

УДК 541.64:542.954

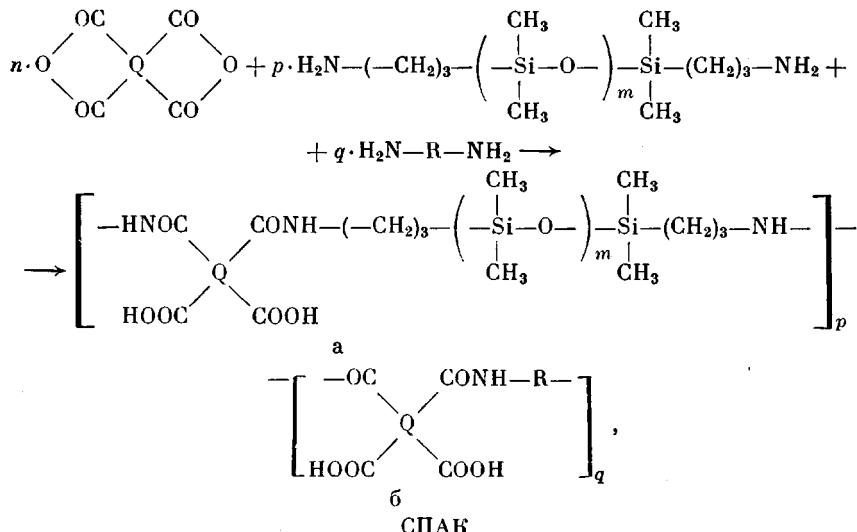
© 1990 г. В. М. Светличный, Е. В. Архипова, В. М. Денисов,  
А. И. Кольцов, В. М. Копылов, В. О. Рейхсфельд, В. М. Светличная

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА  
РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

Методом ИК-спектроскопии в растворе в смеси N-метилпирролидон – толуол при 298 К изучена кинетика реакции диангидридов 1,3-бис-(3,4-дикарбоксиенокси)бензола и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты с диаминами – 4,4'-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфоном и  $\alpha,\omega$ -бис-( $\gamma$ -аминопропил)олигодиметилсилоксаном с числом силоксановых звеньев, равным 10. Показано, что переход от ароматического четырехъядерного диамина к  $\alpha,\omega$ -бис-( $\gamma$ -аминопропил)олигодиметилсилоксану, а также от N-метилпирролидона к смеси N-метилпирролидон – толуол ведет к возрастанию константы скорости ацилирования. В растворе N-метилпирролидон – толуол при 393 К проведено сравнительное исследование кинетики циклизации  $\alpha$ -карбоксиамидных звеньев двух типов: содержащих при амидном атоме азота ароматический радикал четырехъядерного диамина или фрагмент пропилолигодиметилсилоксана. На основе смесей этих же диаминов и диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксиенокси)бензола получены сополимеры и проведена оценка их физико-механических свойств. Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследована микроструктура образующихся сополимеров.

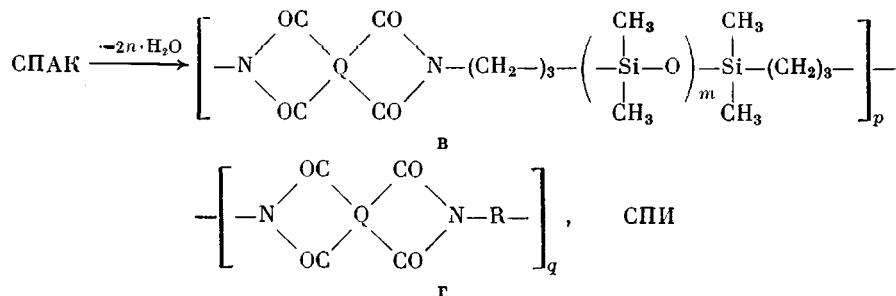
К настоящему времени показана возможность синтеза полиимидсилоксановых сополимеров при использовании наряду с ароматическими диангидридами и диаминами диаминов, содержащих силоксановые фрагменты с числом диметилсилоксановых звеньев  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  от 2 до 25 [1–5].

Синтез полиимидсилоксановых сополимеров можно проводить в условиях как двухстадийного метода, так и одностадийного, в котором при поликонденсации диангидрида с двумя или более диаминами в растворе образуется сополимер полiamидокислоты (СПАК)



а затем в растворе проводят ее имидизацию при повышенной температуре

с азеотропной отгонкой образующейся воды



где R — двухвалентный ароматический радикал, Q — четырехвалентный ароматический радикал, m — число диметилсиликсановых звеньев, n = p + q.

Растущий интерес к синтезу кремнийсодержащих полиимидов и отсутствие литературных данных по реакционной способности олигодиметилсиликсановых диаминов диктует необходимость определить их место в ряду диаминов, используемых в синтезе полиимидов.

В настоящей работе проведено сопоставление кинетических данных, позволяющих оценить влияние химического строения ароматического и кремнийсодержащего диаминов на скорости реакций образования полiamидокислот ПАК-а и ПАК-б в сополимере СПАК и их циклодегидратации в соответствующий полиимид в и г. В работе также проведена оценка физико-механических свойств и микроструктуры синтезированных сополиимидов (СПИ).

В качестве объектов исследования использовали диамины  $\alpha,\omega$ -бис-( $\gamma$ -аминопропил)олигодиметилсиликсан (I); 4,4'-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфон (II); диангидриды 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (III); 3,3'4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты (IV), а также полiamидокислоты и сополиимиды, полученные на основе диангидрида (III) и диаминов I и II.

Исходные диангидриды и диамин II имели характеристики, как и в работе [6]. Соединение I с числом диметилсиликсановых звеньев m = 10 получали методом равновесной полимеризации октаметилциклотрасилюксана ( $D_4$ ) с 1,3-бис-( $\gamma$ -аминопропил)тетраметилдисилилоксаном в присутствии катализатора силоксанолята тетраметиламмония в толуоле<sup>1</sup>.

Найдено, %: C 37,05; Si 33,12; H 9,13; N 3,22.

Вычислено для I, %: C 37,14; Si 33,33; H 9,05; N 3,40.

Молекулярная масса олигомера I, рассчитанная по данным титрования концентрации аминогрупп, составляла 870; удельная вязкость  $\eta_{UD} = 0,024$ .

В качестве растворителя использовали смесь N-метил-2-пирролидон (МП) с толуолом, которые сушили  $\text{CaH}_2$  и очищали перегонкой на ректификационной колонке.

Измерение кинетики ацилирования аминов ангидридами кислот в растворе МП и в смеси МП — толуол проводили ИК-спектроскопически по методике [7].

Полиимиды и сополиимиды синтезировали по методике [5], используя в качестве растворителя смесь МП — толуол.

Как видно из табл. 1, по результатам двух проведенных независимых серий ацилирования диангидридами III и IV переход от ароматического к олигодиметилсиликсановому диамину приводит к возрастанию константы скорости ацилирования на 1,5–2 порядка. Это свидетельствует о весьма высокой реакционной способности кремнийорганического диамина, которая может быть сравнима только, по-видимому, с реакционной способностью *n*-фенилендиамина в большом ряду ароматических диаминов, используемых для получения полиимидов [8].

При переходе от амидного растворителя МП к смеси МП — толуол значения константы скорости возрастают в ~2 раза. Увеличение значений константы скорости ацилирования в смеси МП — толуол, по-видимому, обусловлена вкладом от автокаталитического потока данной реакции в толуоле [9–11] за счет карбоксильных групп *o*-карбоксиамидных звеньев ПАК.

Вторую стадию — циклодегидратацию полiamидокислот а и б в растворе в условиях азеотропной отгонки воды — изучали также с использованием метода ИК-спектроскопии: следили за изменением интенсивности

<sup>1</sup> Синтез диамина осуществлен М. И. Школьником и А. Е. Травкиным.

Таблица 1

Константы скорости ацилирования диаминов I и II диангидридами  
3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты IV  
и 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола III при 298 К

Диангидрид	Диамин	Растворитель	$k \pm 5\%$ , л/моль·с
IV	II	МП	0,40
	II	МП – толуол	0,82
	I	МП – толуол	35,0
III	II	МП	0,06
	II	МП – толуол	0,14
	I	МП – толуол	24,0

Таблица 2

Константы скорости циклизации  $k'$  ПАК-гомополимеров а и б  
и сополимеров в растворе МП – толуол при 393 К

Мольное соотношение диаминов I : II при син- тезе ПАК на основе диангидрида III	Обозначения для ПАК	$k' \cdot 10^5 (\pm 5\%)$ , с <sup>-1</sup>
1 : 0	а	28,9
4 : 1	СПАК-2	12,2
1 : 4	СПАК-1	8,6
0 : 1	б	7,7

поглощения полосы у  $1780 \text{ см}^{-1}$ , характерной для пятичленного имидного цикла. Из реакционной колбы по ходу реакции циклизации при  $120^\circ$  отбирали пробы и готовили 7%-ные растворы в смеси растворителей, в которых проходила реакция циклизации. ИК-спектры растворов записывали при комнатной температуре на спектрофотометре UR-20; использовали кюветы из  $\text{CaF}_2$ .

Доля зациклизованных при  $120^\circ$   $\alpha$ -карбоксиамидных фрагментов  $\beta'$  рассчитывали по формуле  $\beta' = D_t / D_\infty$ , в которой  $D_t$ ,  $D_\infty$  – оптические плотности имидной полосы в области  $1780 \text{ см}^{-1}$  соответственно в момент времени  $t$  и для полностью заимидизованного ПАК в растворе (дополнительно прогретого при  $180^\circ$  в течение 4 ч). Кинетические кривые, соответствующие циклизации  $\alpha$ -карбоксиамидных звеньев полiamидокислот а и б представлена на рис. 1. Константы скорости циклизации  $\alpha$ -карбоксиамидных звеньев в гомополимерах а и б и в сополимерах СПАК-1 и СПАК-2 (табл. 2) рассчитывали по уравнению для реакций первого порядка [8, 12] по расходу амидокислотных групп по формуле  $k' = -\ln \beta / t$ , где  $\beta = 1 - \beta'$  – доля амидокислотных звеньев в реакционной массе.

Видно, что реакционная способность при циклизации  $\alpha$ -карбоксиамидных звеньев, имеющих алкилполидиметилсилоксановый радикал при амидном атоме азота (ПАК-а), превосходит реакционную способность аналогичных звеньев с ароматическим четырехъядерным радикалом (ПАК-б) в ~4 раза. Постепенное возрастание в ПАК доли амидокислотных звеньев, содержащих полидиметилсилоксановые фрагменты (переход от ПАК-б к СПАК-1 и СПАК-2), ведет к увеличению общей константы скорости процесса циклизации.

По-видимому, в рассматриваемом случае довольно резкий рост константы скорости циклизации  $\alpha$ -амидокислотных групп при проходе от ПАК-б к ПАК-а определяется не только факторами электронного строения циклизующихся группировок [6], но и большей гибкостью алкилполидиметилсилоксановых группировок по сравнению с четырехъядерным эфирсульфоновым фрагментом. Введение в полимерную цепь алкилполидиметилсилоксановых группировок должно в большей мере препятствовать уменьшению молекулярной подвижности цепи по мере обогащения ее жесткими имидными циклами в ходе имидизации.

Учитывая большие различия в реакционной способности используемых

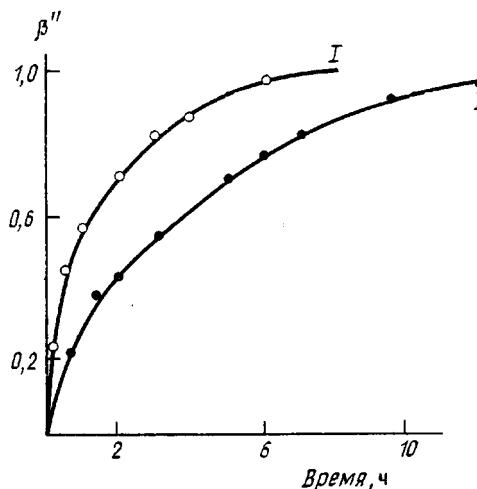
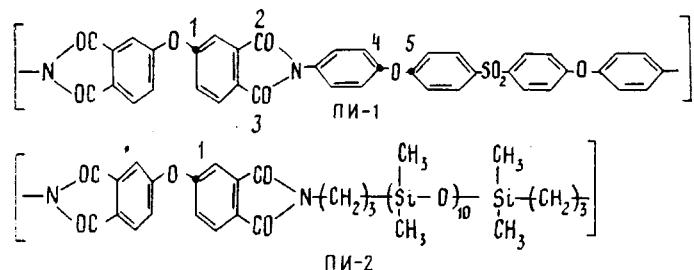


Рис. 1. Кинетические кривые, соответствующие циклизации о-карбоксиамидных звеньев в ПАК на основе диангидрида III и диаминов I и II

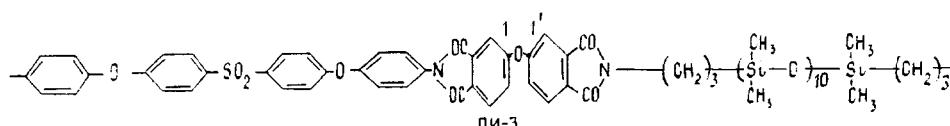
диаминов-сомономеров и способ их ввода в реакцию (менее реакционноспособный диамин вводится последним), можно предположить, что образующийся полимер имеет блочное строение. Распределение звеньев по цепи ПИ оценивали по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометре «Брукер АС-200» при комнатной температуре для 10%-ных растворов полиимидов в МП с добавкой (~10% по объему) толуола-d<sub>8</sub> для стабилизации поля. Хим. сдвиги отсчитывали от сигнала C=O растворителя (177 м. д.). В качестве объектов были выбраны полиимиды



а также сополимер, полученный при соотношении сомономеров-диаминов II : I = 3 : 1.

На рис. 2 приведены низкопольные части спектров смеси гомополимеров ПИ-1 и ПИ-2 и сополимера. Двойной сигнал 170,4–170,2 м. д. относится к карбонильным углеродам С-2 и С-3 имидного цикла ПИ-2, сигнал 169,6–169,4 м. д. – к таким же углеродам ПИ-1. Из двух сигналов 164,7 и 164,6 м. д. один принадлежит углеродному атому С-4, другой – С-5 ПИ-1. Чувствительным к замене диамина является сигнал С-1. Видно, что в гомополимерных фрагментах эти сигналы различаются на 0,2–0,3 м. д., что совпадает с аналогичными данными работы [13]. В случае образования гетерофункциональных фрагментов, когда один имидный цикл связан с ароматическим, а другой – с алифатическим фрагментом



должны появиться новые сигналы, принадлежащие атомам С-1 и С-1' неэквивалентных оксифталимидных колец. Различие между этими сигналами составляет, по данным работы [13], 0,6–0,7 м. д. Сравнение спект-

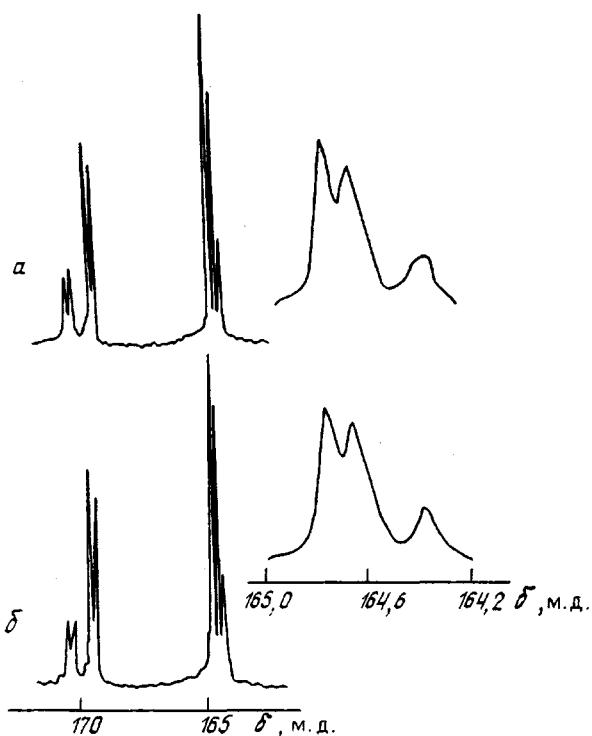
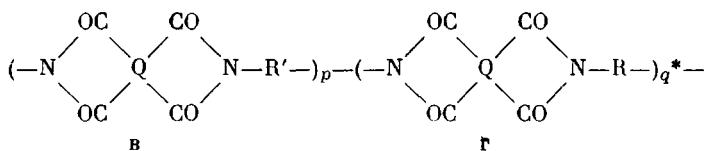


Рис. 2. Низкопольная часть спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (50,289 МГц):  
а — смесь гомополимеров ПИ-1 и ПИ-2 (3 : 1); б — сополимер, полученный при соотношении диаминов-сомономеров II : I = 3 : 1

ров а и б на рис. 2 показывает их идентичность, что свидетельствует в пределах чувствительности метода либо об отсутствии гетерофункциональных фрагментов (случай смеси гомополимеров), либо о весьма малом их количестве <2% (случай блочного сополимера с длинными гомопоследовательностями). Следует отметить, что сополимер после удаления растворителя в отличие от смеси двух гомополимеров образует прочную эластичную пленку. Таким образом, исследованный полимер представляет собой сополимид блочного строения, а не механическую смесь гомополимеров, которая могла бы дать идентичную спектральную картину.

Таблица 3

**Физико-механические свойства и термостойкость синтезированных гомополимидов г и в и сополимеров СПИ общей формулы**



Мольное соотношение диаминов II : I при синтезе СПИ на основе диангидрида III	Полимер	Разрывная прочность $\sigma_p$ , МПа	Разрывное удлинение $\varepsilon_p$ , %	Индексы термостойкости **, К	
				$\tau_0$	$\tau_5$
1 : 0	Г	63 ± 4	13 ± 4	650	670
4 : 1	СПИ-1	58 ± 4	7 ± 2	610	650
1 : 1	СПИ-3	25 ± 3	220 ± 10	610	630
1 : 4	СПИ-2	10,5 ± 0,2	308 ± 8	610	630
0 : 1	в			Вязкая жидкость	

\* R — радикал диамина II, R' — радикал диамина I, Q — радикал диангидрида III.  
\*\*  $\tau_0$  и  $\tau_5$  — температуры начала и 5%-ной потери в весе образца.

Свойства синтезированных полиимидполидиметилсилоxановых полимеров представлены в табл. 3. Видно, что введение в ароматический полиимид небольших количеств имидполидиметилсилоxановых фрагментов приводит к снижению прочности и эластичности сополимеров. В случае, когда сомономеры использованы в мольном соотношении II : I = 1 : 4, образующийся сополимер характеризуется высокими значениями удлинения. По термостойкости синтезированные сополимеры приближаются к уровню ароматических полиимидов, немного им уступая. Синтезированные СПИ растворимы в амидных растворителях и образуют растворы с концентрацией 15–30 вес. %.

Авторы выражают благодарность В. А. Гиндину за помощь в спектральной (ЯМР) части работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greber G., Pense R. // Angew. Chemie. 1966. № 78. S. 610.
2. Kuckertz V. H. // Makromolek. Chem. 1966. B. 98. S. 101.
3. Greber G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1968. № 4/5. S. 212.
4. Johnson B. C., Yilgör J., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. P. 54.
5. Yilgör J., Johnson B. C. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 403.
6. Светличный В. М., Антонов Н. Г., Черница Б. В., Денисов В. М., Кольцов А. И., Кудрявцев В. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2412.
7. Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Адррова Н. А., Котон М. М. // Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. № 9. С. 1896.
8. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328.
9. Аветисян Н. Г., Мousseev B. D., Коняева В. М. // Строение и свойства молекул. Куйбышев, 1977. Вып. 2. С. 75.
10. Садовников А. И., Курицын Л. В. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 3. С. 316.
11. Садовников А. И., Курицын Л. В. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 7. С. 847.
12. Summers J. D., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 2. P. 230.
13. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Nagiev Z. M., Urman Ya. G., Alekseeva S. G., Slonim I. Ya. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 2. S. 235.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29.08.89

V. M. Svetlichnyi, Ye. V. Arkhipova, V. M. Denisov, A. I. Kol'tsov,  
V. M. Kopylov, V. O. Reikhsfel'd, V. M. Svetlichnaya

#### SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYIMIDES CONTAINING OLIGODIMETHYLSILOXANE FRAGMENTS

#### S u m m a r y

Kinetics of the reaction of 1,3-bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene dianhydrides and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid with 4,4'-bis-(4"-aminophenoxy)diphenyl sulfone (I) and  $\alpha,\omega$ -bis-( $\gamma$ -aminopropyl)oligodimethylsiloxane (II) having 10 siloxane units has been studied by IR-spectroscopy method in solution in the N-methylpyrrolidone – toluene mixture at 298 K. The transition from I to II and from N-methylpyrrolidone to its mixture with toluene is shown to result in increase of the rate constant of acylation. Kinetics of cyclization of o-carboxyamide units of two types: containing at the amide nitrogen atom the aromatic radical of the four-nuclear diamine or the fragment of propyloligodimethylsiloxane in mixed solvent at 393 K has been comparatively studied. From mixtures of these diamines and 1,3-bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene dianhydride copolyimides were synthesized and their physico-mechanical properties were evaluated. Microstructure of formed copolymers was studied by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy method.