

УДК 541.64:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,4,3',4'-ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНИЛОКСИДА И 1-(4'-АМИНОФЕНИЛ)-3-АМИНОЭТИЛАДАМАНТАНА

© 1997 г. И. А. Новаков\*, Б. С. Орлинсон\*, Р. В. Брунилин\*, Н. Н. Сигаева\*\*,  
В. А. Крайкин\*\*, В. П. Володина\*\*, Ю. Б. Монаков\*\*

\* Волгоградский государственный технический университет  
400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

\*\* Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 17.02.97 г.  
Принята в печать 28.04.97 г.

Исследованы молекулярные, гидродинамические и термические характеристики полииимида на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида и 1-(4'-аминофенил)-3-аминоэтиладамантана. Получены значения констант в уравнениях Марка–Кауна–Хаувинка, связывающих ММ полимера с его характеристической вязкостью и константой седиментации. Показано, что исследуемый полимер является гибкоцепным, имеет длину сегмента Куна 46 Å и не содержит длинноцепных разветвлений. Установлено, что наличие в макромолекуле объемного адамантанового фрагмента и шарнирных метиленовых группировок обеспечивает существование области высокозластичности (от 240 до 275°C). Методом динамического термогравиметрического анализа на воздухе и в инертной атмосфере определены кинетические параметры термодеструкции полимера.

Полимерные материалы на основе полииimidов находят все более широкое практическое применение благодаря удачному сочетанию термостойкости, механической прочности и высоких диэлектрических показателей [1–3]. Одним из наиболее существенных недостатков большинства известных полииimidов является их сравнительно невысокая химическая устойчивость [1], которая несколько ограничивает использование этих полимеров на практике.

Введение в структуру ароматических полииimidов фрагментов адамантана приводит к повышению гидролитической устойчивости этих полимеров [4, 5]. В последние годы разработан ряд новых адамантанароматических диаминов, использование которых в качестве сомономеров в синтезе полииimidов дало хорошие результаты [6]. Наиболее перспективным из таких диаминов, на наш взгляд, является 1-(4'-аминофенил)-3-аминоэтиладамантан (АФАЭА). Сополииimidы, полученные при использовании АФАЭА в качестве сомономера, существенно превосходили соответствующие аналоги по гидролитической устойчивости [6]. Однако, как и большинство известных полииimidов, эти полимеры можно синтезировать лишь по двустадийной схеме, так как они не растворяются в органических растворите-

лях. Синтезированный нами полииimid на основе АФАЭА и диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (ДФО) растворим в ряде органических растворителей, что позволяет исследовать его молекулярные и гидродинамические свойства. Вместе с тем, указанный полимер можно рассматривать в качестве модели нерастворимых адамантансодержащих полииimidов близкого химического строения.

В настоящей работе проведено исследование молекулярных, гидродинамических и термических характеристик полииimidа на основе АФАЭА и ДФО (полииimid I).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полииimid синтезировали методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе [7]. Растворитель – нитробензол, температура синтеза 200–205°C, продолжительность 10 ч. Исходные соединения (АФАЭА и ДФО) очищали сублимацией в вакууме соответственно при 190°C/532 Па и 220°C/532 Па. Нитробензол очищали перегонкой при 211°C [8]. Температура плавления ДФО составляла 221°C [9]. АФАЭА получали по описанной ранее методике [10]. Полимер выделяли высаживанием его из реакционного раствора

в ацетон; образующийся осадок промывали ацетоном и сушили.

Полимер фракционировали методом дробного осаждения при  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  [11]. В качестве растворителя использовали хлороформ, в качестве осадителя — метанол, содержащий 1% стабилизатора — ионола. Вязкость разбавленных растворов полимера в хлороформе или тетрахлорэтане изменили в вискозиметре Убелоде при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Константу седиментации  $S$  оценивали с помощью аналитической ультрацентрифуги МОМ-3180 при скорости вращения ротора  $n = 50000$  об/мин. ММ полимера  $M_{\text{арч}}$  определяли методом седиментационного равновесия (Арчибальда) при  $n = 20000$  об/мин [12]. Значения  $S_0$  находили экстраполяцией  $1/S$  к нулевой концентрации. Растворителем служил хлороформ.

Удельный парциальный объем  $\bar{V}$  определяли пикнометрически [13]. Полученное значение  $1 - \rho \bar{V} = -0.013$ , т.е. происходит флотация полимера.

Проекцию длины элементарного звена на направлении молекулярной цепи  $\lambda$  рассчитывали из экваториально-экваториальной конфигурации с учетом длины связей и валентных углов.

TGA выполняли на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ. Скорость подъема температуры составляла 5 град/мин. Изотермический анализ осуществляли при скорости подачи аргона 50 мл/мин. Навеска образца 100 мг, точность поддержания температуры  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Обсчет кинетических кривых проводили в рамках второго закона Фика по преобразованному уравнению [14]

$$\frac{W_0 - W}{W_0} = k\tau^{1/2},$$

где  $k = \frac{W_0 - W_\infty}{W_0} \frac{4}{l} \left[ \frac{D}{\pi} \right]^{1/2}$  — константа, зависящая

только от температуры;  $W_0$ ,  $W$ ,  $W_\infty$  — начальное, текущее и предельное значения массы образца;  $D$  — коэффициент диффузии;  $l$  — толщина образца.

Константу скорости деструкции находили как тангенс угла наклона кривой на графике зависимости  $(W_0 - W)/W_0$  от  $\tau^{1/2}$ .

Энергию активации получали из аррениусской температурной зависимости для коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

С учетом этого

$$\lg k = \lg \left[ \frac{W_0 - W_\infty}{W_0} \frac{4}{l\pi^{1/2}} \right] + \frac{1}{2} (\lg D_0) - \frac{E}{4.6RT}$$

Здесь  $D_0$  — константа для данного типа полимера и диффундирующего продукта разложения.

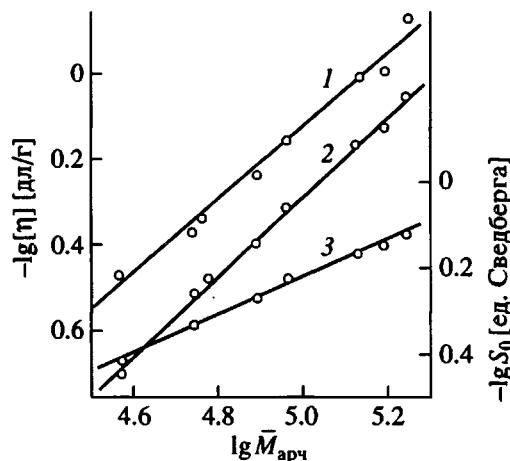


Рис. 1. Зависимость  $-\lg [\eta]$  (1, 2) и  $-\lg S_0$  (3) от  $\lg M_{\text{арч}}$  для полимида на основе АФАЭА и ДФО в тетрахлорэтане (1) и в хлороформе (2, 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Молекулярные и гидродинамические свойства

Образец исследуемого полимера был разделен на семь фракций с узким ММР. Коэффициент полидисперсности, определенный методом ГПХ, не превышал 1.5. Выход фракций составил 97.7%.

Согласно данным спектроскопии ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , исходный образец и выделенные фракции были идентичны по строению. Для выделенных фракций и исходного образца были определены ММ и гидродинамические параметры  $[\eta]$  и  $S_0$ . Логарифмические зависимости  $[\eta]$  и  $S_0$  от  $M_{\text{арч}}$  (рис. 1) линейны во всей области исследованных ММ ( $(30-200) \times 10^3$ ). На основании этих зависимостей были рассчитаны константы уравнений Марка-Куна-Хаувинка для растворов в хлороформе

$$[\eta] = 1.02 \times 10^{-5} M^{0.94},$$

$$S_0 = 3.59 \times 10^{-3} M^{0.44}$$

и в тетрахлорэтане  $[\eta] = 1.87 \times 10^{-5} M^{0.93}$ .

Величины показателей в уравнениях для вязкости  $a = 0.94$  и для коэффициента седиментации  $b = 0.44$  не отвечают гидродинамическому инвариантну:  $3b = a + 1$ , что, вероятно, связано с негауссовским характером распределения звеньев в молекулярном клубке [12]. Близкие к единице значения константы  $a$  могут быть обусловлены как высоким сродством полимера к растворителю, так и проницаемостью макромолекулярных клубков для растворителя [13].

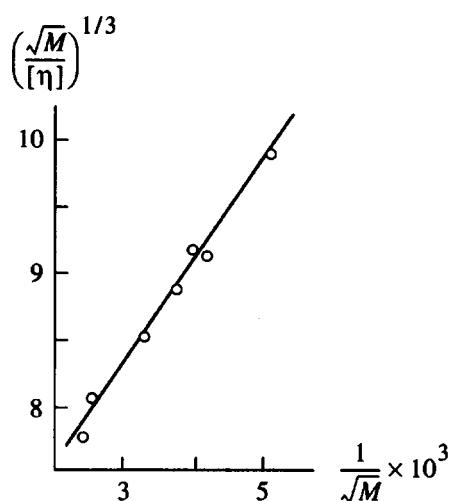


Рис. 2. Зависимость  $(\sqrt{M}/[\eta])^{1/3}$  от  $1/\sqrt{M}$  для полимида на основе АФАЭА и ДФО в хлороформе.

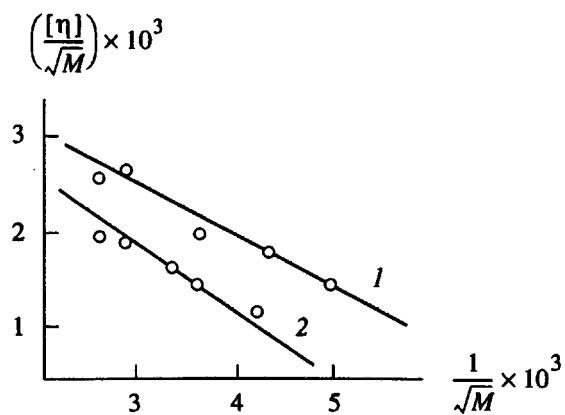


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]/\sqrt{M}$  от  $1/\sqrt{M}$  для полимида на основе АФАЭА и ДФО в тетрахлорэтане (1) и в хлороформе (2).

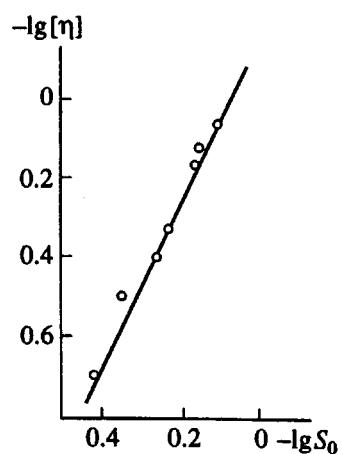


Рис. 4. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg S_0$  для полимида на основе АФАЭА и ДФО в хлороформе.

В качестве параметра жесткости цепи исследуемого полимера рассчитывали длину сегмента Куна  $A$  из соотношения [12]

$$A = \frac{M_0(K_\theta/\Phi)^{2/3}}{\lambda},$$

где  $M_0$  – молекулярная масса звена,  $\lambda$  – проекция длины мономерного звена на направление макромолекулярной цепи (19.8 Å),  $\Phi$  – константа Флори ( $2.66 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$ ),  $K_\theta$  – константа для данного ряда гомологов.

Величину  $K_\theta$  находили графически, используя уравнения Ямакава–Фуджи в модификации Богданецки и Кирквуда–Райзмана [15]. Для этого по оси ординат откладывали  $(M^{1/2}/[\eta])^{1/3}$ , а по оси абсцисс  $1/M^{1/2}$ . В этом случае отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $(1/K_\theta)^{1/3}$  (рис. 2). Во втором случае график строили в координатах  $[\eta]/M^{1/2} - 1/M^{1/2}$  (рис. 3). При этом отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $K_\theta$ . Оба метода дали близкие значения величины  $K_\theta$  ( $4.4 \times 10^{-3}$  см $^3$  моль $^{1/2}/\text{Г}^{3/2}$ ).

Полученное значение размера сегмента Куна  $A = 46$  Å соответствует длине двух–трех мономерных звеньев. Таким образом, исследуемый полимер является термодинамически гибкоцепным. Вероятно, частичная проницаемость макромолекулярных клубков для растворителя связана с большими размерами мономерных звеньев, т.е. с тем, что в данной области ММ макромолекула не может свернуться в плотный клубок. Сделанный вывод хорошо согласуется с результатами исследований, описанных в работе [1].

На рис. 4 представлена логарифмическая зависимость  $[\eta]$  от  $S_0$ . Зависимость является линейной во всей области изученных ММ. Это свидетельствует об отсутствии длинноцепных разветвлений макромолекул.

#### Термические свойства

Термические свойства адамантансодержащего полимида I были сопоставлены со свойствами наиболее широко применяемого на практике ароматического полимида на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида (II). Следовало ожидать, что термоокислительная стабильность полимида I, содержащего в основной цепи метиленовые и адамантениловые группы, будет ниже устойчивости полимида II. Действительно, как видно из данных динамического ТГА (рис. 5), полимер I начинает терять массу при более низкой температуре, чем полимер II. Следует отметить, что на кривой тепловых эффектов термодеструкции полимида I имеются три экзотермических пика различной интенсивности. Острый пик с максимумом при 300°C с большой долей вероятности можно приписать к окислению

метиленовых групп. Аналогичную картину наблюдали авторы работы [16], изучавшие термоокислительную деструкцию поликарбоната на основе дифенилолпропана. В этом случае острый экзотермический пик, соответствующий окислению метиленовых групп, наблюдался в области 320°C. Экзотермический пик при 400°C, вероятнее всего, связан с окислением адамантеновых фрагментов полимерной цепи. В интервале 600–800°C для обоих полимеров наблюдается экзотермическое плато, характерное для окисления ароматических сшитых структур. Выгорание полимеров заканчивается в области 800°C.

Изотермический анализ полииimidов в инертной среде показал (таблица), что адамантансодержащий полимер в изученном температурном диапазоне разлагается со значительно большей скоростью, чем полииimid II; энергия активации термической деструкции полииimida I, найденная как тангенс угла наклона кривой на графике зависимости  $\lg k$  от  $1/T$ , в 2 раза больше, чем для полииimida II. Известно, что при одной и той же температуре с большими скоростями протекают реакции, имеющие меньшие величины энергии активации. Для пары исследованных полииimidов такая закономерность не соблюдается. Объяснение этому противоречию мы видим в резком ослаблении когезионного взаимодействия при введении в полимерную цепь объемных адамантеновых групп, связанных с шарнирными алифатическими фрагментами. Поскольку термостойкость ароматических полииimidов в значительной мере обусловлена жесткостью полимерной цепи и наличием симметрично расположенных карбонильных групп, усиливающих межцепное взаимодействие, введение в цепь шарнирных групп, таких как  $-O-$  и  $-CH_2-$ , а также объемных группировок приводит к ослаблению когезионного взаимодействия. При этом увеличивается гибкость макромолекул, снижается плотность их упаковки и возрастает свободный объем [2]. В свою очередь ослабление когезионного взаимодействия как правило способствует увеличению коэффициента диффузии газообразных продуктов разложения, а следовательно, повышению скорости деструкции полимера.

Как видно из данных, представленных в таблице, предэкспонент в уравнении Аррениуса ( $\lg k_0$ ), пропорциональный коэффициенту диффузии, для адамантансодержащего полииimida значительно больше. Отсюда можно сделать вывод о том, что кинетическая гибкость полимерной цепи полииimida I выше, чем у полииimida II. Это также подтверждается и данными термомеханического анализа. Так, для жесткоцепного полимера II наблюдается вырождение высокоэластической об-

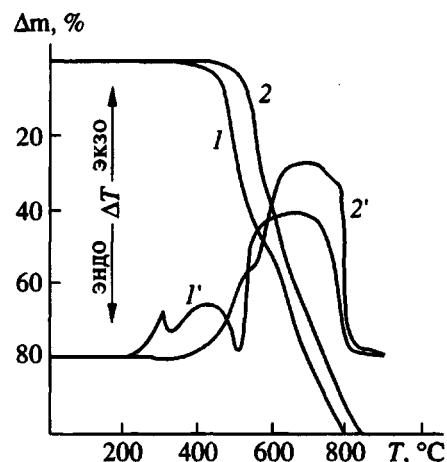


Рис. 5. Кривые динамического ТГА на воздухе (1, 2) и ДТА (1', 2') для полииimidов I (1, 1') и II (2, 2'). Скорость подъема температуры 5 град/мин.

ласти, а температура размягчения составляет 385°C. В случае адамантансодержащего полииimida на термомеханической кривой фиксируется как температура стеклования (240°C), так и температура текучести (275°C).

Таким образом показано, что наличие в структуре полииimida I фрагментов адамантансодержащего диамина АФАЭА обусловливает некоторое снижение его термостойкости, а наличие объемного адамантенового фрагмента и шарнирных метиленовых группировок обеспечивает существование области высокоэластичности.

#### Кинетические параметры изотермической деструкции полииimidов I и II в аргоне

Полииimid	$T, K$	$k \times 10^{-5}, \text{с}^{-1/2}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg k_0$
I	788	49.20	347	10.0
	773	32.20		
	753	13.00		
	738	7.63		
	723	3.65		
	788	12.00		
II	773	10.50	181	3.9
	753	7.28		
	738	5.27		
	723	3.42		

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Бюллер К.-У. Термо- и термостойкие полимеры / Под ред. Выгодского Я.С. М.: Химия, 1984.
3. Остахин В.В., Треззов В.В., Суханова И.В. Электроизоляционные лаки, пленки и волокна. М.: Химия, 1986.
4. Орлинсон Б.С. Дис.... канд. хим. наук. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1981.
5. Новаков И.А. Дис.... д-ра хим. наук (в форме научного доклада). Уфа: Ин-т химии УрО БНЦ АН СССР, 1990.
6. Новаков И.А., Орлинсон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1209.
7. Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Павлова С.А., Бойко Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 2267.
8. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.
9. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
10. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Симакова Т.Ю. // Сб. науч. тр. Волгоградского гос. техн. ун-та "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". 1994. С. 30.
11. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
12. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
13. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
14. Lih M.S., Bulkin B.I., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 2773.
15. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981.
16. Lee L.-H. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 6. P. 2859.

**Molecular, Hydrodynamic, and Thermal Properties of Polyimide Based  
on 3,4,3',4'-Tetracarboxydiphenyl Oxide Dianhydride  
and 1-(4'-Aminophenyl)-3-Aminoethyladamantane**

**I. A. Novakov\*, B. S. Orlinson\*, R. V. Brunilin\*, N. N. Sigaeva\*\*, V. A. Kraikin\*\*,  
V. P. Volodina\*\*, and Yu. B. Monakov\*\***

\* Volgograd State Technical University,  
pr. Lenina 28, Volgograd, 400066 Russia

\*\* Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

**Abstract**—Molecular, hydrodynamic, and thermal characteristics of polyimide based on 3,4,3',4'-tetracarboxydiphenyl oxide and 1-(4'-aminophenyl)-3-aminoethyladamantane are studied. The constants in the Mark-Kuhn-Houwink relations between the molecular mass of a polymer and its intrinsic viscosity and sedimentation constant are obtained. It is shown that the polymer under study is flexible, has a Kuhn segment length of 46 Å, and contains no long-chain branches. The presence of a bulky adamantylene fragment and hinged methylene moieties provides the existence of a rubberlike elasticity region (from 240 to 275°C). The kinetic parameters of thermal degradation of the polymer are obtained by dynamic thermogravimetric analysis in air and under an inert atmosphere.