ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 7

УДК 541.64 : 532.77

© 1991 г. М. А. Михайленко, С. Н. Чвалун, И. Е. Кардаш

КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ ПОЛИ(4,4′-ДИФЕНИЛОКСИД)-2,5-ДИКАРБОМЕТОКСИТЕРЕФТАЛАМИДА С N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ

Исследованы растворы поли(4,4′-дифенилоксид)-2,5-дикарбометокситерефталамида в ДМАА. Установлено, что в процессе старения концентрированных реакционных растворов наблюдается понижение приведенной вязкости полимера и частичное протекание реакции имидизации. Растворы поли(4,4′-дифенилоксид)-2,5-дикарбометокситерефталамида проявляют склонность к образованию гелей и в дальнейшем переходят в пастообразное состояние. Рнтгенографический анализ указывает на высококристаллическую структуру образующегося продукта. Содержание ДМАА в кристаллосольвате составляет 1,0–1,3 молекул на элементарное звено полимера. После удаления растворителя из кристаллосольвата полимер также обладает высокой кристалличностью. В процессе имидизации этого полимера вначале наблюдается некоторая аморфизация образца, а затем образование поли-(4,4′-дифенилоксид)пиромеллитимида с кристаллической структурой.

Переработка реакционных растворов форполимеров является важным этапом получения полиимидных изделий. Основным форполимером для ПИ в настоящее время являются полиамидокислоты (**ПАК**) различного строения [1]. Для получения ПИ могут быть также использованы поли(*о*-эфирамиды), отличающиеся по данным работы [2] высокой стабильностью растворов.

Исследование растворов ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4′-диаминодифенилового эфира позволило авторам работы [3] сделать вывод о том, что в начальный период старения преобладают процессы дополиконденсации и переамидирования, а на поздних стадиях – деструкция макромолекул. Кроме того, в растворах ПАК в амидных растворителях наблюдалось комплексообразование, а для ряда низкомолекулярных модельных соединений удалось выделить кристаллосольваты [4, 5].

В связи с этим представляет интерес исследование растворов в амидных растворителях поли(4,4′-дифенилоксид)-2,5-дикарбометокситерефталамида (**I**), как форполимера для ПИ.

Соединение I получали поликонденсацией 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида с 4,4′-диаминодифенилоксидом в растворе ДМАА при 0° и суммарной концентрации мономеров 15%. Хлорангидрид синтезировали аналогично [4]. Измерения приведенной вязкости проводили в ДМАА в вискозиметре Уббелоде при концентрации 0,5 г/дл и 25°. Динамическую вязкость измеряли на реовискозиметре Хепплера (ГДР) при 25°. Необходимо отметить, что за 1 сут раствор полимера в пробирке прибора мутнел и терял текучесть, поэтому перед измерениями его несколько секунд прогревали при 80°, в результате чего раствор вновь обретал текучесть и становился прозрачным. Фоторентгенограммы получали на плоскокассетной камере УРС-2 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Дифрактометрические измерения проводили на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_α-излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе МОМ Q-1000 (Венгрия).

Измерения, проведенные на реовискозиметре, показали, что динамическая вязкость 15%-ного реакционного раствора несколько понижается в течение 16-суточного старения при комнатной температуре (рис. 1). Были отобраны пробы через 1 и 16 сут и после переосаждения измерены $\eta_{прив}$ полимеров, которые составили соответственно 1,8 и 1,3 дл/г. Следует

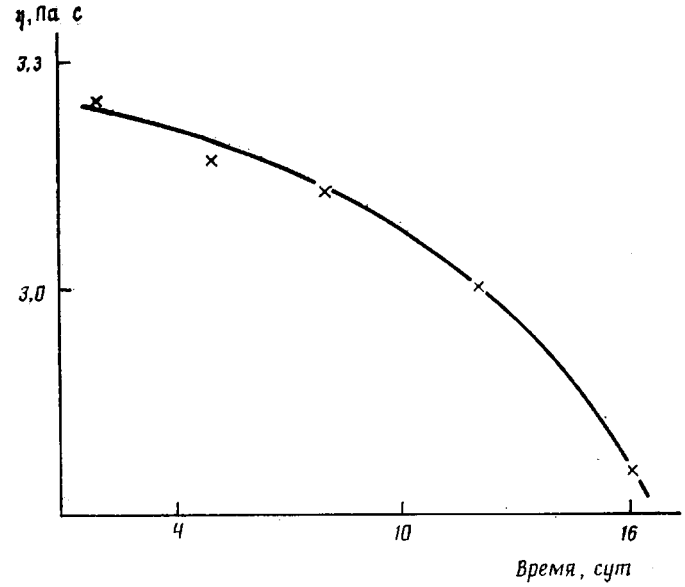


Рис. 1. Изменение динамической вязкости 15%-ного реакционного раствора соединения I при 25° в процессе хранения этого раствора при комнатной температуре

отметить, что значение $\eta_{прив}$ 0,5%-ного раствора, полученного разбавлением реакционного раствора, при той же длительности хранения практически не изменяется. Кроме того, динамическая вязкость 7%-ного раствора, приготовленного из переосажденного полимера, за тот же период старения остается практически неизменной.

ИК-спектроскопические измерения на пленках соединения I, отлитых из 15%-ных реакционных растворов после старения в течение 16 сут, указывают на протекание в процессе старения реакции имидизации; при этом степень имидизации составляет $\simeq$15%.

Измерение механических характеристик пленок, отлитых из свежего и старого (16 сут) реакционных растворов и подвергнутых термической имидизации (подъем температуры в течение 1 ч до 300° с последующей выдержкой при этой температуре 0,5 ч), показало, что разрывное напряжение и удлинение при разрыве составляет соответственно 100 и 106 МПа, 26 и 22%, т. е. прочностные характеристики полиимидных пленок, полученных из свежих и состаренных растворов соединения I, практически не отличаются.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет объяснить понижение вязкости концентрированных реакционных растворов накоплением имидных звеньев и реакциями переамидирования и деструкции по амидным связям. Очевидно влияние содержащегося в реакционном растворе HCl на эти процессы.

Как в растворах, приготовленных из переосажденного соединения I, так и в реакционных растворах в интервале концентраций 5—15% наблюдали следующие изменения. Исходный прозрачный раствор в течение нескольких суток (от 1 и более в зависимости от концентрации) превращался в непрозрачный упругий гель, который в дальнейшем переходил в состояние пастообразной массы. При умеренном нагревании ($\simeq$80°) гель снова превращался в прозрачный раствор. При определенных концентрациях растворов наблюдалось явление синерезиса. Следует отметить, что такие явления уже наблюдались для растворов ароматических полиамидов [6].

Некоторые представления о структуре геля и пасты дают изображенные на рис. 2 фоторентгенограммы. Для геля характерно более узкое гало (рис. 2, *а*) по сравнению с пленкой, отлитой из реакционного раствора (рис. 2, *б*), что свидетельствует о его большей упорядоченности. На фоторентгенограмме геля видны также слабые кристаллические рефлексы.

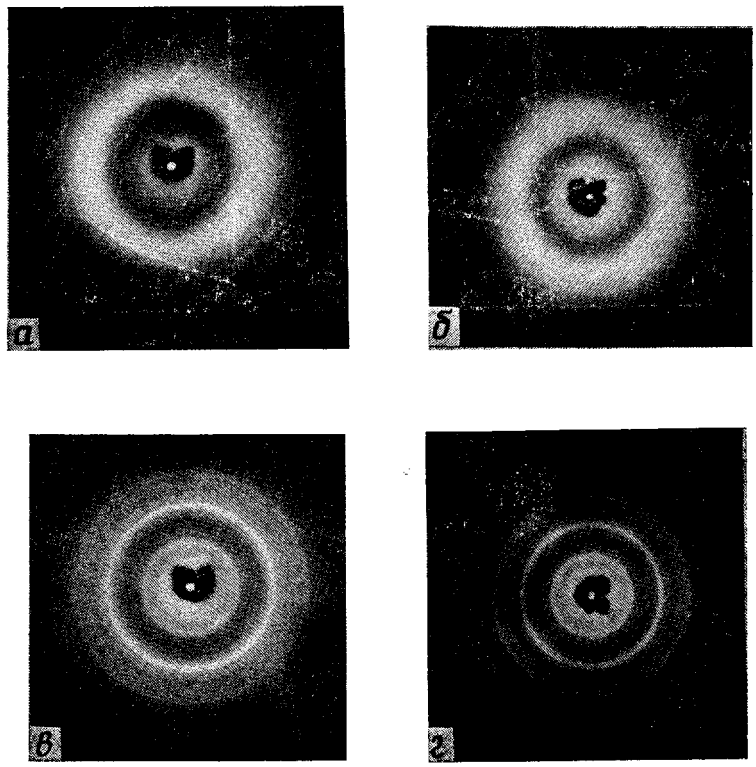


Рис. 2. Фоторентгенограммы образцов соединения I – ДМАА: *а* – двухдневный гель; *б* – пленка, приготовленная методом полива из свежего раствора; *в* – высушенный гель; *г* – паста

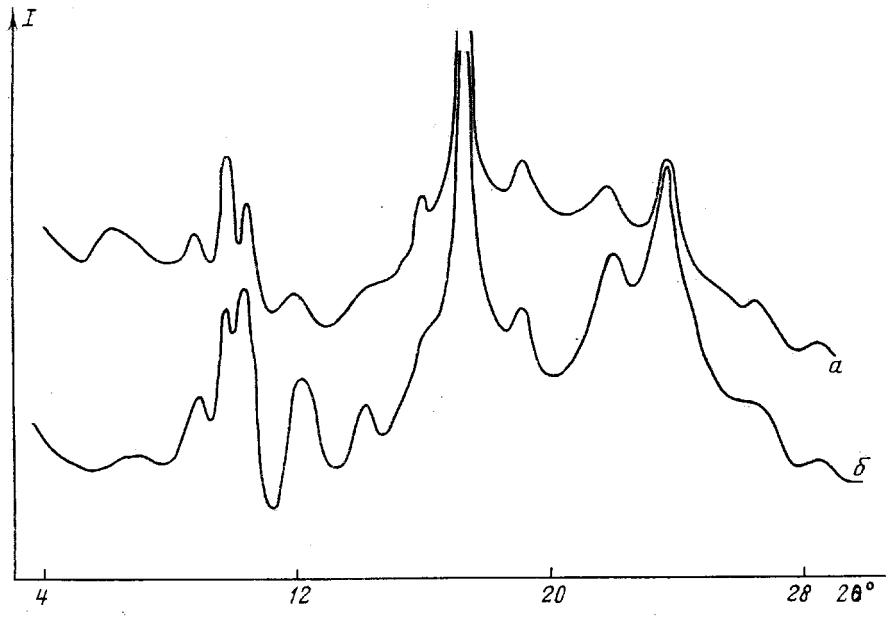


Рис. 3. Дифрактограммы соединения I – ДМАА: *а* – двухдневный высушенный гель, *б* – паста

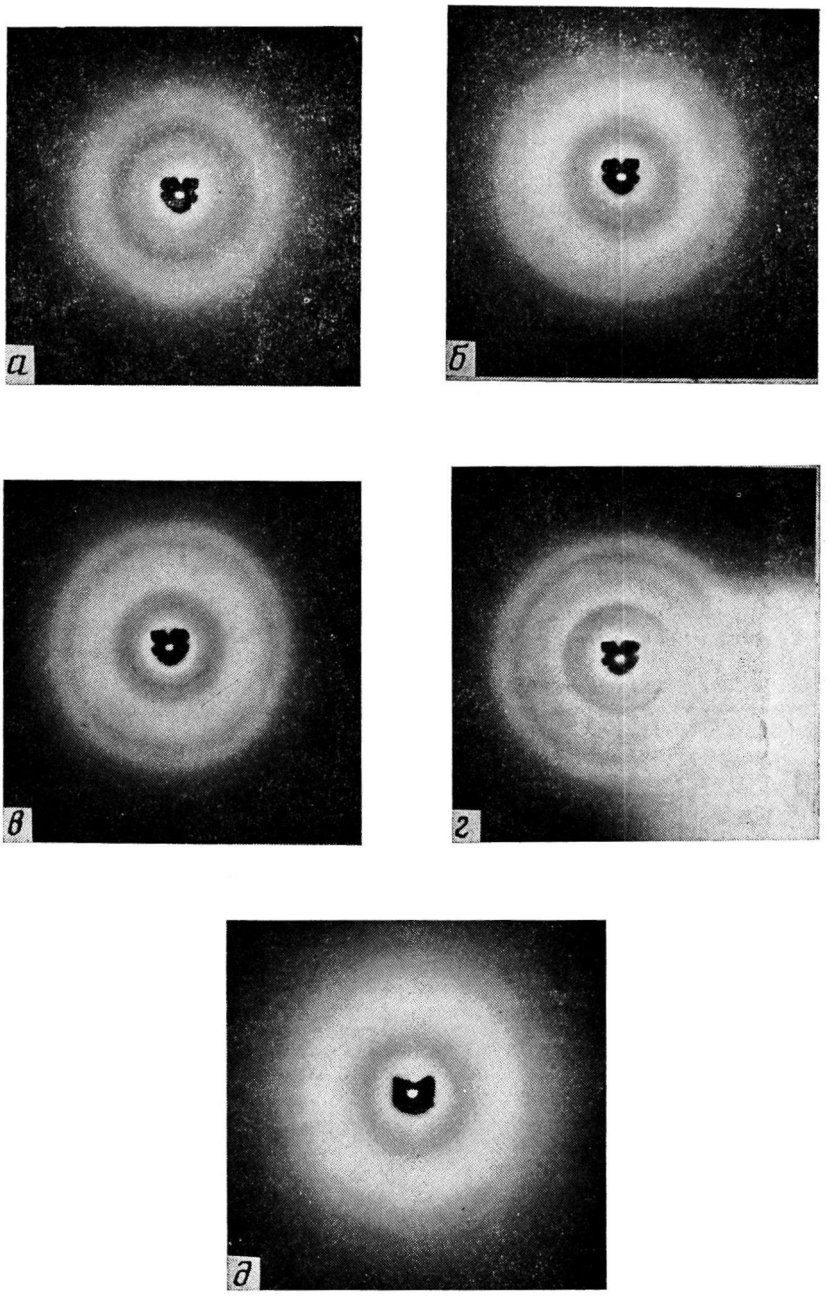


Рис. 4. Изменение структуры полимера в процессе ступенчатой имидизации (по 30 мин при каждой температуре): *а* – образец соединения I, полученный удалением растворителя из кристаллосольвата; *б–г* – имидизация при 250 (*б*), 300 (*в*) и 375° (*г*); *д* – образец полиимида той же химической структуры, полученный термоциклизацией пленки, отлитой из свежего раствора форполимера

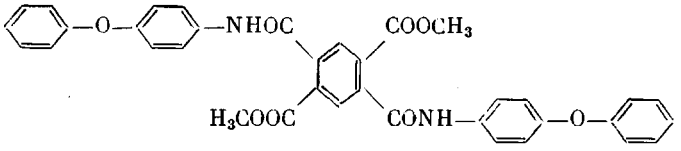
После высушивания геля (40°, вакуум) на фоторентгенограмме появляется множество узких интенсивных рефлексов (рис. 2, *в*). Высококристаллический характер высушенного геля и невысушенной пасты следует также из вида представленных дифрактограмм (рис. 3).

Таким образом, структурные изменения в системе соединение I — ДМАА можно описать следующим образом. В начальный период образуется структурированный гель, который при длительном хранении переходит в пастообразное состояние. При удалении растворителя скорость кри-

сталлизации возрастает, что приводит к высококристаллическому продукту (рис. 2, *в*).

При обработке пасты этанолом или бензолом при комнатной температуре и последующей сушке в вакууме при 60° образуется высококристаллический продукт (рис. 2, *г*), в котором, по данным термогравиметрического анализа, содержится 1,0—1,3 молекулы ДМАА на звено соединения I. Кипячение в этаноле приводит к понижению содержания ДМАА до 0,5 молекул на звено полимера. При этом существенно меняется кристаллическая структура образца (рис. 4, *а*). Эти наблюдения подтверждают образование полимерного кристаллосольвата.

Ранее в работе [4] при исследовании взаимодействия в системе 2,5-дикарбометокситерефталдианилид — ДМАА был сделан вывод о том, что в отсутствие *о*-карбоксильных групп комплексование в таких системах не происходит. При использовании в качестве модельного соединения 2,5-дикарбометокси-N,N′-(4-дифенилоксид)терефталамида



удалось получить кристаллический комплекс с ДМАА (комплекс выпадает в осадок при синтезе в ДМАА). По данным термогравиметрического анализа, он содержит 2 моля ДМАА на 1 моль модельного соединения. Наличием в последнем случае простых эфирных связей можно объяснить различие результатов данного опыта и работы [4].

В связи со способностью поли(*о*-эфирамидов) образовывать полимерные кристаллосольваты возникает вопрос о влиянии этого явления на структуру образующегося при термической твердофазной циклизации полиимида. Была проведена циклизация соединения I, полученного из кристаллосольвата удалением растворителя, при ступенчатом подъеме температуры. Из вида рентгенограммы продукта, полученного после нагревания при 250° в течение 0,5 ч, следует, что образуется полимер с меньшей, чем у исходного образца степенью упорядоченности (рис. 4, *б*). При дальнейшей термообработке кристалличность возрастает (рис. 4, *в*, *г*). Из углового положения рефлекса 002 [7] были вычислены межплоскостные расстояния d_{002} на каждом этапе термообработки, которые составили: исходный полимер — 15,46, после прогревания при 250, 300 и 375° соответственно 15,48; 15,75 и 15,91 Å. Высокие значения d_{002} указывают на выпрямленную конформацию в конечном полиимиде. Следует отметить, что значение, близкое к 16 Å, характерно для сильнотекстурированного полиимида с аналогичной химической структурой [7, 8].

Образец, полученный имидизацией в аналогичных условиях пленки форполимера, приготовленной поливом из раствора и быстрым удалением растворителя (60°, вакуум), характеризуется низкой степенью упорядоченности.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для получения высококристаллического полиимида необходима определенная упаковка макромолекул форполимера, которая достигается, например, в полимерном кристаллосольвате, где реализуется вытянутая конформация цепи. Переход от кристаллической решетки соединения I к решетке полиимида не встречает значительных конформационных затруднений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
2. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Геращенко Э. В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1190.
3. *Карчмарчик О. С., Якопсон С. М., Кузнецова Г. Б., Кудрявцев Г. И., Анисина Н. Г., Карлина И. М., Эфрос Л. С.* // Хим. волокна. 1987. № 3. С. 15.
4. *Дауэнгауэр С. А.* Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984.

5. *Dauengauer S. A., Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Bulina T. M., Stepanov N. L.* // Thermal Analysis. 1982. V. 25. № 2. P. 441.
6. *Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К.* Термостойкие ароматические полиамиды. М., 1975. 256 с.
7. *Туйчиев Ш., Коржавин Л. Н., Прохоров О. Е., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1463.
8. *Гинзбург Б. М., Волосатов В. Н., Магдалев Е. Т., Туйчиев Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 900.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
04.01.91

M. A. Mikhailenko, S. N. Chvalun, I. Ye. Kardash

CRYSTALLOSOLVATES OF POLY (4,4'-DIPHENYLOXIDE)-2,5-DICARBOMETHOXYTEREPHTHALAMIDE WITH N,N-DIMETHYLACETAMIDE

Summary

Solutions of poly(4,4'-diphenyloxide)-2,5-dicarbomethoxyterephthalamide in DMAA have been studied. In the course of ageing of concentrated reactive solutions the reduced viscosity decreases and partial imidization proceeds. The solutions are able to form gels and then transit into the paste-like state. X-ray analysis points out the high-crystalline structure of the formed product. The content of DMAA in the crystallosolvate is equal to 1.0-1.3 molecules per the repeating unit of a polymer. After removing of a solvent from the crystallosolvate the high crystallinity of o polymer retains. In the course of imidization of this polymer firstly some amorphization is observed and then crystalline poly(4,4'-dephenyloxide) – pyromellitimide is formed.