUM OF THE PROCESS OF THE FORMATION
OF POLYIMIDES**
*Vinogradova S. V., Vygodsky Ya. S., Spirina T. N., Chudina L. I.,
Korshak V. V.*

Summary

Thermal cyclization of polyamidoacids of different chemical structure is investigated in a solid state (film). It has been found that the molecular mass and strength properties of polyimide films are defined most probably by the cyclization conditions, then by the molecular mass of initial polyamidoacids. It is proposed that it is caused by both the equilibrium character of the formation of polyamidoacids and also their cyclization. As a result of the study of the hydrolysis of card-like polyimide of aniline-fluorene and 3,3'4,4'-tetracarboxydiphenyl oxide in N-methyl pyrrolidone containing 0.03% of water, the equilibrium constant of polyimide formation has been estimated at different temperatures, which decreases approximately in 10 times by increasing temperature from 115 to 165°.