

10. Бресткин Ю. В., Амрибахшов Д. Х., Агранова С. А., Холмуминов А. А., Баранов В. Г., Френкель С. Я. // Изв. АН УзССР. 1988. № 4. С. 98.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Институт химии и физики  
полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию  
30.06.89

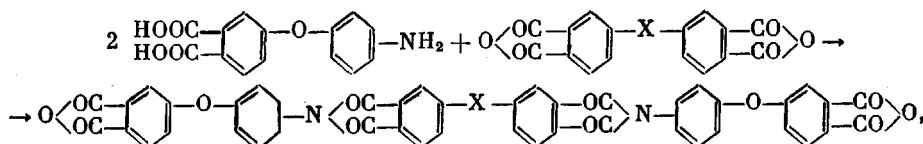
УДК 541.64:542.954

© 1990 г. Г. И. Носова, М. М. Котов, Л. А. Лайус,  
Л. С. Болотникова, Г. Н. Федорова

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДОВ ЗАДАННОГО СТРОЕНИЯ

На основе аминофталевых кислот и диангидридов синтезированы имидоангидриды, поликонденсацией которых с диаминами в амидных растворителях получены сополиимиды, содержащие в элементарном звене симметрично и несимметрично расположенные имидные звенья. Изучена стабильность полиамидокислот при хранении. Найдено, что сополиимиды имеют высокую термостабильность и хорошие деформационно-прочностные свойства. Введение в имидоангидрид *мета*-фениленовых звеньев и использование мостиковых диаминов приводят к образованию термопластичных сополиимидов. Определены временные зависимости вязкости расплавов термопластичных ПИ.

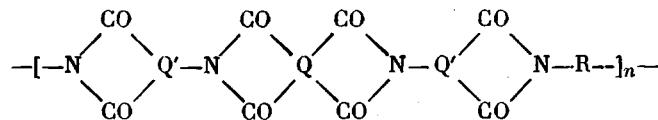
Синтез сополиимидов — один из путей модификации ПИ. Сополиимиды широко применяют для получения композиционных материалов. Нарушение регулярности строения полимерной цепи и понижение кристаллизуемости позволяет улучшить параметры переработки полимеров. Свойства сополиимидов можно широко варьировать в зависимости от их состава, который контролируют стехиометрическим соотношением исходных соединений с учетом реакционной способности мономеров [1, 2]. Недостатком сополиимидов является их композиционная неоднородность, возникающая как при поликонденсации, так и при имидизации в результате реакций распада *o*-карбоксиамидных звеньев и рекомбинации. С одной стороны, это улучшает условия перерабатываемости, а с другой — может приводить к невоспроизводимым результатам. С этой точки зрения интересны сополиимиды заданной структуры, при синтезе которых предварительно получают имидоангидриды. Имидоангидриды на основе 4-аминофталевой кислоты образуют с диаминами плохо растворимые, непрозрачные растворы полиамидокислот [3]. Использование в таком способе синтеза сополиимидов двухядерных аминокислот, содержащих мостиковые группы, позволило улучшить растворимость образующихся полимеров и сохранить преимущества данного способа. На основе диангидридов и аминофталевых кислот, содержащих реакционные аминогруппы и нереакционноспособные к реакции конденсации карбоксильные группы, одностадийным способом были получены имидоангидриды



где  $\text{X} = -\text{O}-, -\text{CO}-$ .

Реакцию вели в ДМАА в течение 1 ч, после чего добавляли дегидратирующий агент (уксусный ангидрид) и медленно нагревали до 90–100°. Перемешивание

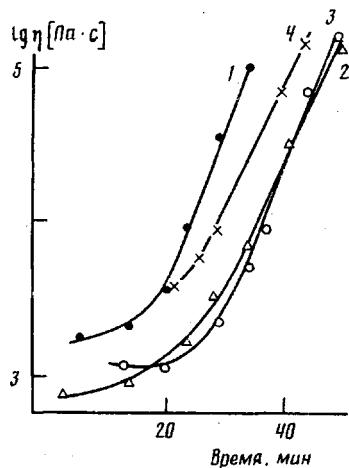
**Свойства сополиимидов общей формулы**



| Звено имидоангидрида (Q, Q') | Звено диамина, R                                                                                                     | Поли-<br>мер,<br>№ | [η],<br>(20°, МП),<br>дл/г | Проч-<br>ность,<br>МПа | Удлине-<br>ние при<br>разрыве,<br>% | Модуль<br>упруго-<br>сти, МПа | T <sup>°</sup><br>размягч | Температура<br>потери веса, °C |     |     |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----|-----|
|                              |                                                                                                                      |                    |                            |                        |                                     |                               |                           | 0                              | 5%  | 10% |
| <br>                         | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                                                                      | 1                  | 2,00                       | 162                    | 102                                 | 4350                          | 280                       | 420                            | 520 | 540 |
|                              | <br>                                                                                                                 | 2                  | 1,55                       | 192                    | 36                                  | 3280                          | Не размяг-<br>чается      | 440                            | 530 | 540 |
|                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n                                                     | 3                  | 2,02                       | 199                    | 86                                  | 4220                          | 360                       | 460                            | 540 | 560 |
|                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n                                                    | 4                  | 1,74                       | 141                    | 80                                  | —                             | 245                       | 450                            | 540 | 560 |
|                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n                 | 5                  | 1,78                       | 138                    | 78                                  | 4320                          | 225                       | 410                            | 490 | 520 |
|                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n                 | 6                  | 1,90                       | 136                    | 120                                 | 2020                          | 200                       | 450                            | 530 | 550 |
|                              | <br>                                                                                                                 | 7                  | 1,73                       | 160                    | 20                                  | 3550                          | 410                       | 440                            | 530 | 540 |
|                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-n-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n                 | 8                  | 1,85                       | 118                    | 45                                  | 2500                          | 240                       | 420                            | 490 | 520 |
|                              | n-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (O-n-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -n | 9                  | 2,20                       | 110                    | 43                                  | 3200                          | 195                       | 480                            | 540 | 560 |

Продолжение

| Звено имидоангидрида (Q, Q') | Звено диамина, R                                                                                                               | Поли-<br>мер,<br>№ | [η],<br>(20°, МП),<br>дл/г | Проч-<br>ность,<br>МПа | Удлине-<br>ние при<br>разрыве,<br>% | Модуль<br>упруго-<br>сти, МПа | $T_{\text{размягч}}$ | Температура<br>потери веса, °С |     |     |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----|-----|
|                              |                                                                                                                                |                    |                            |                        |                                     |                               |                      | 0                              | 5%  | 10% |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>                                               | 10                 | 0,88                       | 157                    | 83                                  | —                             | 230                  | 420                            | 520 | 540 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>                                              | 11                 | 0,85                       | 142                    | 75                                  | —                             | 225                  | 440                            | 510 | 540 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i> | 12                 | 0,79                       | 115                    | 40                                  | 2940                          | 175                  | 380                            | 480 | 500 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>  | 13                 | 0,75                       | 120                    | 75                                  | —                             | 200                  | 430                            | 500 | 530 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>                                              | 14                 | 1,08                       | 132                    | 85                                  | 2820                          | 220                  | 420                            | 500 | 530 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>  | 15                 | —                          | 127                    | 156                                 | 2420                          | 185                  | 440                            | 520 | 540 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                                                                        | 16                 | —                          | 129                    | 8                                   | 2740                          | 225                  | 320                            | 450 | 490 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>                                               | 17                 | 1,20                       | 138                    | 32                                  | 3410                          | 240                  | 370                            | 500 | 540 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>                                              | 18                 | 1,30                       | 123                    | 25                                  | 2640                          | 235                  | 380                            | 480 | 510 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>  | 19                 | —                          | 118                    | 18                                  | 2840                          | 210                  | 340                            | 460 | 500 |
|                              | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>  | 20                 | —                          | 100                    | 9                                   | 3600                          | 200                  | 400                            | 480 | 520 |



Зависимость вязкости расплавов сополиимидов от времени при 350°. Диамин : имидоангидрид = 1 : 1 (1, 2, 4) и 1 : 1,03 (3). 1, 3 – образец 12 (таблица); 2 – образец 14; 4 – сополиимид на основе 3-АФФК, диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты и *m*-фенилендиамина

продолжали при этой температуре в течение 1 ч. В случае 4-(4'-аминофенокси)фталевой кислоты (4-АФФК) имидоангидрид выпадал из раствора при 70°, а на основе 4-(3'-аминофенокси)фталевой кислоты (3-АФФК) все имидоангидриды были растворимы, и их выделяли после отгонки растворителя. При синтезе полiamидокислоты (ПАК) диангидрид, содержащий звенья 3-АФФК, добавляли к раствору диамина двумя порциями. Диангидрид быстро растворялся, и вязкость полимера возрастала в течение 30 мин. Имидоангидрид на основе 4-АФФК и диамин одновременно растворяли в ДММА или N-метилпирролидоне (МП), при этом диангидрид медленно растворялся по мере протекания реакции. При 20° вязкость полимера постепенно возрастает за 4–8 ч; при повышении температуры до 50° понижения вязкости не происходит, а время реакции сокращается до 1 ч.

Полученные ПАК образуют прозрачные растворы, которые значительно стабильнее при хранении, чем обычные ПАК на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Вязкость сополимера 4 (таблица) при хранении (25°) в течение 30 сут практически не меняется.

| Время хранения, дни   | 1    | 5    | 11   | 18   | 24   | 29   | 36   | 43   | 51   | 65   |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| [η] (20°, ДММА), дл/г | 1,92 | 2,06 | 2,03 | 1,96 | 2,00 | 1,86 | 1,82 | 1,61 | 1,51 | 1,40 |

Для ПАК на основе 4-АФФК характерны большие значения вязкости. Повышение стабильности ПАК связывают с понижением электрофильтности диангидридов [4]. Но уменьшение реакционной способности диангидридов не привело к понижению ММ полимеров. По-видимому, введение имидного цикла в диангидрид приводит к уменьшению роли побочных реакций в поликонденсации. Синтезированные сополиимиды сохраняют термостойкость, характерную для гомополиимидов, а в большинстве случаев превосходят ее (таблица) [5]. Сополиимиды, содержащие фрагменты диангидрида 3,3', 4,4'-бензофеноントетракарбоновой кислоты, отличаются, как и в случае гомополимеров, меньшей термостойкостью. Нарушение порядка чередования имидных звеньев в полученных сополиимидах приводит к понижению межмолекулярных взаимодействий полярных имидных циклов и ароматических ядер, фиксирующих молекулы относительно друг друга, в результате чего наблюдается уменьшение температуры размягчения. Сополиимиды имеют прочность и модуль упругости, характерные для ПИ.

По сравнению с гомополиимидами (ПИ на основе диангидридов и диаминов) повышается эластичность пленок, особенно при использовании «жестких» диаминов, таких как *n*-фенилендиамин, бензидин (полимеры 1 и 3) с 5–10 [5] до 20–100% при сохранении высоких прочностных свойств. В этих сополиимидах по сравнению с гомополимерами имеется дополнительное количество шарниров в расчете на один имидный цикл,

что понижает общую концентрацию прочных межцепных узлов, облегчает конформационные перестройки при повышенных температурах, а наличие жестких блоков ответственно за формирование структуры, обеспечивающей прочностные свойства.

При использовании мостиковых диаминов соотношение имидных циклов и шарнирных атомов равно или меньше, чем в гомополимере, и в этом случае не наблюдается значительных изменений в механических свойствах. Замена фрагментов 4-АФФК на 3-АФФК уже не влияет на эластичность, но приводит к дальнейшему улучшению растворимости, понижению температуры размягчения и повышению термоэластичности сополиимидов, что проявляется в способности некоторых сополимеров этого ряда переходить в вязкотекучее состояние (рисунок): происходит резкое падение вязкости расплава по сравнению с гомополимерами. Время текучести расплавов без изменения вязкости составляет 15–30 мин (вязкость расплавов  $10^3$ – $10^4$  Па·с); температура текучести на  $100^\circ$  ниже температуры начала деструкции, что создает благоприятные условия переработки таких полимеров прессованием, литьем под давлением, экструзией.

Таким образом, проведенное исследование показало, что использование аминоарилфталевых кислот позволяет широко варьировать структуру ПИ. Сочетание фрагментов *n*-аминофеноксифталевой кислоты с небольшими жесткими блоками является оптимальным вариантом для получения прочных и эластичных сополиимидов. Введение *m*-аминофеноксифталевой кислоты и мостиковых диаминов приводит к образованию термоэластичных ПИ, которые имеют высокую эластичность по сравнению с известными ПИ на основе четырехъядерных диаминов [6].

Синтез аминокислот описан в работе [7]. Температуры плавления диаминов и диангидридов соответствовали литературным данным. Пленки ПАК готовили из ДМАА или МП и имидизовали термически. Механические характеристики определяли на приборе УМИВ-3. ТГА проводили в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. Реологические характеристики ПИ измеряли на реогониометре ПИРСП с рабочим узлом конус – плоскость (угол конуса  $1^\circ$ ) при  $350^\circ$  и скорости сдвига  $3 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bell V. L. Pat. 5094862 USA // РЖХим. 1979. № 8. С325П.
2. Cooper S. M. Pat. 4504650 USA // Chem. Abstrs. 1985. V. 105. № 24. 204504y.
3. Bower C. M., Skona R. M. Pat. 3954710 USA // Chem. Abstrs. 1976. V. 85. № 6. 63646r.
4. Korshak V. V., Rusanov A. L. // J. Macromol. Sci. Revs. 1981. V. 21. № 2. P. 275.
5. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
6. Сидорович А. В., Калистов О. В., Кудрявцев В. В., Лаврентьев В. К., Светличный В. М., Силинская И. Г., Александрова Е. П., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 563.
7. Носова Г. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Любимова Г. В., Денисова В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8. С. 1810.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
06.07.89