ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVI 1984 № 11

УДК 541.64:539.199:532.72

ВЛИЯНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Эскин В. Е., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Кольцов А. И., Михайлова П. В., Денисов В. М.

Проведено сравнительное изучение свойств поли-(4,4′-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты, взятой непосредственно из поликонденсационного лака и после осаждения. Методами вискозиметрии и светорассеяния показано, что в результате осаждения полимера из смеси ДМАА и ТГФ в толуол происходит падение $[\eta]$ при неизменной M_w. Методами ИК-спектроскопии показано упорядочение структуры полимера в результате осаждения. Методом ЯМР определено, что содержание амидных групп в осажденных образцах исследованного полимера уменьшается. Из результатов ИК-спектроскопии следует, что при термообработке осажденных образцов амидных групп расходуется больше, чем появляется имидных циклов. Сделан вывод о том, что в результате осаждения полимера происходит некоторое упорядочение структуры, способствующее образованию внутрицепных имидных мостиков между звеньями.

Поскольку многие технологические процессы по переработке полиамидокислот и полиимидов связаны с осаждением полимера из поликонденсационных лаков, важно и интересно было сопоставить молекулярные характеристики поли-(4,4′-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты (**ПАК-ПМ**) непосредственно в поликонденсационной смеси и после осаждения. Хорошо известно, что значения характеристических вязкостей $[\eta]$ ПАК-ПМ после осаждения во всех случаях меньше этих величин для лаков [1—4]. Это привело к устоявшейся точке зрения о «деструкции» полимера в процессе осаждения. Однако однозначный ответ на вопрос о деструкции может дать лишь непосредственное измерение ММ [5] до и после осаждения. Наши наблюдения в процессе работы с полиамидокислотами разных структур, содержащими шарниры в диаминной или диангидридной компоненте, свидетельствуют в ряде случаев о неизменности ММ после осаждения. В этих случаях уменьшалась лишь характеристическая вязкость (табл. 1).

Однако при отклонении условий осаждения от оптимальных мы наблюдали и симбатное изменение $[\eta]$ и M_w. В этих случаях происходили деструктивные процессы при осаждении и последующем растворении полимера. Для тех полимеров, где уменьшение $[\eta]$ при осаждении не связано с деструкцией, можно было предположить возможность конформационных изменений на молекулярном уровне, приводящих к снижению величин $[\eta]$.

Для выяснения этого вопроса мы предприняли систематическое исследование образцов ПАК-ПМ до и после осаждения из поликонденсационной смеси методами светорассеяния, вискозиметрии, ИК-спектроскопии и ЯМР

Лак ПАК-ПМ получали по известной методике [6] низкотемпературной поликонденсацией 4,4′-диаминодифенилового эфира с пиромеллитовым диангидридом в ДМАА в виде 12%-ного раствора. Растворители тщательно высушивали над гидридом кальция и очищали перегонкой. ПАК-ПМ осаждали, разбавляя лак смесью ДМАА : ТГФ=1 : 1 и прикапывая при быстром перемешивании в толуол (1 : 5). Осажденные порошки ПАК-ПМ промывали этиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре в течение трех суток. Расчет содержания сорбирован-

Таблица 1

Сравнение свойств полиамидокислот разного химического строения до и после осаждения

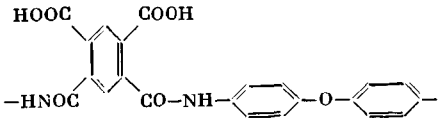
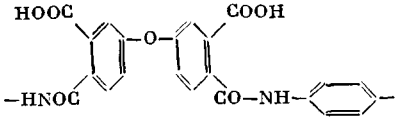
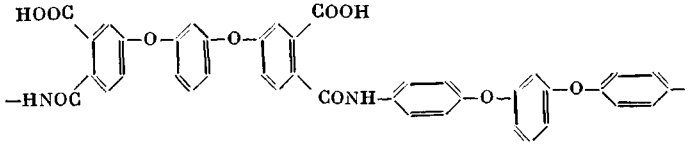
Полиамидокислота	Образец	M_w	[η], 100 см³/г	Растворитель
	Исходный	50 000	2,01	ДМФ
	Осажденный	50 000	1,03	
	Исходный	42 000	1,40	ДМАА
	Осажденный	48 000	1,07	
	Исходный	50 000	1,41	
	Осажденный	55 000	1,13	
	Исходный	30 000	0,76	ДМАА
	Осажденный	30 000	0,46	

Таблица 2

Характеристики исследованных образцов ПАК-ПМ в ДМАА

Образец, №	Состояние образца	M_w	[η], 100 см³/г	$A_2 \cdot 10^4$, (см³/г² моль)	$\frac{dn}{dc}$	Образец, №	Состояние образца	M_w	[η], 100 см³/г	$A_2 \cdot 10^4$, (см³/г² моль)	$\frac{dn}{dc}$
1	Исходный лак	56 000	1,36	23,3	0,197	3	Исходный	125 000	3,60	20,0	0,196
	Осажденный	56 000	1,00	19,5	0,187		Осажденный	125 000	2,80	11,9	0,187
2	Исходный	90 000	2,15	13,8	0,187	4	Исходный	90 000	3,38	18,8	0,204
	Осажденный	90 000	1,75	12,5	0,172		Первое осаждение	75 000	2,50	10,6	0,186
							Второе осаждение	70 000	1,50	11,7	0,167

ного растворителя в осажденных образцах ПАК-ПМ проводили на основании данных элементного анализа на углерод и азот.

Светорассеяние измеряли на фотогониодиффузометре фирмы «Sofica» при $\lambda=546$ нм, калиброванном по рассеянию бензола (величина R^{V_e} для бензола составляла $2{,}32\cdot10^{-5}$ см$^{-1}$). Растворы в ДМАА очищали центрифугированием в течение 1 ч при $G=15\,000$. Интервал используемых концентраций 0,5–0,05 г/100 см^3. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре типа Оствальда; время течения ДМАА $\tau_0=100$ с при 21°. Инкремент показателя преломления растворов dn/dc измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой [7]. Спектры ЯМР получены на спектрометре JEOL C-60HL (рабочая частота 60 МГц) для растворов в ДМАА (~5 вес.%). Химические сдвиги определены относительно сателлита ^{13}C метильной группы растворителя и пересчитаны в шкалу δ. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20.

В табл. 2 приведены результаты измерений светорассеяния и [η] для осажденных и неосажденных образцов ПАК-ПМ. При измерении M_w и [η] учитывали сорбцию 17,6 вес.% растворителя на полимере после осаждения. Для образца 4 осаждение было сделано дважды: после первого

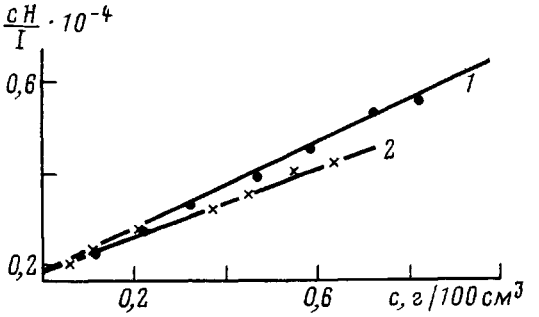


Рис. 1

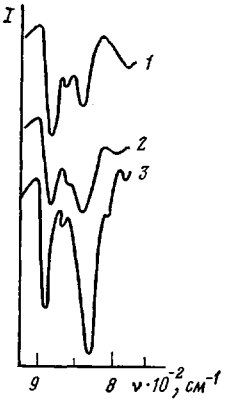


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость обратной интенсивности светорассеяния от концентрации раствора исходного (*1*) и переосажденного лака ПАК-ПМ (*2*)

Рис. 2. ИК-спектры пленки из исходного лака (*1*), порошка осажденного ПАК-ПМ (*2*), и пленки из исходного лака, прогретой при 350° (*3*)

осаждения полимер растворяли в ДМАА и переосаждали по описанной методике. В случае второго осаждения количество растворителя, сорбирующегося на полимере, значительно меньше (10,1 вес.%) и изменение [η] при практически постоянной величине M_w (75 000 и 70 000) также значительное. На рис. 1 представлена зависимость обратной интенсивности светорассеяния от концентрации раствора для образца 1 (табл. 2).

В спектрах ЯМР сигнал протонов амидных групп —NH—CO— расположен при —10,5 м. д. Протоны ароматических циклов дают сложный спектр: в области 7,5–8,5 м. д. поглощают 2 протона бензольного кольца ангидрида и 4 протона диаминной компоненты (в *орто*-положении к амидной группе) и дают половину спектра типа A_2B_2, другие 4 протона в *орто*-положении к эфирному кислороду обусловливают вторую половину спектра A_2B_2 в области 7 м. д. При сравнении интегральных интенсивностей сигналов амидных и ароматических протонов для образцов ПАК-ПМ до и после осаждения во всех сериях было обнаружено уменьшение относительного количества амидных групп на 6–8%. Такое изменение может объясняться либо деструкцией макромолекул ПАК-ПМ, либо отрывом амидных протонов в реакции дегидратации, т. е. в результате внутримолекулярной или межмолекулярной имидизации.

Как известно [8], при внутримолекулярной имидизации ПАК-ПМ в ИК-спектрах поглощения появляются полосы 1780, 1380 и 730 см$^{-1}$, относящиеся к колебаниям имидного цикла. В спектрах изученных нами образцов как исходной, так и осажденной ПАК-ПМ полосы поглощения

циклического имида не наблюдаются. Различие в спектрах ПАК-ПМ до и после осаждения обнаруживается лишь в области 800—900 $см^{-1}$. Эта область может соответствовать колебаниям диаминной составляющей повторяющегося звена ПАК-ПМ [9—11].

Ранее [12, 13] при изучении кристаллизующихся полиимидов было показано, что область 800—900 $см^{-1}$ чувствительна к кристаллизации (появляются новые полосы, изменяются интенсивности полос), при этом наблюдается полная корреляция с рентгеновскими данными. В спектре ПАК-ПМ наблюдаются полосы поглощения 840 и 870 $см^{-1}$. Для пленки ПАК-ПМ, отлитой из исходного раствора, отношение оптических плотно-

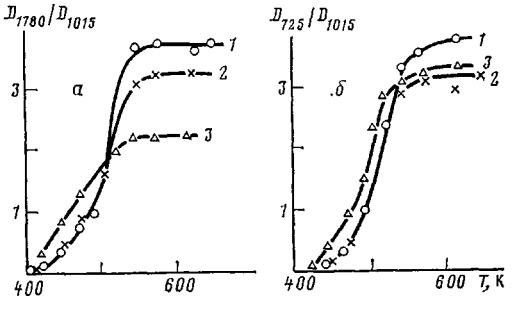


Рис. 3

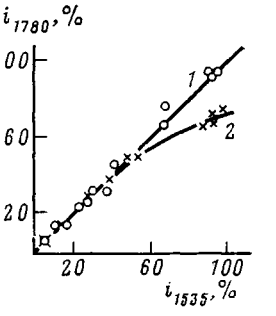


Рис. 4

Рис. 3. Изменение относительных интенсивностей D_{1780}/D_{1015} (*а*) и D_{725}/D_{1015} (*б*) имидных полос поглощения в зависимости от температуры для пленки из раствора исходной (*1*) и осажденной ПАК-ПМ (*2*), а также порошка осажденной ПАК-ПМ, прогретой и затем спрессованной в таблетки с KBr (при каждой заданной температуре образцы прогревали 30 мин; спектры сняты при комнатной температуре)

Рис. 4. Сравнение степени имидизации, определенной по имидной полосе 1780 $см^{-1}$ и по убыли полосы поглощения групп – NH – 1535 $см^{-1}$. Здесь и на рис. 5: *1* – пленка исходной ПАК-ПМ, *2* – порошок осажденной ПАК-ПМ

стей D_{840}/D_{870}~0,7 (рис. 2, кривая *1*), а для порошка осажденной полиамидокислоты ~1,05 (кривая *2*).

При прогревании ПАК-ПМ наряду с изменениями спектра, связанными с имидизацией, происходят изменения и в области 800—900 $см^{-1}$. Отношение оптических плотностей D_{830}/D_{880} для прогретых до 300° пленок из исходных лаков составляет ~1,5 (рис. 2, кривая *3*), а в осажденных порошках ~1,7. Увеличение отношения оптических плотностей полос в области 800—900 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что при осаждении ПАК-ПМ в макромолекулах возникают взаимодействия, аналогичные взаимодействиям макромолекул в упорядоченном состоянии.

По-разному происходит и нарастание интенсивности полос поглощения, характерных для имидных циклов, при имидизации исходных и осажденных образцов ПАК-ПМ. Как видно из рис. 3, относительные интенсивности имидных полос 1780 и 725 $см^{-1}$ в осажденных образцах (кривые *2*, *3*) при термообработке не достигают максимального значения, которое реализуется в пленке из исходного раствора ПАК-ПМ (кривая *1*). По-видимому, в осажденных образцах не достигается 100%-ная циклизация амидокислотных звеньев.

На рис. 4 приведены сравнительные данные по нарастанию степени имидизации, определенной по имидной полосе 1780 $см^{-1}$, и по убыли групп —NH— (амид II), определенной по полосе 1535 $см^{-1}$. Как видно, в осажденном полимере группы —NH— расходуются больше по сравнению с появлением имидных циклов. Это может быть результатом либо частичной деструкции полиамидокислоты, либо межмолекулярной имидизации, приводящей к образованию межцепных или внутрицепных имидных мостиков (имидных связей между разными звеньями макромолекул).

Конечными продуктами распада ПАК-ПМ при деструкции являются концевые ангидридные и аминные группы или кислотные и аминные. Ан-

гидридные группы хорошо проявляются в ИК-спектрах в области 1860—1790 $см^{-1}$.

В спектрах исследованных нами образцов как исходной, так и осажденной ПАК-ПМ эти полосы отсутствуют. При термообработке пленок при 150—200° появляется слабое поглощение в области 1860 $см^{-1}$ (вторая полоса 1790 $см^{-1}$ практически совпадает с имидной полосой 1780 $см^{-1}$), которое пропадает при более высоких температурах (300°). Но даже максимальное значение относительной интенсивности этой полосы (в исход-

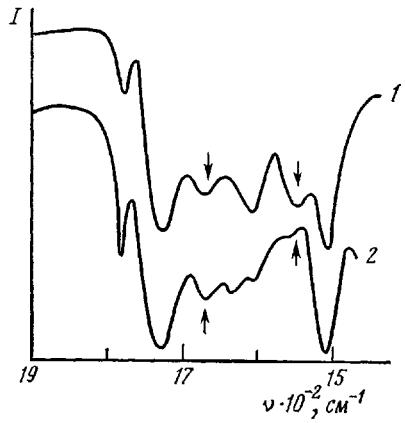


Рис. 5

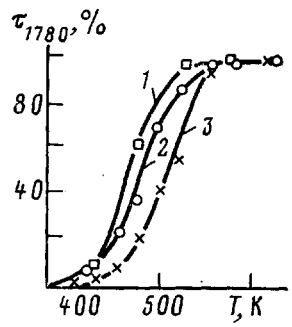


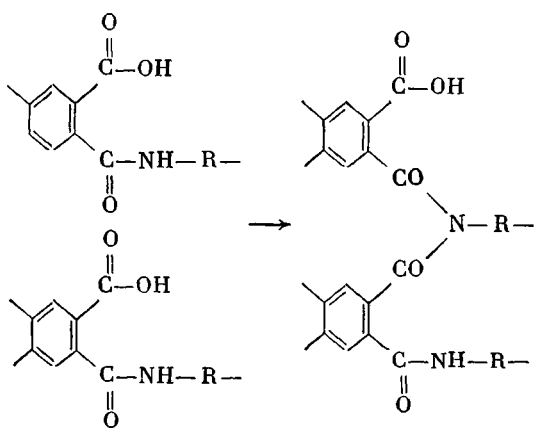
Рис. 6

Рис. 5. ИК-спектры образцов, прогретых при 200°

Рис. 6. Сравнение степени имидизации при термообработке пленок из исходных лаков ПАК-ПМ при M_w=75 000 (*1*), 90 000 (*2*) и 125 000 (*3*)

ной ПАК-ПМ при 225° отношение D_{1860}/D_{1020}~0,065, в осажденной ПАК-ПМ отношение D_{1860}/D_{1020}~0,062) в ~20 раз меньше относительной интенсивности имидной полосы 1780 $см^{-1}$. При этом степень имидизации, определенная по полосе 1780 $см^{-1}$, составляла ~50%. Максимальная концентрация концевых ангидридных групп при термообработке ПАК-ПМ не превышала 2—3% [14]. Концевые аминные группы (характерные две полосы в области 3500—3200 $см^{-1}$) в ИК-спектрах исследованных образцов не наблюдали.

В случае образования межцепных или межзвенных имидных мостиков



в спектрах может наблюдаться уменьшение интенсивности полосы 1535 $см^{-1}$ (амид II), но при этом останутся группы C=O в открытой цепи, поглощение которых проявляется в области 1660 $см^{-1}$. На рис. 5 приведены спектры исходной и осажденной ПАК-ПМ, прогретых при 200°. Как видно из рис. 5, в спектре порошка осажденной ПАК-ПМ прак-

тически отсутствует полоса 1535 $см^{-1}$, но остается полоса 1660 $см^{-1}$. Интенсивность имидной полосы в осажденной ПАК-ПМ значительно больше, чем в исходной. Обнаруживаемое методом ЯМР уменьшение содержания амидных групп в осажденных образцах ПАК-ПМ (так как ММ при осаждении не меняется) вполне логично объяснить расходом этих групп на образование внутрицепной сшивки.

Следует отметить, что степень имидизации ПАК-ПМ очень чувствительна к величине исходной ММ. Как видно из рис. 6, для достижения одной и той же степени имидизации для ПАК-ПМ с большей ММ требуется и большая температура.

Обращает на себя внимание резкое уменьшение эластичности полиимидных пленок из осажденных полиамидокислот. Такие пленки характеризуются разрывным удлинением 8—10%, что значительно ниже, чем у пленок, полученных из неосажденных ПАК-ПМ в ДМАА [15], для которых разрывное удлинение составляет 80—100%.

Исследование процессов, протекающих при осаждении ПАК-ПМ, методами ИК-спектроскопии, ЯМР, вискозиметрии и светорассеяния позволяет сделать вывод о том, что при осаждении полиамидокислот происходит некоторое упорядочение структуры, сопровождающееся образованием внутрицепных имидных мостиков, вследствие чего в результате осаждения падает величина $[\eta]$, содержание амидных групп, затрудняется достижение высокой степени имидизации при термообработке и падает эластичность полиимидных пленок. ММ после осаждения остается неизменной.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бельникевич Н. Г., Адрова Н. А., Коржавин Л. Н., Котон М. М., Панов Ю. Н., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1826.
2. *Колесников Г. С., Федотова О. Я., Хусейн Хамид Мохаммед Али аль-Суфи, Белевский С. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 323.
3. *Павлов А. В., Чернова А. Г., Пинаева Н. К.* Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 6, с. 415.
4. *Карчмарчик О. С., Якопсон С. М., Михайлова Н. В., Эпштейн А. М.* В кн.: Тез. докл. Всес. научно-техн. совещ. по проблеме термостойкого волокна. Мытищи: ВНИИВ, 1972, с 30.
5. *Eskin V. E., Baranovskaja I. A., Koton M. M., Kudrjavcev V. V., Sklizkova V. P.* Faserforsch. und Textiltechn., 1977, B. 28, № 11/12, S. 617; *Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
6. *Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И.* Ж. прикл. хим., 1976, т. 49, № 2, с. 387.
7. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 17.
8. *Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П.* Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
9. *Адрова Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1658.
10. *Богомолов А. И.* Оптика и спектроскопия, 1962, № 12, с. 186.
11. *Никаниси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
12. *Адрова Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Мирзаев А., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2166.
13. *Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В., Адрова Н. А., Баклагина Ю. Г., Дубнова А. М., Ефанова Н. Б.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1030.
14. *Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И.* Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
15. *Смирнова В. Е.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС, 1977.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 18.IV.1983

INFLUENCE OF PRECIPITATION FROM SOLUTION ON MOLECULAR PARAMETERS OF POLYAMIC ACIDS

Koton M. M., Kudryavtsev V. V., Sklizkova V. P., Eskin V. Ye., Baranovskaya I. A., D'yakonova N. V., Kol'tsov A. I., Mikhailova N. V., Denisov V. M.

Summary

Properties of poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellite amic acid taken immediately from polycondensational lacquer and after precipitation have been comparatively studied. Results of viscometric and light scattering measurings show a decrease of $[\eta]$ at constant M_w as a result of precipitation of the polymer from the DMAA and THF mixture into toluene. A decrease of content of amide goups in precipitated polymer samples is shown by NMR method. The results of IR-spectroscopy show that the number of reacted amide groups during thermal treatment of precipitated polymer samples is more, than the number of formed imide cycles. Some ordering of the structure of the polymer as a result of precipitation is concluded assisting the formation of intrachain imide linkages between units.