

УДК 541.64:539.199

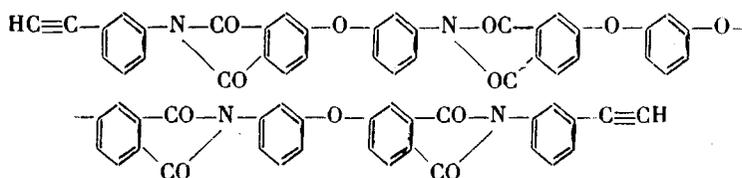
© 1992 г. Г. И. Носова, В. В. Кудрявцев, Ю. М. Боярчук,
Е. Р. Гасилова, С. В. Лукасов, Е. Ф. Галактионова,
Т. И. Жукова

**СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ОЛИГОИМИДА С КОНЦЕВЫМИ
АЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ**

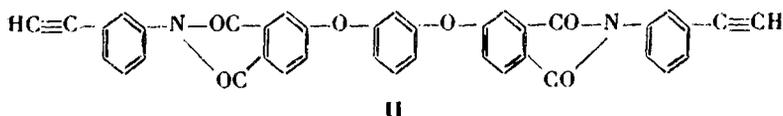
На основе 4-(3'-аминофенокси)фталевой кислоты, диангирида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксидифенилового эфира)резорцина и 3-этинилбензола получен новый монодисперсный, растворимый и плавкий олигоимид с концевыми этинильными группами. Методом ДСК показано, что олигомер отверждается в области 170–300° с высоким тепловым эффектом реакции (270 кДж/кг). При исследовании процессов стеклования – размягчения и молекулярной подвижности (ЯМР-релаксация) олигоимида выявлена его кинетическая неоднородность, связанная с наличием ассоциатов в системе, которые распадаются в ходе нагревания при 160–180°. По данным ИК-спектроскопии, полное исчерпание этинильных групп при 240° наблюдается через 30 мин. Изменение спектральных характеристик исходного и отвержденного олигоимида свидетельствует о протекании реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце. Установлены продукты присоединения ацетиленовой группы к ароматическим ядрам в *орто*-положение относительно шарнирного атома кислорода.

Сетчатые полиимиды, получаемые отверждением олигоимидов с концевыми неперделными группами, продолжают привлекать внимание исследователей в связи с проблемой термостойких связующих для композиционных материалов. В литературе [1–4] рассмотрено влияние химического строения олигоимидов на их растворимость, плавкость и свойства сшитых продуктов. Однако отсутствуют однозначные представления о механизме отверждения. В работе [5] высказан ряд предположений о возможных реакциях превращения этинильных групп олигоимидов, но экспериментально показано лишь возрастание содержания в отвержденном полимере ароматических ядер, что авторы связали со следующим: около 30% ацетиленовых групп тримеризуются в ходе длительного отверждения. Представлялось необходимым изучить реакции термических превращений этинильных групп на начальных стадиях отверждения олигоимидов.

В качестве объектов исследования выбрали олигоимид

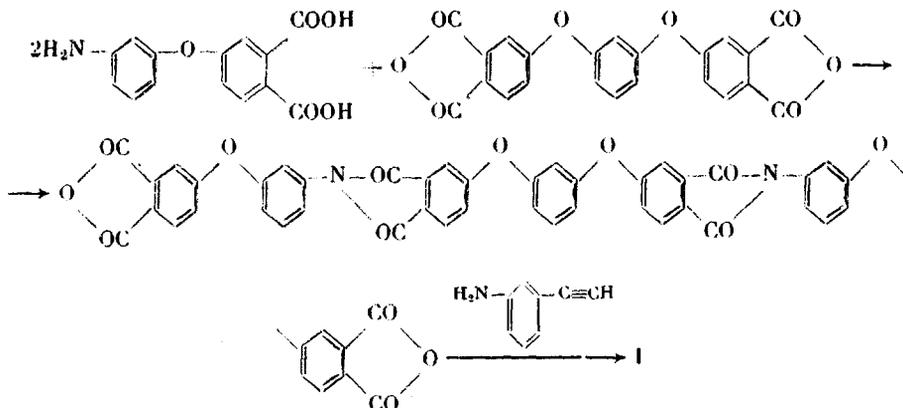


1



Оба олигоимиды выделяли как индивидуальные вещества.

Олигоимид I получали в условиях работы [6] в две стадии по схеме



Использовали товарный диангидрид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)-резорцина, $T_{пл} = 163-164^\circ$. Синтез 4-(3'-аминофеноксифталево́й кислоты описан в работе [7]. 3-Аминоэтилбензол получали по методике [8]. Олигоимид I, выделенный после отгонки растворителя и дегидратирующего средства, сушили в вакууме при 130° в течение 10 ч, $T_{пл} = 138-142^\circ$, выход — количественный. Олигоимид хорошо растворим в хлороформе, тетрагидрофуране, амидных растворителях. В ИК-спектрах имеются характеристичные полосы поглощения в областях 3300 см^{-1} ($-\text{CH}\equiv$), 1780, 1720, 1380, 745 (имидный цикл). В спектре ЯМР ^{13}C этильной группы соответствует хим. сдвиг 82 м. д. По данным жидкостной хроматографии молекулярная масса олигоимиды I найдена 1030, рассчитана 1070. Олигоимид II получали в условиях работы [6], $T_{пл} = 160-163^\circ$.

ИК-спектры снимали на приборе «Perkin-Elmer» (модель 580 В). Кривые ДСК — на микрокалориметре ДСМ-2М. Измерения параметров спин-спиновой и спин-решеточной релаксации выполняли на релаксметре РРП-1 на частоте магнитного резонанса 16 МГц. Скорость спин-спиновой релаксации в твердом теле измеряли с помощью одиночного радиочастотного импульса длительностью $\pi/2$, в расплаве — с помощью стандартной последовательности импульсов $\pi/2-t-\pi$. Время спин-решеточной релаксации T_1 определяли с помощью последовательности $\pi/2-t-\pi/2$. В процессе измерений образец термостатировался при каждой температуре в течение 20–25 мин. Реологические характеристики олигоимиды измеряли на реонометре ПИРСП с рабочим узлом конус — плоскость (угол конуса 1°) при скорости сдвига $3 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$.

Следует заметить, что оптимальные прочностные и термические свойства сетчатого полимера достигаются при использовании исходного олигоимиды с $M = (1,0-2,0) \cdot 10^3$, что обеспечивает необходимую плотность сшивания [9]. Отверждение олигоимидов проводят на полидисперсных образцах, представляющих собой смесь олигоимидов разной степени поликонденсации, что, по всей видимости, может осложнять исследование процесса вследствие неоднородности системы. С этой точки зрения представляло интерес изучить отверждение олигоимиды I, имеющего $M \sim 1000$ и $n < 1,05$.

Методом ИК-спектроскопии была исследована кинетика отверждения олигоимиды I в изотермических условиях (рис. 1). О скорости сшивания судили по измерению интенсивности поглощения в области 3300 см^{-1} относительно полосы поглощения обертона имиды 3550 см^{-1} . Сшивание с заметной скоростью протекает при $200-240^\circ$, причем конверсия ацети-

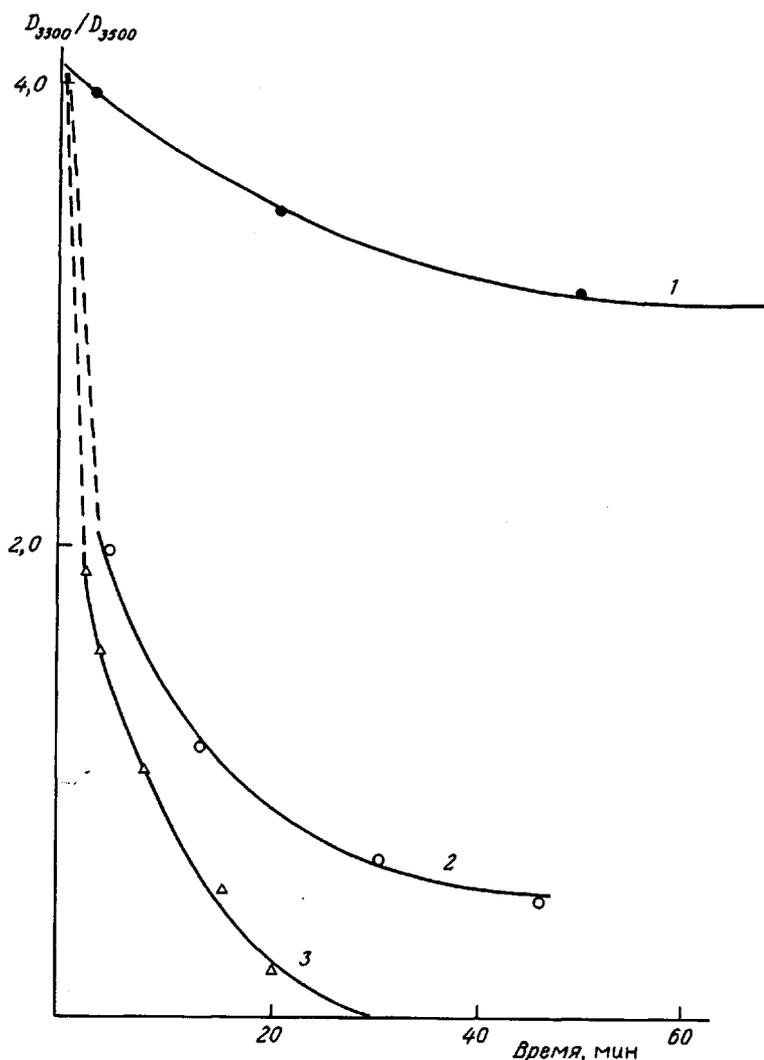


Рис. 1. Кинетические кривые убыли конечных ацетиленовых групп олигоимида I при 190 (1), 210 (2) и 240° (3). Пленки на пластинах NaCl

леновых групп достигает 90% за 120–70 мин. При 240° практическая полнота исчерпания ацетиленовых групп достигается через 30 мин.

Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с реологическим исследованием расплава олигоимида I (рис. 2). Время жизни расплавов олигомера при 180, 190 и 210° составляет соответственно 63, 45, 15 мин. Полученные результаты свидетельствуют о том, что хотя олигомер имеет низкую температуру плавления (140°), реакция сшивания при температурах ниже 170–180° крайне затруднена.

Данные метода ДСК (рис. 3) позволили оценить сшивание олигоимида I в условиях динамического нагревания и исследовать процессы, характеризующие стеклование – размягчение в исходной олигомерной системе. Многократно проведенные эксперименты показывают наличие двух переходов изменения теплоемкости у исходного олигомера: низкотемпературного в области 80–110° и высокотемпературного в области 120–130° (скорость сканирования 8 град/мин). Предполагая двухфазность системы,

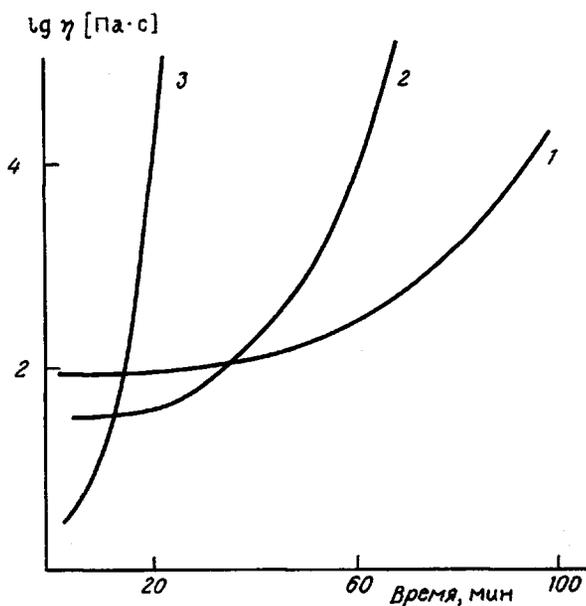


Рис. 2. Временные зависимости вязкости расплавов олигоимида I при 180 (1), 190 (2) и 210° (3)

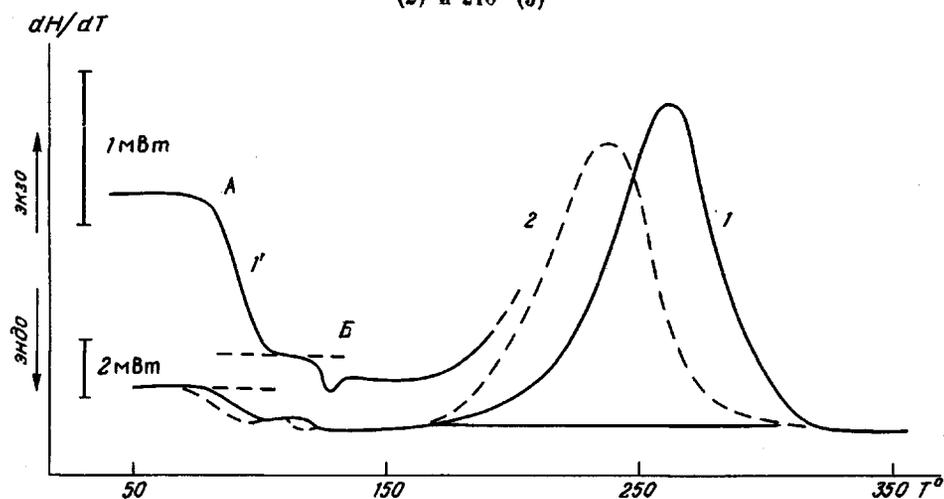


Рис. 3. Кривые ДСК отверждения олигоимида I и переходов стеклования размягчения олигомерной системы. Скорость сканирования 8 (1, 1') и 4 град/мин (2). А - низкотемпературный переход, В - высокотемпературный

можно по отношению величин изменения теплоемкости данных переходов оценить, согласно работе [10], отношение долей фаз высокотемпературная : низкотемпературная. Оно составляет 15%.

Экзотермический переход, связанный с отверждением олигомера, наблюдался при скорости сканирования 4 град/мин в области 170–300° (максимум при 235°), а при скорости 8 град/мин – в области 180–320° (максимум при 250°). Теплота сшивания в обоих случаях составляла 270 кДж/кг, что превышает теплоты отверждения других ацетиленсодержащих реакционноспособных имидных олигомеров [4]. Этот факт указывает на сравнительно высокую степень конверсии, которая достигается

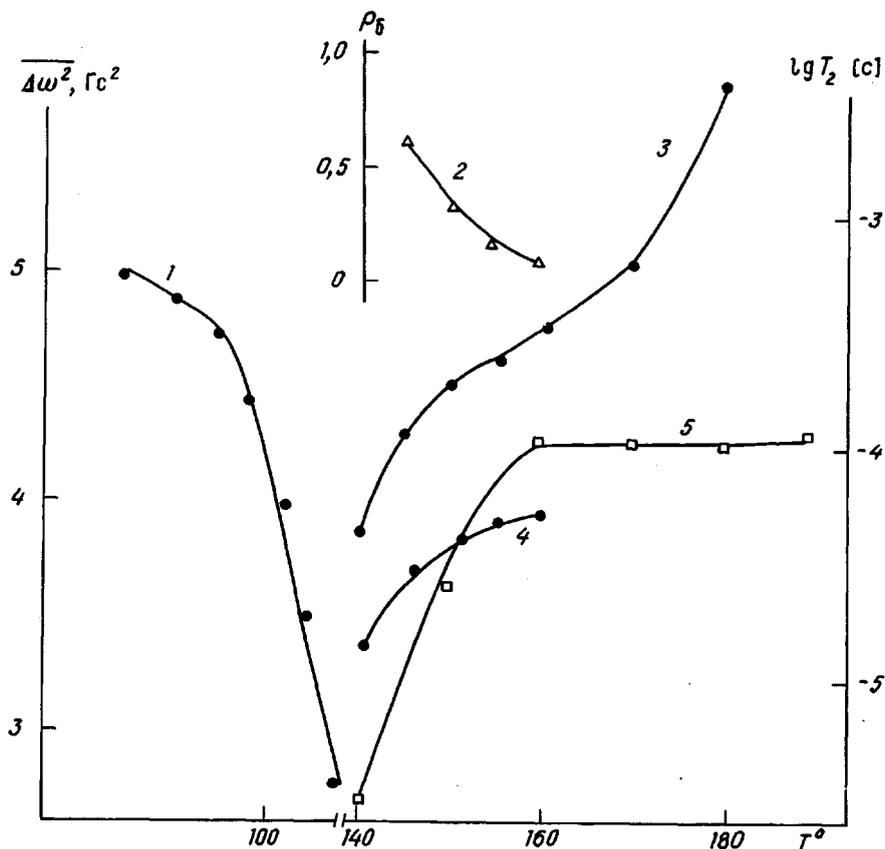


Рис. 4. Температурные зависимости параметров спин-спиновой релаксации протонов олигоимида I: второго момента линии резонансного поглощения ЯМР в области стеклообразного состояния (1); доли протонов кинетически жесткого компонента ρ_6 (2) и времени релаксации T_{2m} и T_{26} (3, 4) исходного образца, частично подшвищенного в результате первоначального прогревания (5)

в ходе динамического режима отверждения исследуемой олигоимидной системы.

С целью изучения влияния молекулярной подвижности на процессы сшивания олигомера I были изучены температурные зависимости параметров поперечной протонной магнитной релаксации в интервале температур от комнатной до начала отверждения (рис. 4). Из рис. 4 (кривая 1) видно, что в интервале 20–100° происходит незначительное уменьшение второго момента резонансной линии $\Delta\omega^2$. Приблизительно при 100° резко увеличивается наклон зависимости $\Delta\omega^2$ от температуры, что указывает на рост подвижности ароматических колец в твердом состоянии. Поскольку система остается магнитогомогенной, этот эффект может быть связан с увеличением амплитуды колебаний бензольных колец. Гауссова форма линии, характерная для вещества в стеклообразном состоянии, сохраняется вплоть до 130°. Изменение формы линии от гауссовой к лоренцевой, которое, как известно, наблюдается при переходе стекло – расплав, происходит в области 130–135°.

Однако олигомерный расплав в области 135–165° кинетически неоднороден. Действительно, в этой области затухание поперечной намагниченности A двухкомпонентно

$$A(t)/A_0 = \rho_0 \exp(-t/T_{26}) + (1 - \rho_0) \exp(-t/T_{2m}),$$

где индексы «б» и «м» относятся к быстро- и медленноспадающим компонентам A ; $T_{2б}$, $T_{2м}$ — времена спин-спиновой релаксации компонентов, величина p_b обозначает долю быстроспадающего компонента. Температурные зависимости $T_{2м}$ и $T_{2б}$ и p_b изображены на рис. 4 (кривые 2–4). Быстроспадающий компонент поперечной релаксации относится к менее подвижной части олигомерного расплава. С ростом температуры доля этого компонента уменьшается (рис. 4, кривая 2). Данный факт дает основание предполагать, что кинетическая неоднородность олигомерного расплава вызвана существованием ассоциатов, которые «плавятся» при повышении температуры. Время жизни ассоциатов больше времени наблюдения $T_{2б}$, а именно 10^{-4} с.

Как видно из рис. 4, кинетическая двухкомпонентность олигомерного расплава сохраняется до 160 – 170° . Выше 170° , когда доля менее подвижной фазы (по нашему предположению — ассоциатов) стремится к нулю, наблюдается резкий рост времени $T_{2м}$, т. е. дальнейшее увеличение подвижности олигомера. Изменение зависимостей (пологая кривая) времен $T_{2б}$ и $T_{2м}$ от температуры в области 140 – 165° свидетельствует об анизотропном характере движения молекул в ассоциированной жидкости (расплаве). Рост времени T_2 выше 165° , таким образом, связан с дальнейшим усреднением магнитных диполь-дипольных взаимодействий вследствие плавления сетки ассоциатов, препятствующей вращению молекул олигомера как целого. То, что такое вращение осуществляется в расплавленном состоянии, иллюстрируется зависимостью времени T_1 от температуры (рис. 5).

Действительно, на рис. 5 видно, что в районе 140° происходит резкое изменение наклона зависимости времени T_1 от температуры, что указывает на смену механизмов релаксации: до 140° изменения T_1 связаны с локальной подвижностью бензольных колец в твердом состоянии, выше — наблюдается минимум T_1 , обусловленный вращением молекул олигомера как целого.

На рис. 4 (кривая 5) представлена также зависимость времени T_2 от температуры для образца, прогретого в результате первого измерения вплоть до 180° (температуры, при которой, по данным ДСК и ИК-спектроскопии, начинается сшивание). Плато на зависимости времени T_2 от температуры в области расплавленного состояния, наблюдающееся для этого образца, свидетельствует об образовании сетчатого полимера [11].

На рис. 6 представлены ИК-спектры олигоимида II до и после прогрева при 250° в течение 1 ч. (ИК-спектры продуктов, прогретых при 230 – 300° , практически одинаковы.) Использование олигоимида II для изучения химических реакций, протекающих при раскрытии этинильных групп, предпочтительнее, поскольку относительное содержание этинильных групп в нем выше. Раскрытие связей $-C\equiv C$ легко контролируется по уменьшению интенсивности ИК-полосы характеристических валентных колебаний связей $\equiv C-H$ (3300 см^{-1}). При этом наблюдаются также значительные изменения ИК-спектра в области 1900 – 600 см^{-1} , в которой лежат основные полосы колебаний замещенных бензольных колец, имидного цикла, арилэфирных связей и т. д. Именно эта область спектра и была использована для качественного анализа продуктов, образующихся в результате отверждения олигомера. Сопоставление спектров исходного и сшитого олигомера (рис. 6) показывает, что процессы сшивания практически не влияют на ИК-полосы, относящиеся к колебаниям имидного цикла. Наблюдается «обеднение» ИК-спектра в области 1900 – 600 см^{-1} : относительные интенсивности ряда полос значительно уменьшаются. В этой области спектра с колебанием $-C\equiv C-H$ может быть связано не более двух полос: интенсивная полоса вблизи 630 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связи $C-H$ и слабая с частотой около 920 см^{-1} —

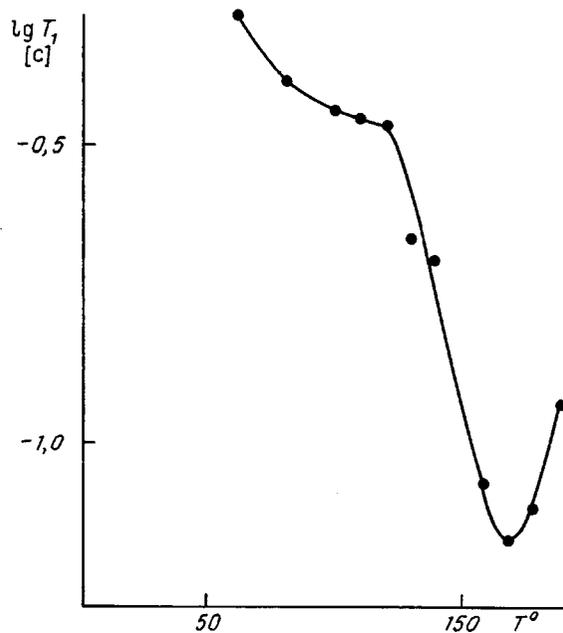


Рис. 5. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации

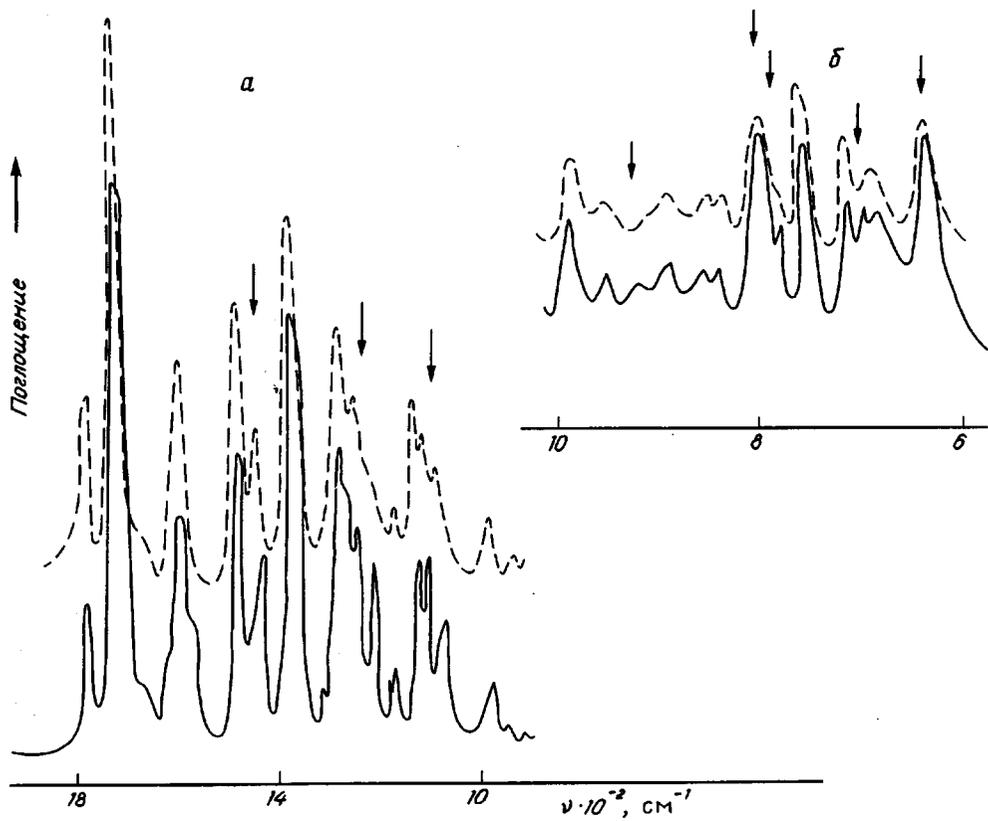


Рис. 6. ИК-спектры до (а) и после отверждения олигонмида II (б)

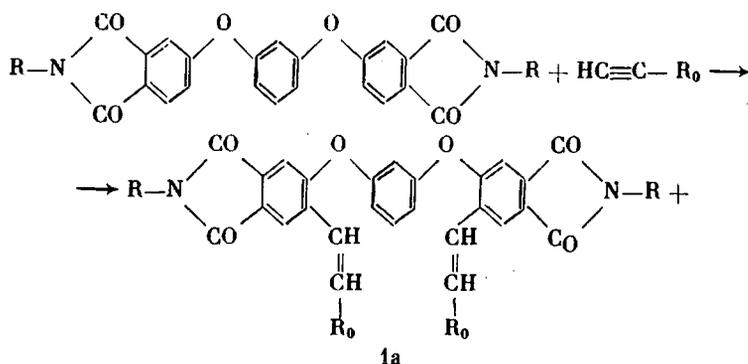
к валентным колебаниям связи С—С при группе $-\text{C}\equiv\text{C}$. Падение интенсивности других полос однозначно свидетельствует об изменении химической структуры замещенных бензольных колец.

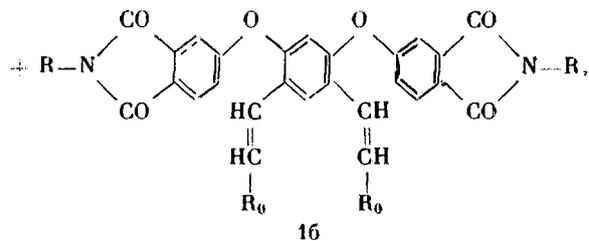
Сам факт уменьшения числа полос, связанных с колебаниями замещенных бензольных колец, требует специального анализа. Действительно, как показывают результаты расчетов колебаний замещенных бензолов [12–14], колебания, включающие деформации бензольного кольца и оставшихся связей С—Н, локализованы в пределах $\sim\text{C}_6\text{H}_n$ ($n \leq 6$) фрагмента. Это означает, что подобные колебания могут считаться характеристическими, а их частоты относительно мало меняются даже при изменении степени замещения бензольного кольца. Влияние степени замещения на интенсивность этих полос должно быть более заметно. Тем не менее качественно новое влияние изменения степени замещения на интенсивность полос можно ожидать только при переходе от несимметрично к симметрично 2,3,5,6-замещенным бензольным кольцам, в которых фрагмент $\sim\text{C}_6\text{H}_2$ приобретает «условный» (не учитывающий различие заместителей) центр инверсии. В результате часть локализованных в $\sim\text{C}_6\text{H}_2$ — фрагменте колебаний, симметричных относительно такого центра инверсии, теряют свою активность в ИК-спектрах в результате «компенсационных» эффектов при суммировании векторов дипольных моментов колебательных переходов разных частей молекул.

С подобной «потерей» ИК-активности колебаний при образовании 2,3,5,6-замещенного бензольного кольца можно связать изменения ИК-спектра в области $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, где как симметрично 2,6- и 2,3,6-замещенные, так и симметрично 2,3,5,6-замещенный бензолы представлены двумя колебаниями, но в последнем случае одно из колебаний симметрично относительно условного центра инверсии и, следовательно, имеет малую интенсивность в ИК-спектре [12]. Подобным образом можно интерпретировать изменения ИК-спектра в области $1150\text{--}950\text{ см}^{-1}$, где заметно значительное уменьшение интенсивности полосы 1110 см^{-1} .

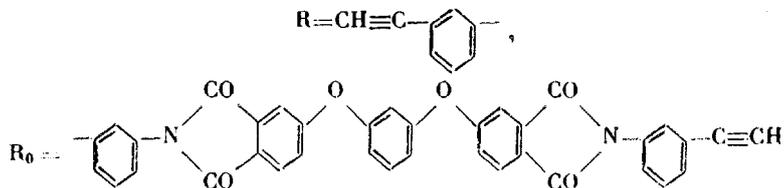
В области $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ наблюдается уменьшение интенсивности полос 805 , 775 , 600 см^{-1} , которые, по-видимому, не связаны с поглощением группы $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, но могут быть отнесены к колебаниям 2,6- и 2,3,6-замещенным бензольным кольцам. Так как 2,3,5,6-замещенные бензолы в этой области спектра представлены только колебаниями, симметричными относительно условного центра симметрии [12], данные изменения в ИК-спектре также указывают на то, что сшивание олигомера сопровождается замещением в бензольных кольцах и появлением 2,3,5,6-замещенных бензольных колец.

Появление 2,3,5,6-замещенных бензольных колец может быть обусловлено межмолекулярными реакциями алкилирования бензольных колец олигоимида II этинильными группами

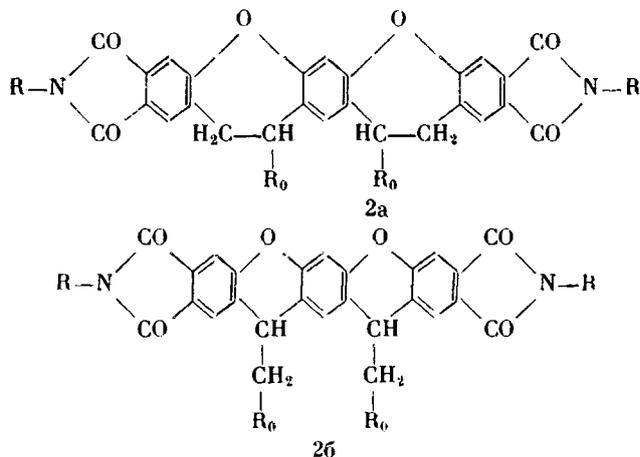




где



Изменения в ИК-спектре (рис. 6) в области 1440 см^{-1} свидетельствуют о появлении поглощения, характерного для группы CH_2 . Это указывает на то, что продукты 1а и 16 претерпевают дальнейшие термические превращения с образованием пяти- и семичленных структур, например



Обобщая представленные экспериментальные данные, следует подчеркнуть, что наличие сетки ассоциатов в исходном олигоимиде I (в расплаве) является фактором, препятствующим протеканию реакции сшивания. Сшивание происходит только после плавления флуктуационной сетки, в результате чего становится возможным вращение молекулы как целого. Указанные особенности реакции связаны с ее механизмом. В результате реакции электрофильного замещения бензола в ИК-спектрах появляются продукты присоединения этинильных групп в *орто*-положение ароматических ядер относительно шарнирного кислорода. По чисто геометрическим причинам такая реакция должна иметь место только после разрушения межмолекулярных параллельных упаковок бензольных колец (ассоциатов), которые наблюдаются вплоть до 170° . Эффективность сшивания выше $170-180^\circ$ вызвана высокой подвижностью олигомера, что обеспечивается выбором его химической структуры, содержащей гибкие фенокси группы в сочетании со звеньями *мета*-присоединения в ароматических ядрах, а также наличием фталимидных групп, несимметрично рас-

положенных относительно друг друга. В условиях нашего эксперимента этинильные группы, по-видимому, не принимают заметного участия в реакциях тримеризации, но возможность протекания таких реакций в пределах 10% не отрицаем.

Авторы выражают благодарность Л. С. Болотниковой за реологические исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takeichi T., Still J. K.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 8. P. 2108.
2. *Bott R. H., Taylor L. T., Ward T. C.* // *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints*. 1986. V. 27. № 2. P. 72.
3. *Hergenrother P. M.* // *Macromolec. Sci. C*. 1980. V. 19(1) № 2. P. 1.
4. *Chao H. S.-I., Valence M. A.* // *J. Polymer Sci. Polymer Chem.* 1990. V. 28. № 5. P. 1209.
5. *Sefcik M. D., Stejskal E. O., McKay R. A., Schefer J.* // *Macromolecules*. 1979. V. 12. № 3. P. 423.
6. *Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Болотникова Л. С., Федорова Г. Н.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
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.
8. *Voschan R. H.* Pat. 4125563 USA.
9. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Тростянской Е. Б. М., 1980. С. 311.
10. *Kreibich U. T., Schmidt R.* // *J. Polymer Sci. Polymer Symp.* 1975. № 53. P. 177.
11. *Гасилова Е. Р., Шевелев В. А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1989. Т. 31. № 7. С. 1534.
12. *Свердлов Л. М., Ковнер М. Р., Крайнев Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. С. 291.
13. *Богомолов А. М.* // *Оптика и спектроскопия*. 1962. Т. 13. С. 331.
14. *Ковнер М. А., Богомолов А. М.* // *Оптика и спектроскопия*. 1959. Т. 7. С. 751.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
27.08.91

G. I. Nosova, V. V. Kudryavtsev, Yu. M. Boyarchuk,
Ye. R. Gasilova, S. V. Lukasov, Ye. F. Galaktionova,
T. I. Zhukova

SYNTHESIS, THERMAL AND RELAXATIONAL PROPERTIES OF OLIGOIMIDE WITH END ACETHYLENE GROUPS

Summary

The new monomolecular, soluble and fusible oligoimide with end ethynyl groups has been synthesized from 4-(3'-aminophenoxy)phthalic acid, 1,3-bis-(3,4-dicarboxydiphenyl ester)resorcine and 3-ethynylbenzene. It is shown by DSC method that oligomer is cured in the 170-300° range with high heat effect of the reaction (270 kJ/kg). Study of processes of glass transition – softening and molecular mobility (NMR relaxation) of oligoimide permits to show its kinetic heterogeneity related with existence of associates decomposed in the course of heating at 160-180°. According the IR-spectroscopy data the complete consumption of ethynyl groups at 240° is observed after 30 minutes. The change of spectral characteristics of initial and cured oligoimide points out the electrophilic substitution reaction in the aromatic ring. The products of addition of the acetylene group to aromatic rings into *ortho*-position towards the hinge oxygen atom have been identified.