

УДК 541.64:539.2

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТРЕХБЛОЧНЫХ
МЕТИЛТИИРАН-АРИЛЕНИМИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Котон М. М., Артемьева В. Н., Кукаркина Н. В.,
Кузнецов Ю. П., Барановская И. А., Ульянова Н. Н.

Олигометилтииран с $M=1000$ и концевой аминогруппой вступает в реакцию сополиконденсации с диангидридами и диаминодифениловым эфиром с образованием трехблочных олигометилтииран-имид-олигометилтиирановых блок-сополимеров. Изучены стадия получения олигометилтиирана и условия выделения и хранения его на выход и состав блок-сополимеров. Образование блок-сополимеров доказано методом турбидиметрического титрования. Предложена смесь растворителей, отмывающая от блок-сополимера гомополиамидокислоту. Для одного из образцов определены молекулярные характеристики. Показано, что метилтиирановый блок оказывает стабилизирующее влияние на полиамидаокислоту при хранении блок-сополимера в растворе.

На основе полиариленимидов получают высокомодульные, высокопрочные, высокотермостойкие материалы. Однако применение полиимидов ограничивает их жесткость и неспособность к переработке. За последние 10 лет стали появляться работы, посвященные модификации полиимидов, синтезу имидных блок-сополимеров. Введение гибкого блока в полиимидную цепь сообщает имидному материалу новые интересные свойства: полибутиленовые [1, 2] и полизтиленоксидные [3] блоки увеличивают, например, гибкость и способность к переработке имидного материала. В настоящей работе описаны синтез, структура и некоторые свойства трехблочных метилтииран-имид-метилтиирановых блок-сополимеров.

Синтез метилтииран-амидокислотных блок-сополимеров проводили аналогично синтезу бутадиен-амидокислотных блок-сополимеров [1]. К раствору олигометилтиирана ($M=1000$) с концевой аминогруппой (OMT-NH_2) [4] в ДМФА добавляли 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), после растворения которого двумя порциями присыпали рассчитанное количество диангидрида. Полученный блок-сополимер высаживали в этанол, отмывали от гомополиметилтиирана бензолом, от гомополиамидокислоты (ПАК) смесью ДМАА:этанол = 0,23 : 0,77. Численные данные суммированы в табл. 1.

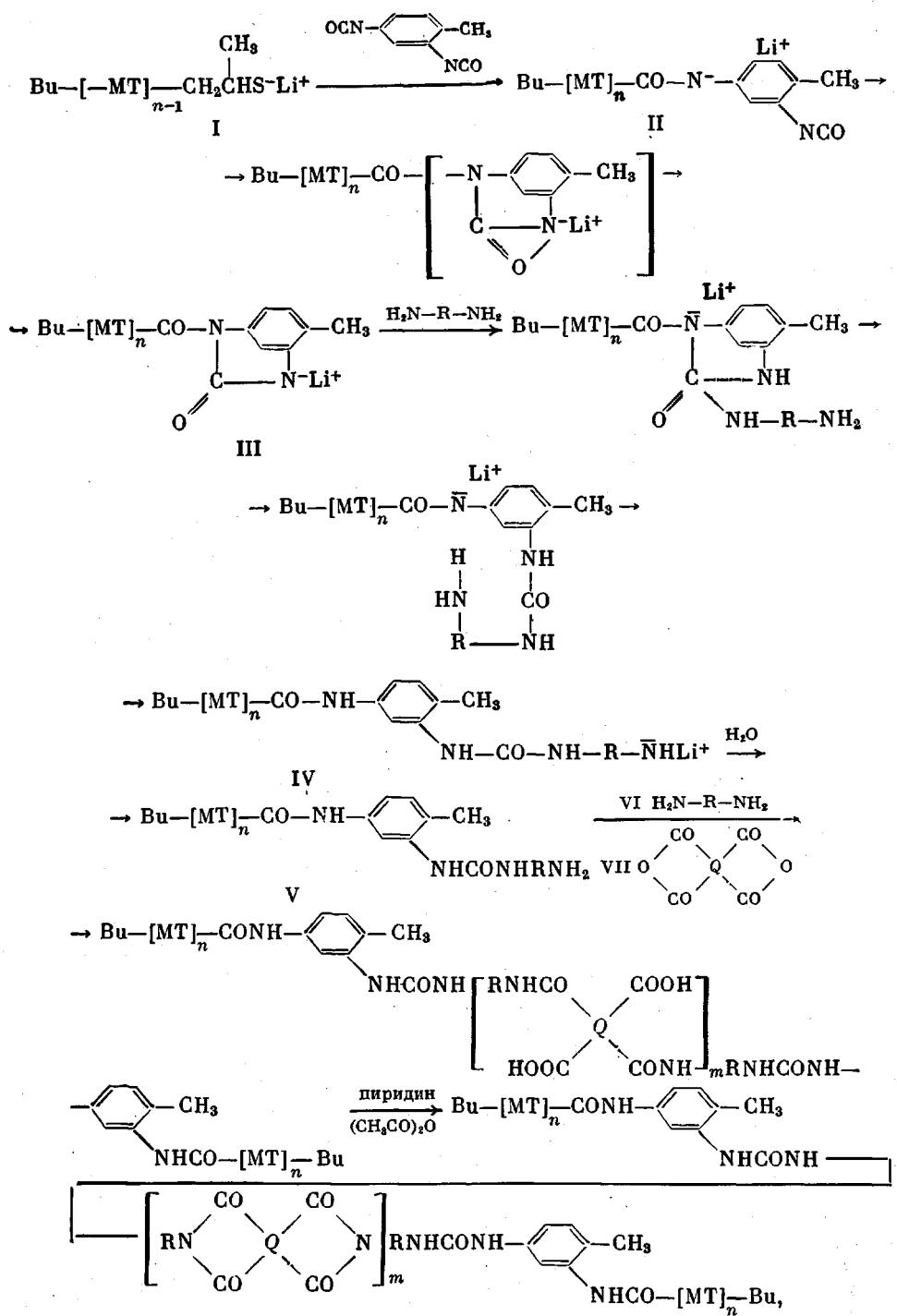
Турбидиметрическое титрование проводили на установке, основная составная часть которой — фотоэлектрический колориметр-нфелометр ФЭК-56, по методике, описанной в работе [5].

Для изучения блок-сополимеров методом светорассеяния использовали фотогениодиффузометр фирмы «Sofica» и методику [6]. ТГА проводили на дериватографе при нагревании образцов в керамическом тигле на воздухе со скоростью 4,5 град/мин.

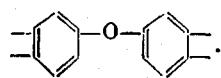
Термомеханические кривые снимали на приборе, описанном в работе [7].

Процесс анионной полимеризации метилтиирана достаточно хорошо изучен [8, 9] и характеризуется безобрывным протеканием по механизму «живых» полимерных цепей с полным использованием инициатора. Это позволяет получить полимеры с заданной ММ и узким ММР ($M_w/M_n = 1,1 - 1,5$). Для синтеза блок-сополимеров необходимо было получить ОМТ с концевой изоцианатной группой. По аналогии с известными реакциями гидроксилсодержащих олигомеров (рис. 1, a) можно ожидать, что SH-группы «мертвого» ОМТ, получаемые при обрыве процесса полимеризации метилтиирана с катализитическим количеством метанола, будут взаимодействовать с изоцианатной группой толуилиденизоцианата (ТДИ).

Изучение этой реакции методом ИК-спектроскопии по убыли интен-



где $MT = -CH_2-CH(CH_3)-S-$; $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$; $Q = -\text{C}_6\text{H}_4-$.



Схема

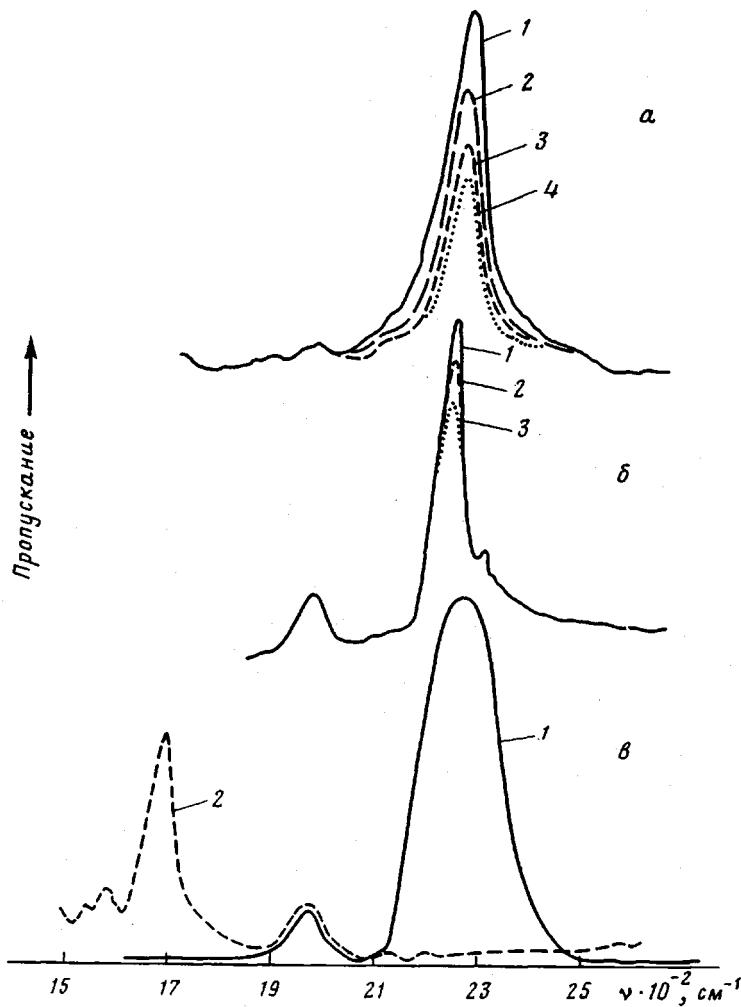


Рис. 1. ИК-спектры раствора смеси ТДИ с полиэтиленоксидом (а), «мертвым» (б) и «живым» (в) ОМТ в ТГФ при $[ТДИ] : [BuLi] = 1 : 1$. а: 1 – начало реакции; 2, 3 – через 15 и 30 мин; 4 – через 1 ч после начала реакции; б: 1 – начало реакции; 2, 3 – через 3 и 6 ч после начала реакции; в: 1 – до начала реакций, 2 – через 3 мин после начала реакции

сивности полосы изоцианатной группы (2260 cm^{-1}) показало, что в сравнении с аналогичной реакцией ТДИ с полиэтиленоксидом (рис. 1, а) при прочих равных условиях реакционная способность SH-групп ОМТ очень мала (рис. 1, б). В этой связи использование олигомера такого типа для дальнейшего синтеза не представлялось целесообразным.

Однако спектроскопический контроль реакции «живого» ОМТ с ТДИ при $[ТДИ] : [BuLi] \geq 1$ показал мгновенное исчезновение изоцианатной полосы с одновременным появлением полосы карбонильной группы (1720 cm^{-1}) (рис. 1, в). Полное исчезновение полосы 2260 cm^{-1} доказывает, что в реакцию с «живыми» ОМТ (схема, I) вступает не одна, а обе изоцианатные группы ТДИ. Однако дальнейшее взаимодействие продукта реакции с ДАДФЭ и последующее образование блок-сополимеров доказывает, что вторая изоцианатная группа ТДИ остается реакционноспособной. Это кажущееся противоречие заставило предположить возможность протекания реакции «живого» ОМТ с ТДИ с образованием продукта внутримолекулярной циклизации в молекуле ТДИ (схема, III). Правомочность подобного предположения подтверждается данными работы [10], в которой показано, что при полимеризации алифатических диизоцианатов под влиянием нуклеофильных агентов образуются линейные растворимые полимеры с повторяющимися циклическими звеньями в цепи.

Таблица 1

Условия получения и характеристики метилтииран-амидокислотных блок-сополимеров

Сополи- мер, №	Исходная смесь			выход, вес. %	Блок-сополимер						После отмычки гомо-ПАК блок ОМТ *, вес. %	После отмычки гомо-ПАК турбидимет- рия **			
	ОМТ : ПАК, вес. %	диангидрид кислоты	условия выделения ОМТ-NH ₂		после отмычки гомо-ОМТ							турбидиметрия			
					выход, вес. %	блок ОМТ *, вес. %	c ₀ , %	γ ₁	γ ₂	γ ₂ макс		γ ₁	γ ₂ макс		
1а	60 : 40	Пиромеллитовой	Не выделяли	48,0	28,8	37,7	1,0	0,52	0,70	0,87	—	—	—		
1б				33,6	19,4	18,1	2,6	—	0,75	0,91	—	—	—		
2 ***	50 : 50	Дифенилоксид тетра- карбоновой	Отгонка ТГФ на гребенке (хранили месяц)	—	24,0	10,7	0,2	0,62	—	0,87 0,88	8,4	—	—		
3	40 : 60	То же	Отгонка на ротационном испарителе	—	29,8	24,8	0,2	0,60	—	0,89	—	0,5	0,83		
4	40 : 60	»	Отгонка ТГФ на гребенке	—	51,5	37,7	0,2	0,58	—	0,82	37,60	0,5	0,73		

* По данным элементного анализа на серу.

** c₀=0,2%, γ — объемная доля осадителя в смеси, γ₁ и γ₂ — пороги осаждения гомополимеров, γ₂ макс — положение максимума на кривых титрования.

*** Содержание блока ОМТ после высаживания до отмычки 46,6%.

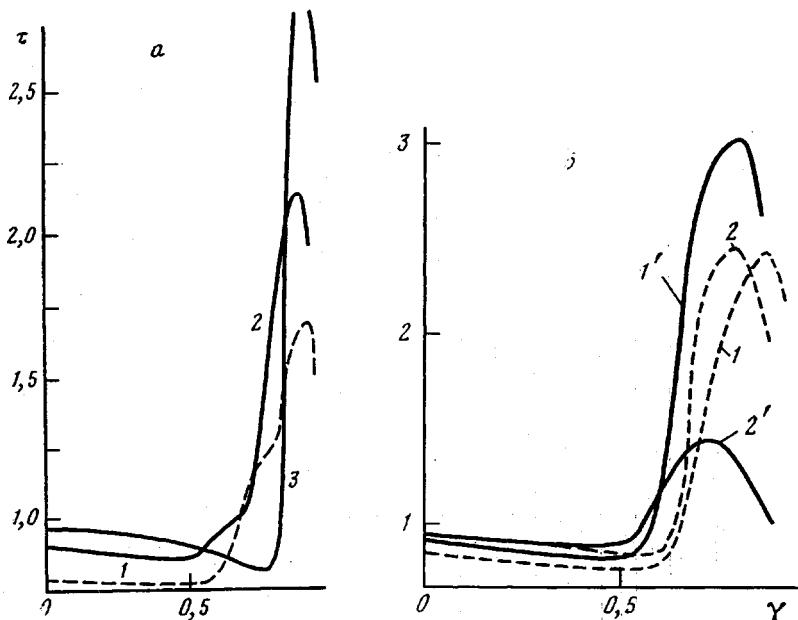


Рис. 2. Зависимость мутности τ от объемной доли осадителя γ (этанола).
 а — растворы в ДМАА: 1 — смесь гомополимеров ОМТ- NH_2 : ПАК-ПМ в отношении 1 : 25; 2 — блок-сополимер 1а (табл. 1); 3 — блок-сополимер 16 (табл. 1); б — растворы блок-сополимеров 3 (1, 1') и 4 (2, 2') (табл. 1) в ДМАА: 1, 2 — до, 1', 2' — после размыки

Нами проверена возможность перенесения выводов работы [10] на ароматические диизоцианаты. При проведении взаимодействия «живого» ОМТ с ТДИ при $[\text{TDI}]:[\text{BuLi}] \geq 10$ образуется сополимер ОМТ с ТДИ. При этом полностью исчезает полоса 2260 cm^{-1} (NCO), появляется полоса 1720 cm^{-1} (C=O), но сохраняется растворимость образующегося полимера, что подтверждает его линейную структуру.

Вторая зациклизованная изоцианатная группа продукта III (схема) сохраняет свою реакционноспособность и взаимодействует с аминогруппой ДАДФЭ, вероятно, с образованием сначала продукта IV (схема), при выделении которого из реакционной ампулы в контакте с влагой воздуха происходит образование концевых аминогрупп (схема, V) и выделение гидроокиси щелочного металла. Получение ОМТ- NH_2 подтверждается дальнейшим синтезом блок-сополимера методом поликонденсации по схеме олигомер+мономеры, а также данными ИК-спектроскопии (1240 cm^{-1}
 $\text{---O---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---O---}$, 1540 cm^{-1} HN—CO, 1720 cm^{-1} —CO, 3350 cm^{-1} —NH₂) и элементного анализа (рассчитано для $n=14$: C 54,77; H 7,63; N 3,82; S 30,52; найдено: C 54,30–53,98; H 8,03–8,11; N 3,33–3,42; S 30,41–30,48). Некоторые расхождения экспериментальных и расчетных данных по элементному анализу объясняются полидисперсностью метилтииранового олигомера.

Метилтииран-имидные блок-сополимеры получали методом олигомер—мономеры, при котором происходит конкурентное взаимодействие двух аминов — олигомерного и мономерного (схема). Для определения конкурентноспособности ОМТ- NH_2 и ДАДФЭ были определены их константы фталирования (0,17 и 0,14 л/моль·с соответственно) [4], из которых следует, что образование метилтииран-амидокислотных блок-сополимеров по приведенной схеме вполне возможно. Высокое значение константы фталирования ОМТ- NH_2 обусловлено, видимо, концентрационным эффектом [11], связанным с реакцией комплексообразования атомов серы в полимерной цепи, сохраняющих донорную способность и после раскрытия гетероцикла [12], с ангидридными группами фталевого ангидрида как акцептора электронов.

Таблица 2

Молекулярные характеристики образца 4 табл. 1

Образец	$\Delta n/c$	Состав по $\Delta n/c$, %	[η], м ³ /кг	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$
До размычки	0,191		0,021	85±10	7,7
После размычки	0,166	ОМТ : ПАК-ДФО = 35 : 65	0,044	135±10	5,5

Таблица 3

Характеристики устойчивости растворов образца 4 табл. 1 во времени

Срок хранения, сут	$\eta_{уд}/c$ образца		$(cH/I_{изб}) \cdot 10^6$ образца	
	до размычки ($c=0,291\%$)	после размычки ($c=0,488\%$)	до размычки ($c=0,065\%$)	после размычки ($c=0,062\%$)
	0,251	0,440	2,314	1,440
5	0,246	0,449	2,344	1,240
13	0,248	0,421	2,125	1,163

Совершенно неожиданным оказалось то, что выход блок-сополимера и содержание метилтиирана в нем в значительной степени зависят от способа выделения и времени хранения ОМТ-NH₂. В том случае, когда стадия выделения ОМТ-NH₂ отсутствовала, т. е. синтез блок-сополимеров проводили по способу, наиболее приближенному к описанному в работе [1], метилтииран-амидокислотный блок-сополимер был разделен на 2 фракции: с большим (табл. 1, сополимер 1а) и меньшим (сополимер 1б) содержанием метилтиирановых блоков. ОМТ-NH₂ после месячного хранения в холодильнике давал наименьшее вхождение метилтиирановых блоков в блок-сополимер (сополимер 2). Употребление ОМТ-NH₂ сразу после его выделения приводило к более высокому содержанию метилтииранового блока в блок-сополимере (сополимеры 3, 4), но отгонка ТГФ в разных условиях (в присутствии следов влаги и в контакте с воздухом (сополимер 3) и в безвоздушной и безводной среде (сополимер 4)) давала разные результаты. В первом случае выход блок-сополимера и содержание метилтиирановых блоков в нем в 1,5 раза меньше, чем во втором.

Синтезированные по схеме блок-сополимеры ОМТ с ПАК, полученной на основе пиromеллитового диангидрида (ПАК-ПМ) и диангидрида тетракарбоксидифенилоксида (ПАК-ДФО), исследованы методами турбидиметрии и светорассеяния. Для них подобраны пары растворитель — осадитель (DMAA — этанол) и оптимальные режимы титрования. Получены кривые титрования исходных гомополимеров и их смесей при разных концентрациях (рис. 2, а).

Для каждой из двух фракций блок-сополимеров, синтезированных без выделения ОМТ-NH₂ (табл. 1, сополимеры 1а и 1б), получены кривые турбидиметрического титрования при разных концентрациях (рис. 2, а). Из анализа экспериментальных кривых сделаны следующие выводы о композиционной неоднородности продукта: первая фракция (табл. 1, сополимер 1а), содержащая по данным элементного анализа ~38% метилтиирановых блоков, имеет в своем составе гибридный продукт (рис. 2, а), содержащий часть, сильно обогащенную ОМТ, и часть, сильно обогащенную ПАК (широкое распределение по составу). Вторая фракция с содержанием ОМТ ~18% (табл. 1, сополимер 1б, рис. 2, а) имеет в своем составе гибридный продукт, сильно обогащенный ПАК, и гомополимер ПАК.

Для системы ПАК-ДФО — ОМТ исследованы три образца (табл. 1, сополимеры 2—4). Анализ формы кривых турбидиметрического титрования показал, что во всех образцах присутствует гибридный продукт и гомополимер ПАК-ДФО (рис. 2, б). Мы определили η для смеси, отмывающей гомополимер ПАК-ДФО. После размычки образцов на кривых тур-

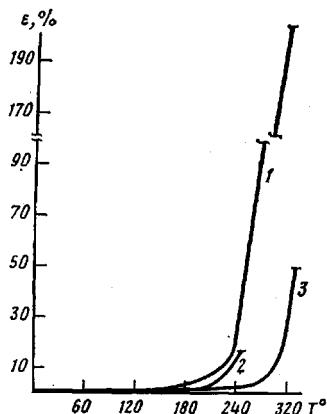


Рис. 3. Термомеханические кривые пленок блок-сополимера ОМТ – ПИ-ДФО (1), гомополиимида ПИ-ДФО (2) и блок-сополимера ОМТ – ПИ-ДФО – ОМТ, предварительно прогретого до 320° (3)

бидиметрического титрования отсутствует пик, характерный для гомополимера ПАК-ДФО (рис. 2, б).

Образец 4 табл. 1 до и после размытки был охарактеризован методами светорассеяния и вискозиметрии в ДМАА. Измерены характеристические вязкости $[\eta]$, средневесовые молекулярные массы M_w , инкременты показателя преломления $\Delta n/c$ и вторые вириальные коэффициенты A_2 (табл. 2). Сопоставление значения $[\eta]$ и M_w для образцов до и после размытки свидетельствует об удалении примеси низкомолекулярной ПАК. Наблюдения за растворами во времени [13] (измеряли $\eta_{уд}/c$ и $cH/I_{изб}$ (c – концентрация раствора, H – оптическая постоянная, $I_{изб}$ – избыточная интенсивность рассеяния) при хранении растворов в течение 13 сут (табл. 3)) позволили сделать вывод о стабильности блок-сополимера ПАК-ДФО с ОМТ в растворе, связанной, по-видимому, со стабилизирующим действием ОМТ [14].

Метилтииран-имидные блок-сополимеры были получены химической имидизацией пленки [15] метилтииран-амидокислотного блок-сополимера. Как показывают данные рис. 3, присоединение гибкого метилтииранового фрагмента к концам полииimidной цепи сообщило полимеру пластические свойства. Обрыв пленки метилтииран-имидного блок-сополимера происходит при удлинении более 200% (рис. 3), в то время как обрыв гомополииimidной пленки, полученной в аналогичных условиях, наступает при удлинении ~16% (рис. 3). При исследовании пленки метилтииран-имидного блок-сополимера, предварительно прогретой до 320°, обрыв происходит при удлинении уже не 200, а ~50%, а температура размягчения повышается с 210 до 270°. Эти результаты согласуются с данными ТГА, где 20%-ная потеря в весе при 250–300° обусловлена термодеструкцией метилтиирановых блоков. Следовательно, при предварительном прогревании пленки выше 250° происходит выгорание блоков метилтиирана и, как следствие, падение термопластиичности исследуемого материала. Кроме того, известно, что при химической имидизации частично образуются изоимидные циклы, изомеризующиеся в имидные при нагревании до 300° [16]. Следовательно, повышение температуры размягчения до 270° (T_p «термического» ПИ-ДФО [17]) после предварительного прогревания пленки блок-сополимера обусловлено отсутствием в полиииде изоимидных структур. Таким образом, прогревание метилтииран-имидного блок-сополимера приводит к структуре «термического» полииимида.

Авторы выражают благодарность Т. К. Мелешко за проведение химической имидизации блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hergenrother W. L., Ambrose R. J. J. Polymer Sci. B, 1974, v. 12, № 6, p. 343.
2. Ambrose R. J., Hergenrother W. L. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, v. 60, p. 15.
3. Джонс Р. Дж., Кассей Г. Н. РЖХим., 1979, 12Т417.
4. Котон М. М., Артемьев В. Н., Кудрявцев В. В., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Жукова Т. И., Кузнецов Ю. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 726.

5. Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Барановская И. А., Шабельс Б. М., Иванова Р. А., Ульянова Н. Н., Власов Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 842.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Смирнова В. Е. Завод. лаб., 1975, № 11, с. 1402.
8. Коротнева Л. А., Белоновская Г. П. Успехи химии, 1972, т. 41, № 1, с. 150.
9. Boilean S., Sigwalt P. Bull. Soc. chim. France, 1968, № 4, p. 1418.
10. Iwasura Y., Uno K., Ichikawa K. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3387.
11. Плагг Н. А. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров/Под ред. Роговина З. А. М.: Химия, 1970, с. 58.
12. Рафиков С. Р. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2518.
13. Эскин В. Е., Барановская И. А., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2362.
14. Конаки А. Е., Ремез Н. Л. Заявка ФРГ № 1809828, 1969.
15. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В., Богорад Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 715.
16. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Гофман И. В., Кузнецов Н. П., Дергачева Е. Н., Бессонов М. И., Леонов Е. И., Горюхов А. Г. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 806.
17. Рудков А. П., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Власов К. И., Котон М. М., Танонина П. М. Пласт. массы, 1967, № 9, с. 26.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.V.1984

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THREE-BLOCK METHYL THIRANE — ARYLENE IMIDE BLOCK COPOLYMERS

Koton M. M., Artem'eva V. N., Kukarkina N. V., Kuznetsov Yu. P.,
Baranovskaya I. A., Ul'yanova N. N.

Summary

Oligomethyl thirane having $M=1000$ and the end amine group participates in copolycondensation with dianhydrides and diaminodiphenyl ester resulting in formation of three-block oligomethyl thirane — imide — oligomethyl thirane block copolymers. The stages of oligomethyl thirane synthesis have been studied as well as the influence of conditions of its separation and storage on the yield and composition of block copolymers. The formation of block copolymers is proved by turbidimetric titration method. The solvents mixture for separation of homopolyamide acid is proposed. The molecular characteristics for one sample are determined. The methyl thirane block is shown to stabilize polyamide acid during storage of block copolymer in solution.