

УДК 541.64:547.553.1

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИИМИДОВ И СОПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ
3,3'-ДИОКСИ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА**

Котон М. М., Чернихов А. Я., Щербакова Л. М.,
Михайлова Н. В., Лайус Л. А., Реутова Г. В.,
Бобашева А. С., Федорова Г. Н.

Найдены оптимальные условия синтеза ароматических полиимидов на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана и пиromеллитового и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида диангидридов. Получен сополибензоксазолимид на основе полиоксиамида и полiamидокислоты. Изучено влияние способов получения и соотношения исходных веществ на свойства сополимера. Методом ИК-спектроскопии изучены процессы, происходящие при термообработке полученных полимеров.

Известно сравнительно небольшое число исследований, посвященных гидроксилсодержащим ароматическим полиимидам [1] и сополибензоксазолимидам [2–4]. Поэтому интересно изучить взаимодействие 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана с пиromеллитовым диангидридом и диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, получить сополибензоксазолимид на основе полиоксиамида (ПОА) и полiamидокислоты (ПАК ПМ), а также изучить их некоторых свойства.

Взаимодействие 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (ДОДА) с ангидридами пиromеллитовой кислоты (ПМДА) и 3,3'-4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (ДФО) исследовали с целью изучения влияния способа получения ароматических полиимидов на их свойства. Прежде всего исследовали обычный двухстадийный способ. При этом было показано, что в случае взаимодействия ДОДА с ПМДА из разбавленных растворов полiamидокислоты ПАК ПМ(ОН) в амидных растворителях (5–6 мол.%) удается получить прочные эластичные пленки, в то время как из более концентрированных растворов ПАК ПМ(ОН) наблюдалось образование геля. При взаимодействии ДОДА с ДФО из образовавшейся ПАК (ПАК – ДФО(ОН)) получались прочные эластичные пленки с температурой размягчения 320°, нерастворимые в амидных растворителях.

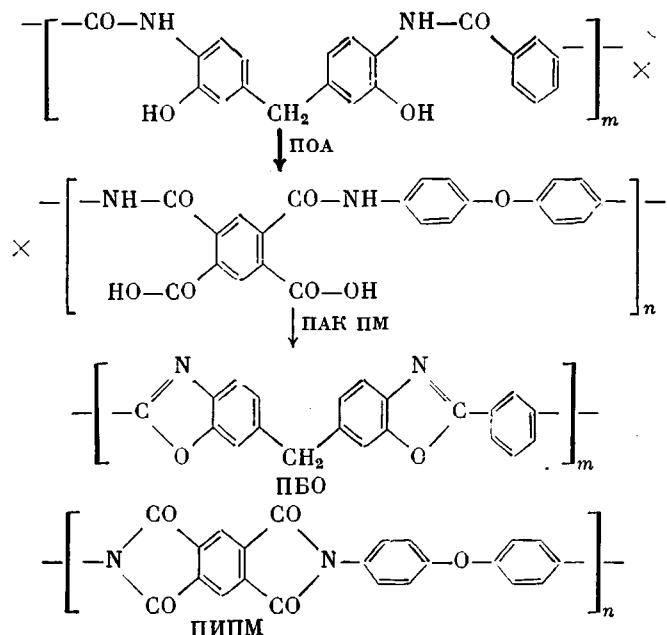
При одностадийной высокотемпературной поликонденсации ДОДА и ДФО в растворе в *m*-крезоле получен растворимый полиимид ДФО(ОН) с характеристической вязкостью 1,15 дл/г (*N*-метилпирролидон, 20°), который имел температуру размягчения 310° и давал прочные эластичные пленки, по термостойкости сравнимые с известными полиимидами. При химической имидизации в растворе в *N*-метилпирролидоне в присутствии уксусного ангидрида и пиридина получали полиимид, растворимый в амидных растворителях. Характеристическая вязкость этого полиимиды ДФО(ОН) в *N*-метилпирролидоне составляла 0,85 дл/г (20°). Температура размягчения 260°; пленки термостойкие, прочны и эластичны.

Таким образом, в полиимиде ДФО(ОН), полученном на основе ДОДА и ДФО тремя различными методами, наблюдались различия в растворимости. В случае двухстадийного способа синтеза он нерастворим в амидных растворителях. В остальных двух случаях полиимид был растворим, но более высокомолекулярным является образец, полученный одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в растворе. Также наблюдались различия в температурах размягчения полиимиды, синтезирован-

ного разными способами. Наиболее низкую температуру размягчения имел полиимид, образованный методом химической имидизации. Некоторые различия наблюдались в деформационно-прочностных свойствах: более высокую прочность имел полиимид, полученный двустадийным методом, а наиболее высокими значениями разрывного удлинения обладал полиимид, синтезированный высокотемпературной поликонденсацией в растворе. Термостабильность полиимидов, полученных различными способами, была близкой, но она была несколько ниже у полиимида, синтезированного химической имидизацией.

Приведенные результаты показывают, что в зависимости от способа синтеза ароматические полиимиды заданного строения могут иметь различные свойства.

Сополибензоксазолимид (БОИ) получали совместной циклодегидратацией ПОА и полiamидокислоты (ПАК ПМ)



Реакцию проводили добавлением к раствору ПАК ПМ в ДМФА (12,5 мол.%) рассчитанных количеств ПОА (от 10 до 90%). Была изучена как термическая, так и химическая циклизация пленок, полученных на основе ПОА и ПАК ПМ. Пленки БОИ были нерастворимы в органических растворителях. Температура размягчения образующихся БОИ возрастила от 280 до 350° с увеличением содержания доли ПОА в БОИ от 10 до 60%. По деформационно-прочностным свойствам сополибензоксазолимид уступает чистому полипиромеллитимиду ПМ. Термические свойства БОИ достаточно высокие и приближаются к таковым у ПМ. Найденные закономерности синтеза полиимида на основе ДОДА и ДФО соблюдаются при синтезе БОИ. Прочность на разрыв у пленок БОИ, полученных при термической имидизации, выше, а разрывное удлинение ниже, чем в случае их получения методом химической имидизации.

Введение стабилизаторов (трифенилfosфат и других) в количестве 10 мол. % повышает как термическую стабильность, так и деформационно-прочностные свойства пленок БОИ, особенно когда доля имидных звеньев в сополибензоксазолимиде составляет 70% и более.

Методом ИК-спектроскопии исследованы процессы, происходящие при термообработке синтезированных полимеров. В результате анализа спектров и литературных данных [5] сделано отнесение полос поглощения к колебаниям соответствующих групп. Для дальнейшего исследования были выбраны полосы, соответствующие колебаниям имидного цикла (1780, 730 см⁻¹), бензоксазольного цикла (1670 см⁻¹), групп OH в диаминном фрагменте (3400 см⁻¹), а также полосы 1020 см⁻¹ (CH в бензольных

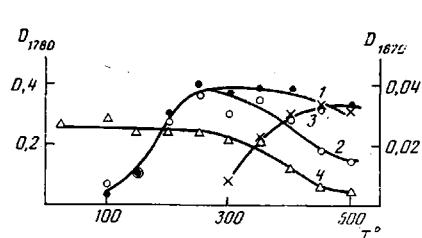


Рис. 1

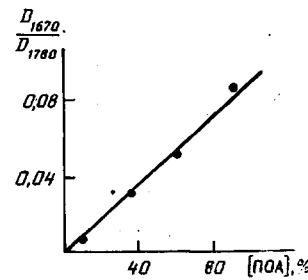


Рис. 3

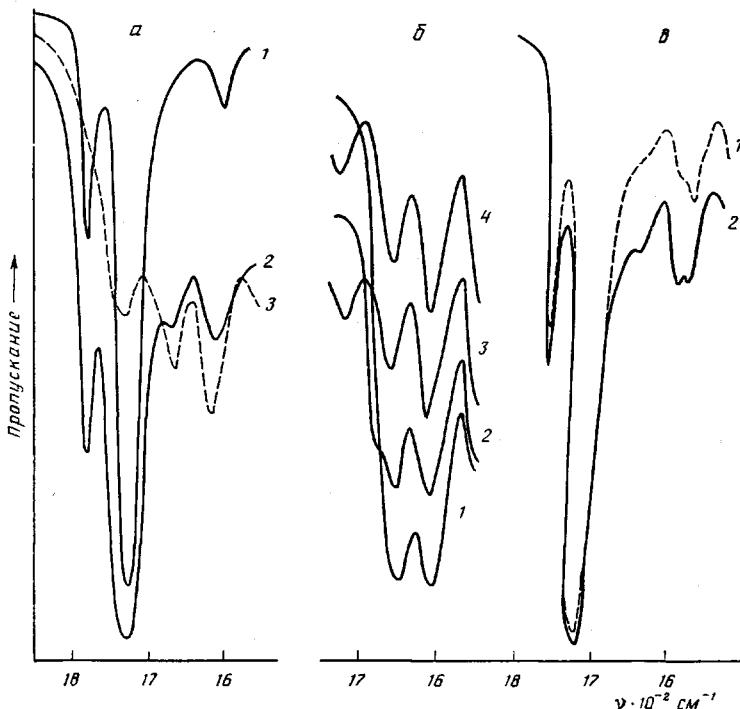


Рис. 2

Рис. 1. Изменение оптической плотности полос поглощения при 1780 (1, 2), 1670 (3) и 3400 см⁻¹ (4) в зависимости от температуры обработки пленок ПАК ПМ (1) и ПАК ПМ(ОН) (2-4)

Рис. 2. ИК-спектры пленок полимеров, прогретых при 400 (α, β, 3б), 250 (1б), 300 (2б) и 500° (4б). α: 1 – ПМ, 2 – ПМ(ОН), 3 – ПБО; β – ПОА; β – БОИ, полученные с использованием 30 (1) и 90% ПОА (2)

Рис. 3. Изменение отношения D_{1670}/D_{1780} в зависимости от содержания ПОА в смеси с ПАК ПМ при синтезе БОИ

кольцах в диаминном фрагменте) и 1430 см⁻¹ (CH₂ в диаминном фрагменте), взятые в качестве внутреннего стандарта.

По изменению интенсивностей имидных полос поглощения следили за процессом имидизации в ПАК ПМ и ПАК ПМ(ОН) (рис. 1, кривые 1, 2). В обеих полиамидокислотах имидизация идет в интервале температур 100–250°. При 250° интенсивность имидных полос достигает максимального значения, реакция практически завершается. При дальнейшем повышении температуры интенсивность имидных полос в ПАК ПМ практически не изменяется, а в ПАК ПМ(ОН) уменьшается. Наряду с этим наблюдалось появление и рост полосы 1670 см⁻¹, отнесенной нами к валентным колебаниям групп $-\text{C}=\text{N}-$ в бензоксазольном цикле (рис. 1, кривая 3), а также убыль полосы 3400 см⁻¹ (рис. 1, кривая 4), относящейся к группам ОН в диаминном фрагменте. Таким образом, при про-

гревании ПАК ПМ(ОН) в области 100–250° происходит замыкание имидных циклов, а затем (при их частичном разрушении) с участием гидроксильных групп в диаминном компоненте [2] появляются бензоксазольные циклы (300–450°). В результате образуется полимер, содержащий в цепи имидные и бензоксазольные циклы (рис. 2, а, кривая 2).

Аналогичные изменения наблюдались в спектрах ДФО(ОН). Исходные спектры пленок ДФО(ОН), полученного разными способами (высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсацией), отличаются. В результате высокотемпературной поликонденсации образуется полимер, практически полностью имидизованный, в то время как после проведения низкотемпературной поликонденсации в спектре образца еще наблюдаются полосы, относящиеся к незациклированной ПАК. При прогревании пленок эти полосы исчезают. В спектрах прогретых образцов ДФО(ОН), как и в случае гидроксилсодержащего полимера ПМ(ОН), уменьшается интенсивность полос имидных циклов и появляется поглощение в области колебаний бензоксазольных циклов.

Термообработка пленки из полиоксиамида до 250° не приводит к изменениям в спектре. Выше этой температуры начинает уменьшаться интенсивность полосы 3400 см⁻¹, появляется и увеличивается полоса поглощения бензоксазольных циклов 1670 см⁻¹ (рис. 2, б). При прогревании до 450° практически все гидроксильные группы расходуются и перестает изменяться интенсивность полосы 1670 см⁻¹. Таким образом, в пленке ПОА образование бензоксазольных циклов происходит в интервале температур 300–450°.

При термообработке пленок, в состав которых входят ПАК ПМ и ПОА в различных соотношениях, в спектрах происходят изменения, аналогичные изменениям в спектрах исходных компонентов: в области 100–250° идет имидизация ПАК, при температурах до 450° замыкаются бензоксазольные циклы ПБО (рис. 2, в). В таблице приведены максимальные относительные интенсивности полос 1780 и 1670 см⁻¹ в ПМ, ПБО и БОИ. Как видно, в сополибензоксазолимидах отношение оптических плотностей полос D_{1780}/D_{1020} и D_{1670}/D_{1430} близки к их величинам в ПМ и ПБО. Можно полагать, что завершенность реакции циклообразования в этих полимерах практически одинакова.

На рис. 3 приведено изменение отношений оптических плотностей полос 1670 и 1780 см⁻¹ в зависимости от содержания ПОА в исходной смеси сополибензоксазолимидов. Эту зависимость можно использовать в качестве градуировочного графика для количественного определения содержания бензоксазольных циклов в ПМ(ОН).

Синтез ароматических полиимидов осуществляли обычным двустадийным способом [6]. Получение полиимидов методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе проводили по методике [7], а методом низкотемпературной химической имидизации – как в работе [8].

Получение сополибензоксазолимидов. Из 4,4'-диаминодифенилового эфира и пиромеллитового диангидрида в ДМФА обычным путем готовили 12,5%-ный раствор полиамидокислоты [6].

Из 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана и изофталилхлорида низкотемпературной поликонденсацией в диметилацетамиде с последующим высаждением в воду получали ПОА [9], который промывали, сушили в вакууме. Характеристическая вязкость равна 0,6 дL/g.

Затем брали навеску приготовленной ПАК и в ней в расчете на исходные количества диамина и диангидрида добавляли рассчитанные количества сухого ПОА (от 10 до 90%). Смесь тщательно перемешивали, оставляли на ночь в холодильнике и на следующий день из полученного раствора отливали пленки.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «Perkin – Elmer-580».

Отношение оптических плотностей полос поглощения в спектрах пленок ПМ, ПБО и БОИ, прогретых до 400°

Полимер	$\frac{D_{1780}}{D_{1020}}$	$\frac{D_{1670}}{D_{1430}}$	Полимер	$\frac{D_{1780}}{D_{1020}}$	$\frac{D_{1670}}{D_{1430}}$	Полимер	$\frac{D_{1780}}{D_{1020}}$	$\frac{D_{1670}}{D_{1430}}$
ПМ	3,62		ПМ + 10% ПБО	3,53	0,40	ПМ + 60% ПБО	3,58	0,27
ПБО	0,35		ПМ + 30% ПБО	3,37	0,32	ПМ + 90% ПБО	3,54	0,31

ЛИТЕРАТУРА

1. Цейтлин Г. М., Коршак В. В., Журавков О. С., Шерман Ф. К., Климова В. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975, т. 18, № 2, с. 285.
2. Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 12, с. 873.
3. Preston J., Dewinter W., Black W., Hofferbert W. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 3027.
4. Коршак В. В., Виноградов А. В., Аль-Хайдар З. Т., Цейтлин Г. М., Родз В. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 592.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: 1963.
6. Адроза Н. А., Котон М. М., Москвина Е. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 5, с. 1069.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Павлова С. А., Бойко Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2267.
8. Багаман Дж., Кордес Д. А. Пат. 3856752 (США).—Опубл. в сб. «Термостойкие пластики», 1975, № 43, с. 11.
9. Браз Г. И., Кардаш И. Е., Якубович А. С., Мясникова Г. В., Ардашников А. Я., Олейник А. Ф., Праведников А. Н., Якубович А. Я. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 2, с. 272.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8.VII.1985

STUDY OF CONDITIONS OF FORMATION OF AROMATIC POLYIMIDES AND COPOLYBENZOXAZOL IMIDES ON THE BASIS OF 3,3'-DIOXY-4,4'-DIAMINODIPHENYL METHANE

Koton M. M., Chernikhov A. Ya., Shcherbakova L. M.,
Mikhailova N. V., Laius L. A., Reutova G. V.,
Bobasheva A. S., Fedorova G. N.

Summary

The optimal conditions of synthesis of aromatic polyimides on the basis of 3,3'-dioxy-4,4'-diaminodiphenyl methane and pyromellitic and 3,3',4,4'-tetracarboxydiphenyloxide dianhydrides have been found. Copolybenzoxazol imide on the basis of polyoxyamide and polyamide acid was synthesized. The influence of ways of synthesis and ratio of initial compounds on copolymer properties was studied. The transformations proceeding during thermal treatment of obtained polymers were studied by IR-spectroscopy.