

УДК 541(64+49):539.2

О РОЛИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С РАСТВОРИТЕЛЕМ В ФОРМИРОВАНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Дауэнгаузэр С. А.,
Степанов Н. Г., Букина М. К., Денисов В. М.,
Антонов Н. Г., Кольцов А. И.*

Изучены закономерности комплексообразования полиамидокислот с аprotонными растворителями. Показано, что пленка полиамидокислоты представляет собой твердый сольвокомплекс с аprotонным растворителем, содержащий две молекулы растворителя на элементарное звено полимера. Изменяя химическую природу входящего в сольвокомплекс растворителя, можно управлять формированием надмолекулярной структуры в неориентированных пленках полиамидокислот.

Предположение относительно образования комплексов полиамидокислот (ПАК) с амидными растворителями было высказано Баузером и Фростом еще в 1963 г. [1]. Однако до последнего времени существовали лишь косвенные доказательства образования сольвокомплексов ПАК, а их роль в процессе формирования надмолекулярной структуры полиимидов и влияние на конечные деформационно-прочностные и термические характеристики последних остаются не вполне ясными и в настоящее время.

Цель настоящей работы — установление закономерностей комплексообразования ПАК с аprotонными растворителями и изучение его влияния на образование надмолекулярной структуры в неориентированных пленках ПАК.

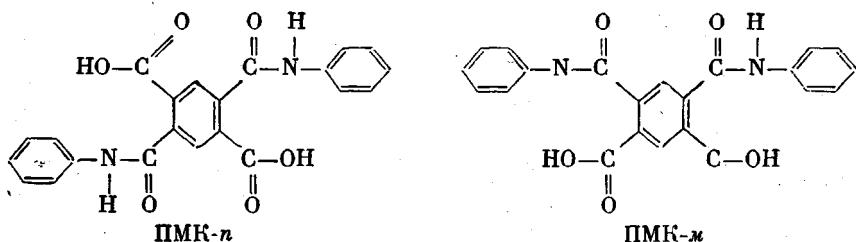
Синтез ПАК, а также приготовление пленок из 12–13%-ных растворов в полярных аprotонных растворителях проводили по известным методикам [2]. Пленки ПАК толщиной 20–30 мкм сушили при 40–50° на воздухе в течение 20 ч. Модельные комплексы пиromеллитдианиловой кислоты (ПМК) с растворителями получали по методике, описанной в работе [3].

Масс-спектрометрический термический анализ комплексов ПАК и ПМК проводили в режиме динамического нагрева со скоростью 2° мин⁻¹. Стеклянная ампула, в которую помещался образец (2–3 мг), с помощью фланца была соединена с системой прямого ввода масс-спектрометра МХ-1320. Летучие продукты, выделяющиеся при нагревании образца, непрерывно поступали в ионный источник масс-спектрометра; через каждые 1–3 мин проводили запись масс-спектра. На основании полученных масс-спектров строили кривые масс-спектрометрического термического анализа (МТА), отражающие зависимость интенсивности характеристических ионов выделяющихся продуктов от температуры образца.

Спектры ПМР снимали на приборе «Jeol C-60 HL» по методике, описанной в работе [4].

Процесс комплексообразования ароматических ПАК с амидными растворителями был детально исследован с помощью модельной системы: ПМК – растворитель [5, 6]. Были впервые выделены устойчивые при длительном хранении на воздухе кристаллосольваты ПМК с ДМФА, ДМАА, ДМСО и N-метилпирролидоном (МП) [7]. С помощью методов МТА, ТГА и элементного анализа было установлено, что выделенные кристаллосольваты имеют состав, отвечающий формуле [ПМК]_n [Sol]₂, где Sol – молекула растворителя [3, 8].

Применяемый метод получения ПМК предполагает возможность образования двух изомерных форм – *пара*-изомера (ПМК-*n*) и *мета*-изомера (ПМК-*m*):



Как показали данные ПМР, при синтезе ПМК во всех перечисленных выше растворителях в растворе образовывалась эквимольная смесь изомеров ПМК-*n* и ПМК-*m* [4]. Выделенные осаждением из раствора кристаллосольваты образованы исключительно изомером ПМК-*n*. Лишь при осаждении ПМК бензолом из раствора в ДМФА удалось выделить смешанный кристаллосольват, содержащий 48% ПМК-*n* и 52% ПМК-*m*. Следует отметить, что обычно ПАК представляет собой статистический сополимер мета- и пара-изомеров амидокислотных фрагментов с некоторым преобладанием мета-формы [4].

После выделения кристаллосольвата ПМК из раствора оставшаяся в растворе ПМК по-прежнему представляет собой равномольную смесь изомеров. Если же в амидном растворителе растворить чистый изомер ПМК-*n*, то со временем в растворе можно обнаружить изомер ПМК-*m*. Изомерные переходы продолжаются до тех пор, пока соотношение между изомерами не станет 1:1. В DMAA при 70° это происходит за ~ 72 ч. В связи с этим из реакционной смеси можно выделить лишь более легко кристаллизующийся сольвокомплекс изомера ПМК-*n* или в крайнем случае смешанный кристаллосольват двух изомеров. Получить в чистом виде кристаллосольват ПМК-*m* не удалось.

Таким образом, установлено, что амидные растворители образуют с модельным соединением прочные комплексы состава $[PMK]_1 \cdot [Sol]_2$, склонные к образованию кристаллосольватов. Можно полагать, что комплексообразование ПАК с амидными растворителями будет способствовать возникновению в неориентированных изделиях (пленках) упорядоченных структур, что не может не оказывать влияния на протекание реакции циклодегидратации и на конечную надмолекулярную организацию полииimidов, а следовательно, и на деформационно-прочностные и термические характеристики полииimidных изделий.

Ранее [9] при исследовании структуры пленок ПАК различного химического строения было показано, что во всех образцах наблюдается в большей или меньшей степени образование упорядоченных, квазикристаллических структур, которые сохраняются при превращении ПАК в полииimid. Роль комплексообразования в упорядочении макромолекул ПАК исследована нами на примере ПАК, синтезированных на основе пиромеллитового диангидрида и двух диаминов: 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПАК-ПМ) и *n*-фенилendiамина (ПАК-ПМ-*n*Ф). Из растворов этих ПАК в амидных растворителях отливали пленки, сушили и исследовали с помощью МТА.

При сопоставлении рис. 1 и 2 видно, что кривые МТА ПАК существенно отличаются от аналогичных кривых модельных кристаллосольватов. Температурный интервал, в котором происходит выделение растворителя из ПАК, значительно шире, а кривая выхода воды, выделяющейся при циклодегидратации ПАК, находится под кривой выхода растворителя. Обычно кривая выхода растворителя в случае ПАК имеет два максимума, хотя возможны и оба предельных случая, когда присутствует только низкотемпературный или только высокотемпературный пик. Такие особенности формы кривой выхода растворителя можно объяснить обычным для полимеров существованием в одном образце различных типов структуры с большей или меньшей упорядоченностью, образованных сольвокомплексом ПАК с амидным растворителем. Присутствие слабоудерживаемого полиамидокислотой растворителя, который при МТА выходит в виде низкотемпературного пика, является причиной того, что

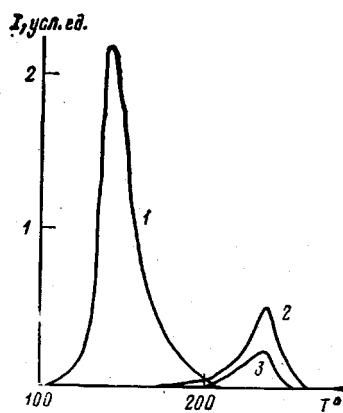


Рис. 1

Рис. 1. Кривые МТА кристаллосольватов $[\text{ПМК}]_1 \cdot [\text{DMAA}]_2$: 1 – DMAA; 2 – вода, 3 – анилин

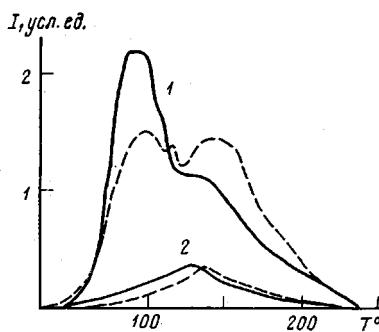


Рис. 2

Рис. 2. Кривые МТА пленки ПАК-ПМ, полученной из раствора в ДММА: 1 – DMAA, 2 – вода

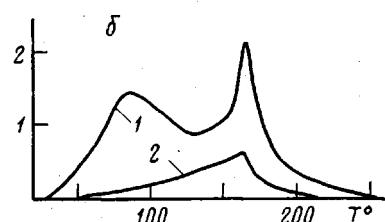
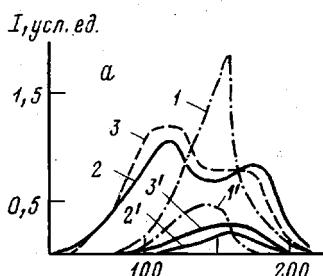


Рис. 3. Кривые МТА пленки ПАК-ПМ- $n\Phi$, полученные в условиях медленной (50° , 20 ч) (а) и быстрой сушки (40° , продувка аргоном, 2 ч) (б). а: 1, 1' – раствор в ДМФА, 2, 2' – в DMAA, 3, 3' – в МП; пики соответствуют ДМФА (1), DMAA (2), МП (3), воде (1'–3'); б: раствор в ДМФА, пики соответствуют ДМФА (1) и воде (2)

количество растворителя, остающегося в пленке ПАК, может несколько меняться от опыта к опыту в зависимости от интенсивности сушки пленки. Однако в момент перехода концентрированного раствора ПАК в твердое состояние (в этот момент пленка начинает легко отделяться от стеклянной подложки) это количество отвечает существованию твердого комплекса, имеющего состав [звено], $[\text{Sol}]_2$.

Относительная величина низкотемпературного и высокотемпературного пика растворителя на кривых МТА меняется в зависимости от ряда факторов, из которых можно указать на такие наиболее важные, как химическое строение и изомерный состав ПАК и природа растворителя, а также способ приготовления пленки, в то время как суммарное количество растворителя слабо- и сильноудерживаемого пленкой соответствует приведенному выше составу комплекса. Рис. 3, а, на котором приведены кривые МТА пленок ПАК-ПМ- $n\Phi$, полученные в идентичных условиях, но в разных растворителях, иллюстрирует сказанное. Действительно, если на кривых выхода DMAA и MP имеются два широких пика, то в случае DMAFA наблюдается один довольно острый высокотемпературный пик. По форме, а также температурному интервалу, в котором он находится, этот пик напоминает пики растворителей, регистрируемые при МТА кристаллосольватов комплексов ПМК (рис. 1).

Поскольку в силу кинетических факторов процессы кристаллизации в полимерах существенно затруднены по сравнению с низкомолекулярными соединениями, можно полагать, что часть полимерных цепей комплекса ПАК с растворителем существует в неупорядоченных, а часть в

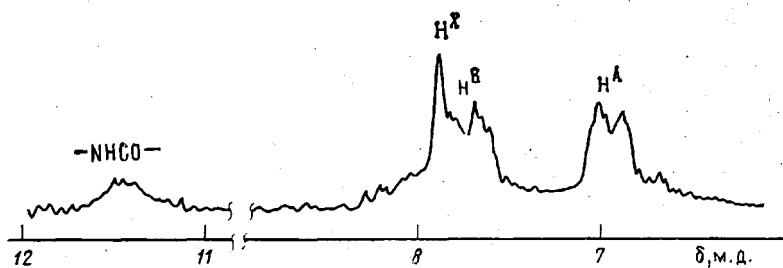


Рис. 4

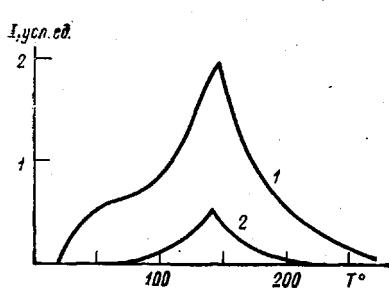


Рис. 5

Рис. 4. Спектр ПМР ПАК-ПМ с регулярным *пара*-присоединением в основной цепи (5%-ный раствор в DMAA, 20°)

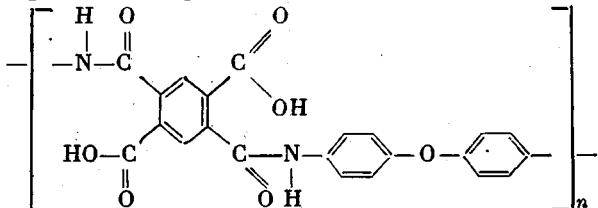
Рис. 5. Кривые МТА пленки ПАК-ПМ с регулярным *пара*-присоединением в основной цепи, полученной из раствора в DMAA. Пики 1 и 2 соответствуют DMAA и воде

более или менее упорядоченных областях полимерной пленки. Естественно далее предположить, что выход растворителя из аморфных областей при нагревании полимерного комплекса происходит значительно легче, чем из квазикристаллических. Если это предположение справедливо, то из него непосредственно вытекает объяснение существования двух пиков растворителя при проведении МТА комплексов ПАК. Широкие высокотемпературные пики на кривых МТА свидетельствуют, очевидно, об образовании слабо упорядоченных структур (типа мезоморфных) в пленке ПАК. В случае ПАК ПМ-*n*Ф и ДМФА, судя по характеру выделения растворителя, по-видимому, легко образуется более упорядоченная структура (это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа), что может быть связано с величиной и стереометрией элементарного звена ПАК ПМ-*n* и молекулы ДМФА. На рис. 3, б приведены данные МТА для той же пленки ПАК-ПМ-*n*Ф, полученной в условиях быстрой сушки, что создает неблагоприятные условия для процесса упорядочения ПАК. Видно, что часть растворителя выходит в виде широкого низкотемпературного, а часть в виде острого высокотемпературного пика, т. е. пленка наряду с упорядоченными содержит и неупорядоченные структуры.

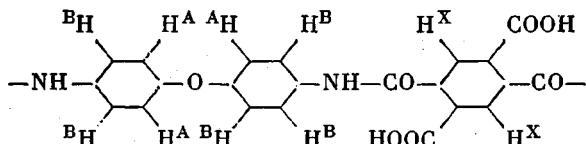
Растворы ПАК ПМ и ПАК ПМ-*n*Ф, из которых были отлиты пленки, исследованные с помощью МТА, были получены в результате обычного ацилирования диаминов диангидридом пиромеллитовой кислоты в амидном растворителе. С помощью ПМР было показано, что в этом случае молекулы полиамидокислоты представляют собой статистические сополимеры с примерно равным содержанием *n*- и *m*-амидокислотных звеньев. Если в случае ПАК-ПМ-*n*Ф степень кристалличности пленок может быть увеличена в результате замены DMAA и МП, используемых в качестве растворителя, на ДМФА, то для ПАК-ПМ дело обстоит сложнее, поскольку изменение природы растворителя не приводит к желаемому результату.

В значительной степени процессам образования упорядоченных структур препятствует, вероятно, нерегулярность строения макромолекулы ПАК, которая, как упоминалось выше, является статистическим *пара*-мета-сополимером. Можно ожидать, что регулярная ПАК будет иметь значительно большую склонность к упорядочению.

Для проверки этого предположения была синтезирована ПАК-ПМ со 100%-ным содержанием *пара*-изомерных амидокислотных фрагментов



Почти полное отсутствие *мета*-изомера было доказано методом ПМР. Спектр ПМР (рис. 4) отвечает следующей структуре фрагмента цепи:



Действительно, кривая выхода растворителя из пленки, отлитой из раствора в ДМФА регулярной ПАК, имеет вид достаточно узкого высокотемпературного пика (рис. 5), напоминающего пик выхода ДМФА из высокоупорядоченной пленки ПАК-ПМ-*n*Ф.

Таким образом, комплексообразование ПАК с амидными растворителями определяет надмолекулярную структуру неориентированных пленок ПАК. Благодаря этому существует возможность изменять надмолекулярную структуру пленок, варьируя химическую природу растворителя. Регулярные по изомерному составу элементарных звеньев ПАК имеют более высокую способность к самоорганизации, чем их статистические аналоги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bower G. M., Frost L. W. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 10, p. 3135.
2. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 387.
3. Dauengauer S. A., Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Bulina T. M., Stepanov N. G. J. Thermal Anal., 1982, v. 25, № 2, p. 441.
4. Денисов В. М., Шибаев Л. А., Даунгауэр С. А., Сазанов Ю. Н., Колтцов А. И. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, № 6, с. 1277.
5. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Жукова Т. И., Даунгауэр С. А., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 4, с. 917.
6. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2543.
7. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Даунгауэр С. А., Степанов Н. Г. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, № 5, с. 1116.
8. Шибаев Л. А., Даунгауэр С. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, № 8, с. 1699.
9. Сидорович А. В., Кенаров А. В., Струнников А. Ю., Стадник В. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 156.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.IV.1984

ON THE ROLE OF FORMATION OF COMPLEXES WITH A SOLVENT IN FORMATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYAMIDE ASIDS

Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Dauengauer S. A.,
Stepanov N. G., Bukina M. K., Denisov V. M.,
Antonov N. G., Kol'tsov A. I.

Summary

The regularities of formation of complexes of polyamide acids with aprotic solvents have been studied. The polyamide acid film is shown to be a solid solvocomplex with an aprotic solvent containing two solvent molecules per the repeating unit of the polymer. By the change of the chemical nature of the solvent incorporated into the solvocomplex one can regulate the formation of supermolecular structure in nonoriented films of polyamide acids.