

УДК 541.64:542.954

ИНТЕРПОЛИМЕРНОЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И СООТВЕТСТВУЮЩЕГО ПОЛИИМИДА С ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

© 1994 г. Т. А. Костерева, Н. Г. Степанов, А. В. Грибанов, Л. А. Шибаев,
Г. Н. Федорова, Ю. Н. Сазанов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 16.12.93 г.

Методами вискозиметрии, МТА, ТГА, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле исследовано взаимодействие в растворе и в твердой фазе между поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислотой, соответствующим ПИ и поли(2,2'-(*м*-фенилен)окси-5,5'-дibenзимидазолом) в широком концентрационном и температурном (300 - 1073 К) интервалах. Показано, что взаимодействие между полиамидокислотой и полибензимидазолом происходит с частичным вытеснением связанного в комплекс с полимерами растворителя. Между функциональными группами ПИ и полибензимидазола существует водородная связь. В области температур выше 723 К образуется сшитая структура, в результате дальнейшего прогревания которой получается продукт с высоким содержанием карбонизированного остатка.

Ранее нами были изучены смеси полиоксидифениленпиромеллитамидокислоты (ПАК) с рядом полиоснований – поливинилпирролидоном, поликарилонитрилом, поливинилпиридином [1 - 3], и показан характер взаимодействия этих пар полимеров в широком температурном интервале. В настоящей работе исследовано интерполимерное взаимодействие ПАК с растворимым полибензимидазолом (ПБИ) на основе тетраминодифенилоксида и изофталевой кислоты. Выбор ПБИ в качестве одного из компонентов обусловлен наличием в его составе бензимидазольного фрагмента, оказывающего, как было показано в работе [4], каталитическое влияние на процесс имидизации ПАК за счет образования комплекса с карбоксиамидными группами ПАК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную полимерную композицию готовили, смешивая растворы ПАК и ПБИ в заданных соотношениях и концентрациях. 10%-ный раствор ПАК в ДМАА синтезировали по стандартной методике [5]. В работе использовали 30%-ный раствор ПБИ в ДМАА (НПО "Пластмассы", Москва). Исследовали следующие соотношения полимеров: 0.5; 1.0; 2.0 и 4.0 осново-моля ПБИ на 1 осново-моль ПАК.

Вискозиметрические измерения проводили при 298 К на капиллярном вискозиметре Уббелоде с временем истечения раствора 100.3 с. Для определения характеристических вязкостей использовали 1%-ный раствор ПАК и 3%-ный раствор ПБИ; для измерения удельных вязкостей

композиционных смесей готовили 0.5%-ные растворы исходных полимеров и смешивали их в различных соотношениях. Готовые растворы для исследования изменения их свойств во времени выдерживали при 295 К. Степень взаимодействия между полимерами оценивали по отклонению отношения удельной вязкости смеси к удельной вязкости ПАК от аддитивной прямой (в процентах). Для удобства использования этого параметра в обсуждении результатов обозначим его символом θ .

$$\theta = \frac{(\eta_{\text{уд}}/\eta_{\text{уд ПАК}})_{\text{эксп}} - (\eta_{\text{уд}}/\eta_{\text{уд ПАК}})_{\text{ад}}}{(\eta_{\text{уд}}/\eta_{\text{уд ПАК}})_{\text{ад}}} \times 100\%.$$

Пленки получали методом полива, сушили на воздухе при 323 К в течение 1 сут. Термообработку пленок проводили со скоростью нагревания 2.5 град/мин до температуры 623 К. Толщина пленок для ИК-спектроскопии составляла 5 - 10 мкм, для остальных методов анализа – 20 - 40 мкм. Прогревание термообработанных пленок проводили в вакууме при 723 и 823 К.

МТА осуществляли на масс-спектрометре МХ-1320 при скорости нагревания 2 град/мин по методике [6].

Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле композиционных и гомополимерных пленок получали на спектрометре СХР-100 "Bruker" на частоте 25 МГц с применением методики вращения образца под "магическим углом" и кросс-поляризации.

ТГА выполняли на дериватографе марки "С" фирмы МОМ (Венгрия) в высоком корундовом

Таблица 1. Изменение параметра θ в зависимости от времени выдержки растворов (пояснения в тексте)

Время выдержки, сут	Значения θ (%) при молярном соотношении ПБИ : ПАК			
	0.5	1	2	4
1	1	6	37	108
4	10	10	33	69
7	0	15	27	88
10	-3	17	24	80

тигле в самогенерирующей атмосфере, навеска образца 100 мг, скорость нагревания 5 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрометре IFS-88 ("Bruker").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что растворы ПАК и ПБИ смешиваются в любых соотношениях, образуя прозрачные нерасслаивающиеся при хранении растворы, из которых можно отлить прозрачные нерасслаивающиеся пленки.

Исследуемые полимеры имели следующие характеристические вязкости: ПАК – 2.0, ПБИ – 0.4 дL/g. Измерение удельной вязкости разбавленных (0.5%-ных) растворов полимеров во времени показало, что ПБИ стабилен, в то время как ПАК сильно деструктирует.

Из вискозиметрических измерений следует, что при смешении разбавленных растворов происходит сильное интерполимерное взаимодействие, величина которого меняется в зависимости

от состава смеси и времени выдержки растворов (табл. 1). Полученные данные позволяют считать, что при взаимодействии ПАК с ПБИ в эквимолярных количествах происходит стабилизация ПАК, о чем свидетельствует рост величины θ с увеличением времени выдержки полимерной смеси. При уменьшении содержания ПБИ в смеси (ПБИ : ПАК = 0.5) на ранней стадии взаимодействия также наблюдается эффект стабилизации ПАК, но при увеличении срока выдержки происходит падение величины θ , объяснимое деструкцией не вступивших во взаимодействие с ПБИ карбоксиамидных групп ПАК. Опыты с избыtkом ПБИ приводят к значительной стабилизации ПАК, а падение величины θ во времени можно объяснить конкурирующей реакцией самоассоциации имидазольных циклов во времени [7]. Таким образом, на стадии взаимодействия ПАК с ПБИ в растворе существуют три конкурирующие реакции, степень реализации которых определяется соотношением исходных полимерных компонентов. Так как величина $\theta > 0$, то образующийся интерполимерный комплекс можно представить как статистически разветвленную макромолекулу, превосходящую по размерам индивидуальные полимерные молекулы [8].

Необходимо также отметить, что в образовании интерполимерного комплекса важную роль играет растворитель, о чем сообщено в наших ранних работах [9]. Следовательно, как в растворе, так и на стадии термохимических реакций в твердой фазе, в частности в пленках, имеет место еще одна конкурентная реакция за место в комплексе со стороны растворителя. Этот аспект интерполимерного взаимодействия пары ПАК–ПБИ рассмотрен в настоящей работе на

Таблица 2. Доля полимеров, участвующих в интерполимерном взаимодействии, и температурные параметры имидизации и деструкции композиционных пленок ПБИ–ПАК и гомополимеров

Молярное соотношение ПБИ : ПАК <i>b</i>	Массовое соотношение ПБИ : ПАК %	Количество вытесненного растворителя* <i>a</i> , %	Количество карбоксиамидных групп, %	Количество имидазольных групп, %	Суммарная доля полимеров, %	T_{\max}^{18} , К	$h_{1/2}^{18}$, град	T_0 , К	T_5 , К	T_{10} , К
0 : 1	0	–	–	–	–	428	55	739	796	813
0.5 : 1	28	33	24.75 - 49.5	49.5 - 99	33 - 66	427	55	721	780	808
1 : 1	44	35	35 - 70	35 - 70	35 - 70	439	44	709	766	804
2 : 1	61	37	55.5 - 100	27.75 - 55.5	37 - 70	443	37	709	766	804
4 : 1	76	–	–	–	–	448	30	–	–	–
1 : 0	100	–	–	–	–	–	–	746	798	860

* Рассчитано из кривых ТГА.

Примечание. Количество карбоксиамидных и имидазольных групп равно $\frac{a(b+1)}{m}$ и $\frac{a(b+1)}{mb}$ соответственно; суммарная доля полимеров, участвующих во взаимодействии, составляет $\frac{2a}{m}$, $m = 1; 2$ – число молекул вытесненного растворителя при образовании одного контакта; T_{\max}^{18} и $h_{1/2}^{18}$ – температурные характеристики выделения воды при циклодегидратации, полученные методом МТА (рис. 1); T_0 , T_5 и T_{10} – температура начала, 5%- и 10%-ной потери массы по данным ТГА.

уровне реакций в твердой фазе при термообработке пленок, приготовленных из смесевых растворов ПАК-ПБИ. Методами термического анализа (МТА, ТГА) показано, что ПБИ аналогично ПАК образует прочный сольватокомплекс с ДМАА в молярном соотношении 1 : 2, т.е. имидазольный цикл, как и карбоксиамидные группы ПАК, удерживает одну молекулу растворителя. По результатам термоаналитических характеристик, представленных в табл. 2, и учитывая участие растворителя при образовании интерполимерного комплекса, можно предложить структуру комплекса двух типов. Первая обусловлена вытеснением одной молекулы растворителя при образовании водородной связи между карбонильным кислородом амидной группы ПАК и водородом при атоме азота имидазольного цикла (схема 1). Во втором случае вытесняются две молекулы растворителя в результате образования двух водородных связей с помощью карбоксильного протона ПАК и протона при атоме азота имидазольного цикла ПБИ (схема 2).

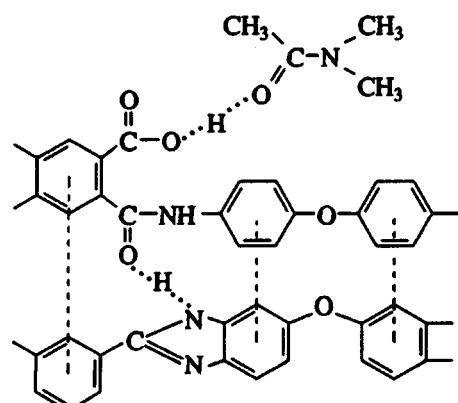


Схема 1

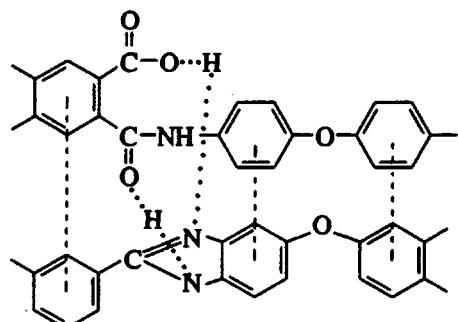


Схема 2

В обоих случаях вероятно ориентирующее действие бензольных колец за счет орбитального π - π -взаимодействия.

По количеству вытесненного растворителя можно оценить долю карбоксиамидных и имидазольных групп и суммарное количество полимеров, вступивших во взаимодействие (табл. 2). При молярном соотношении ПБИ : ПАК = 2 : 1 рассчитанное количество вступивших во взаимодействие карбоксиамидных групп превышает 100%,

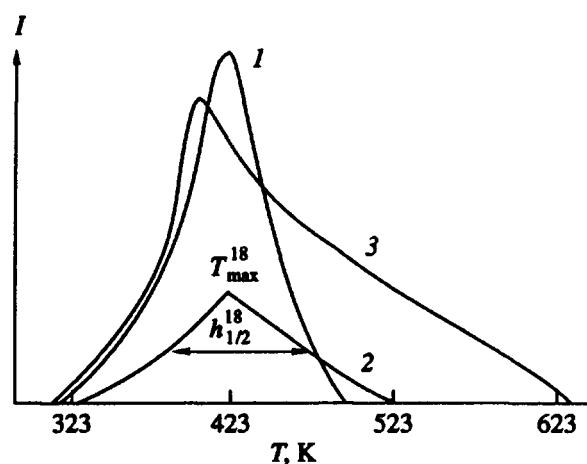


Рис. 1. Кривые выхода сольватированного растворителя (1, 3) и циклодегидратационной воды (2) из гомополимерных пленок ПАК и ПБИ; T_{\max}^{18} – температура максимума выхода имидизационной воды, $h_{1/2}^{18}$ – ширина пика выхода имидизационной воды на полувысоте.

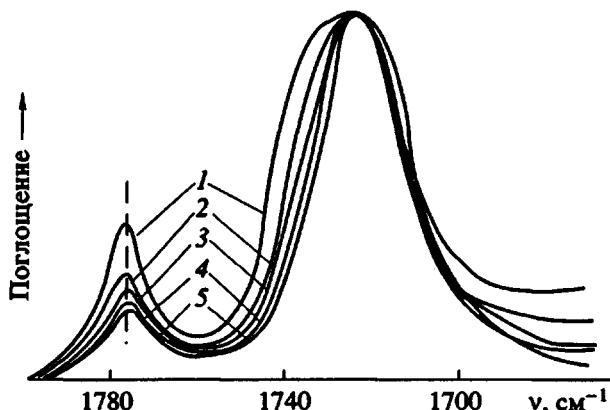


Рис. 2. ИК-спектры полиимидной и композиционных пленок. 1 – ПИ, 2 - 5 – ПИ с 0.5 (2); 1.0 (3); 2.0 (4) и с 4.0 молями ПБИ (5) на 1 осново-моль ПИ.

если считать, что оно проходит по схеме 1. Поэтому более предпочтительным представляется образование интерполимерного комплекса по схеме 2. Существование комплекса второго типа с более однородными энергетическими состояниями карбоксиамидных групп подтверждается результатами МТА: увеличение доли ПБИ в смеси приводит к сужению пика выхода циклодегидратационной воды ($h_{1/2}^{18}$) при имидизации ПАК. Однако в отличие от катализа ПАК бензимидазолом, приводящим наряду с сужением пика выхода циклодегидратационной воды к уменьшению максимальной температуры имидизации (T_{\max}^{18}), в случае ПБИ T_{\max}^{18} растет (табл. 2, рис. 1). Причина этого

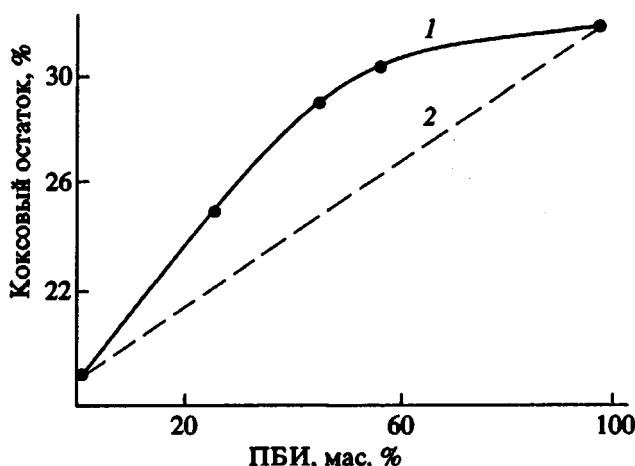


Рис. 3. Величина коксового остатка композиционных и гомополимерных пленок при 1073 К. 1 – эксперимент, 2 – аддитивная прямая.

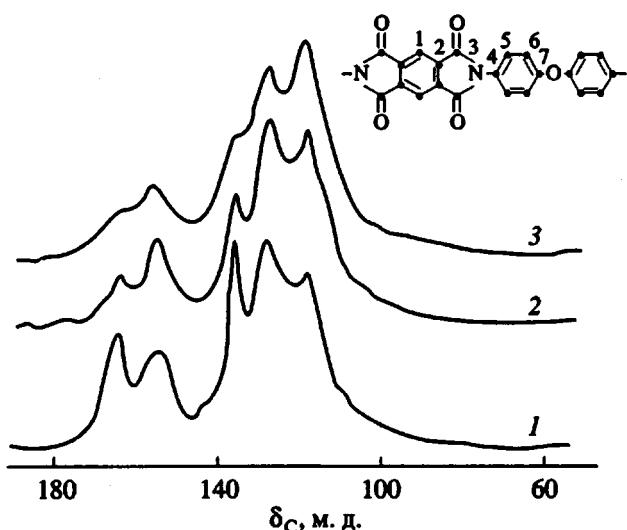


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C пленок на основе 0.5 моля ПБИ и 1 моля ПИ, прогретых в вакууме до 723 (2) и 823 К (3). 1 – исходная пленка (термообработана при 623 К). 118 м. д. – C_4 ; 128 м. д. – C_1 ; 137 м. д. – C_2 ; 155 м. д. – C_7 ; 164 м. д. – C_3 .

заключается как в другой пространственной ориентации комплекса карбоксиамидных групп с имидазольным кольцом, так и в уменьшении подвижности макромолекул ПАК в интерполимерном комплексе.

Особенности структуры интерполимерного комплекса, заложенные при взаимодействии ПАК и ПБИ в растворах и в пленках, сохраняются в термически имидизованной смеси полимеров. Анализ пленок ПИ–ПБИ методом ИК-спектроскопии показал, что при увеличении количества ПБИ в смеси максимумы частоты поглощения карбонилов ПИ ($1726, 1779 \text{ cm}^{-1}$) поникаются на 2 cm^{-1} с одновременным сужением полос (рис. 2). В области

3365 cm^{-1} наблюдается сдвиг полосы поглощения деформационных колебаний NH-группы ПБИ. Как показано в работе [7], подобные сдвиги приписываются образованию водородных связей между карбонильной группой ПИ и группой NH имидазольного цикла. Следовательно, можно говорить о существовании водородной связи между ПИ и ПБИ.

Анализ термодеструкции пленок (табл. 2) и результаты спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле термообработанных композиционных и гомополимерных пленок, прогретых в вакууме при 723 и 823 К, свидетельствуют о раннем начале деструкции имидного цикла вследствие его большей дефектности в интерполимерном комплексе. В результате этого создаются более благоприятные условия для образования сплошной трехмерной структуры (так как известно, что при более высоких температурах прогревания равновесие скорости двух конкурирующих реакций сшивка–распад сдвинуто в сторону распада [10]). Дальнейшее прогревание композиционной пленки вызывает переход трехмерной сетки в структуру, наиболее подходящую для карбонизации, в результате чего наблюдается повышение выхода коксового остатка в смесевых пленках по сравнению с аддитивным (рис. 3). О характере межцепных сшивок можно судить по результатам спектроскопии ЯМР ^{13}C (рис. 4). В отличие от чистого ПИ деструкция с отрывом групп CO наблюдается при 723 К (в чистом ПИ – при температурах более 773 К [11]) – уменьшается интенсивность сигнала 164 м. д. Количество дифенилоксидных фрагментов в смеси сохраняется (сигнал 155 м. д.). Наряду с уменьшением сигнала 137 м. д., указывающего на раскрытие имидного цикла, происходит рост интенсивности пика 118 м. д., относящегося к углеродным атомам азот-связанных ароматических циклов [12]. Учитывая термическую предысторию образца, эти факты можно приписать образованию межцепных сшивок с участием NH-группы ПБИ и ароматического ядра ПИ, что и приводит при дальнейшем прогревании к повышенному содержанию карбонизированного остатка в смесевых пленках.

Авторы выражают благодарность А.В. Пуркиной за проведение исследований методом ИК-спектроскопии и Г.С. Матвелашили за предоставление ПБИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sazanov Yu.N., Sekei T., Antonova T.A., Jakab E., Blazso M., Dauengauer S.A., Shibaev L.A., Spirina T.N. // J. Thermochim. Acta. 1986. V. 102. P. 223.
2. Степанов Н.Г., Спирин Т.Н., Новоселова А.В., Шибаев Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 38.

3. Костерева Т.А., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2392.
4. Stepanov N.G., Shibaev L.A., Sazanov Yu.N. // J. Thermal Analysis. 1990. V. 36. P. 559.
5. Смирнова В.Е., Лайус Л.А., Бессонов М.И., Бушин С.В., Гармонова Т.И., Котон М.М., Сказка В.С., Щербакова Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2210.
6. Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 934.
7. Musto P., Karasz F.E., MacKnight W.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 4762.
8. Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1691.
9. Shibaev L.A., Stepanov N.G., Kostereva T.A., Novoselova A.V., Spirina T.N., Sazanov Yu.N. // J. Thermal Analysis. 1992. V. 38. P. 1203.
10. Schröder U.K.O. // J. Macromol. Chem. 1987. V. 188. P. 2775.
11. Gribanov A.V., Shibaev L.A., Koltsov A.I., Teeiaer R.E., Sazanov Yu.N., Stepanov N.G., Lippmaa E.P., Szekely T. // J. Thermal Analysis. 1987. V. 32. P. 815.
12. Грибанов А.В., Тээяэр Р.Э., Кольцов А.И., Сазанов Ю.Н., Липпмаа Э.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 834.

Interpolymer Interaction of an Aromatic Polyamide Acid and the Corresponding Polyimide with Polybenzimidazole

T. A. Kostereva, N. G. Stepanov, A. V. Gribanov, L. A. Shibaev,
G. N. Fedorova, and Yu. N. Sazanov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – The interaction of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide acid and the corresponding polyimide with poly(2,2'-(*m*-phenylene)oxy-5,5'-dibenzimidazole) in solution and in the solid state was studied within a wide range of temperatures (300 - 1073 K) and concentrations by viscosimetry, thermal-ionization mass-spectrometry, thermogravimetry, IR spectroscopy, and high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy. The interaction between the polyamide acid and polybenzimidazole involves partial displacement of solvent bound in complexes with polymers. The functional groups of the polyimide and polybenzimidazole are linked by hydrogen bonds. At temperatures above 723 K, a cross-linked structure is formed that yields, on further heating, a product with a high content of carbonized residue.