

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОНИМИДОВ

© 1997 г. М. Я. Гойхман, И. В. Гофман, Л. Ю. Тихонова, М. В. Михайлова,
В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус

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

Поступила в редакцию 17.07.95 г.
Принята в печать 09.10.95 г.

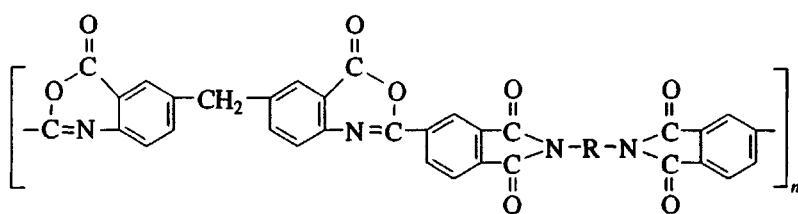
Реакцией дихлорангидридов имидсодержащих дикарбоновых кислот различного химического строения с метилен-бис-антраниловая кислотой синтезированы полиамидокислоты, содержащие в элементарных звеньях имидные циклы. Методом термической циклизации последних получены полибензоксазинонимиды – термостойкие гетероциклические полимеры, содержащие в цепях наряду с ароматическими имидными и оксазиноновыми циклами. Изучены стабильность растворов полиамидокислот, особенности их термической циклизации в пленках, физические свойства пленок полиамидокислот и полученных из них полибензоксазинонимидов, характеристики термостойкости последних.

Пленки ароматических ПИ обладают высокой термостойкостью, прочностью, повышенной радиационной и термической устойчивостью [1], однако применяемые для производства изделий из ПИ форполимеры – ПАК гидролитически нестабильны и, как следствие, их ММ быстро падает при хранении [2].

Другой класс термостойких полимеров – полибенз-3,1-оксазиноны-4 характеризуются более низкими по сравнению с ПИ показателями термостойкости и механическими характеристиками пленок, но гидролитическая стабильность их фор-

полимеров существенно выше [3]. Представлялось интересным синтезировать полимеры, которые позволяли бы получать пленки, совмещающие в себе ценные качества обоих классов полимеров – ПИ и полибензоксазинонов. С этой целью нами были получены гидролитически устойчивые форполимеры полибензоксазинонов – ПАК, содержащие имидные циклы в полимерной цепи [3].

При циклизации таких ПАК термическим или химическим методом образуются полибензоксазинонимиды (ПБОИ)



Цель настоящей работы – синтез имидсодержащих ПАК из метилен-бис-антраниловой кислоты (МБАК) и дихлорангидридов имидсодержащих дикарбоновых кислот, циклизация полученных форполимеров и изучение свойств синтезированных ПАК и ПБОИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка мономеров и растворителей

Тримеллитовый ангидрид очищали возгонкой в вакууме при 155°C, давлении 10⁻³ мм рт. ст., T_{пл} = 167°C. Ароматические диамины очищали

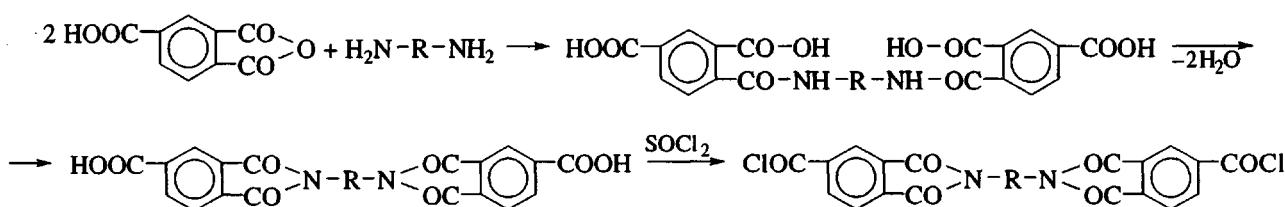
перегонкой в вакууме. Хлористый тионил очищали простой перегонкой, отбирая фракцию при 75.5°C. МБАК сушили в вакууме 8 ч при 50°C, T_{пл} = 239–240°C. Уксусный ангидрид (УА) очищали перегонкой, T_{кип} = 140°C. Пиридин осушали над гранулированным едким кали, очищали перегонкой, T_{кип} = 115°C. Бензол сушили кипячением над гидридом кальция, очищали перегонкой, T_{кип} = 80°C. Трифтормуксусный ангидрид очищали перегонкой, T_{кип} = 39.5–40°C. N-Метилпирролидон – продукт фирмы “Fluka” применяли без дополнительной очистки. N,N-ДМФА предварительно сушили над гидридом кальция, перегоняли под вакуумом.

Синтез дихлорангидридов бис-тримеллитимида дикарбоновых кислот

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 0.1 моля ароматического диамина и 150 мл ДМФА. После охлаждения до 0°C добавляли 0.2 моля тримеллитового ангидрида, растворенного в 50 мл ДМФА. Следили, чтобы во время введения ангидрида температура в реакционной массе не поднималась выше 10°C. Реакционную смесь перемешивали 6 ч, после чего в колбу добавляли 24 мл уксусного ангидрида и 6 мл пиридина и прогревали при 150°C в течение 5 ч, затем охлаждали до

комнатной температуры. Выпавший осадок бис-тримеллитимида отфильтровывали, промывали ДМФА, ацетоном, сушили под лампой, затем в вакууме при 180°C в течение 6 ч.

В одногорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 0.01 моля бис-тримеллитимида и десятикратный избыток хлористого тионила, добавляли несколько капель ДМФА, нагревали 7 ч, охлаждали, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали толуолом, сушили в вакууме при 80°C в течение 6 ч. Образование дихлорангидридов протекает по следующей схеме:

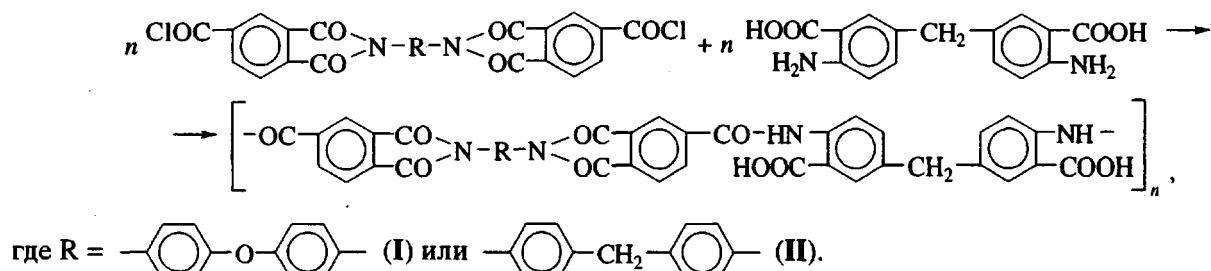


Строение синтезированных дихлорангидридов было подтверждено с помощью элементного анализа. Дихлорангидриды не плавятся до 320°C.

Синтез полiamидокислот

В колбу, снабженную мешалкой, помещали 0.01 моля МБАК и 20 мл N-метилпирролидона, перемешивали до полного растворения МБАК,

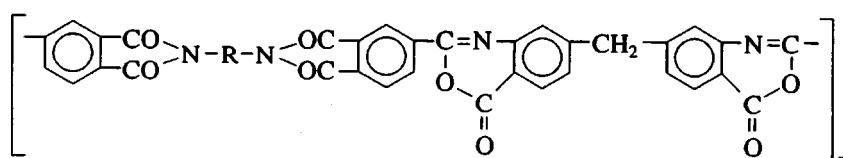
после чего охлаждали раствор до 0°C с помощью ледяной бани. В охлажденный раствор вводили 0.01 моля дихлорангидрида. Сuspензию перемешивали при 0°C в течение 15 мин, после чего добавляли 0.3 мл окиси пропилена, прекращали охлаждение и перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Схема образования имидсодержащих ПАК представлена ниже.



Из полученных описанным способом растворов ПАК с помощью шаблона на стеклянных подложках отливали пленки толщиной 250–350 мкм, которые подвергали вакуумной сушке при температурах до 100°C до постоянной массы.

Пленки ПАК были достаточно прочны и эластичны.

При ступенчатом нагревании в вакууме до 280–300°C происходила циклизация с образованием соответствующих ПБОИ



Механические испытания пленок ПБОИ толщиной 30–40 мкм проводили в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS-10 (фирма "UTS Testsysteme"). В процессе испытаний определяли модуль упругости E , прочность σ_p , разрывную деформацию ε_p и предел пластичности σ_n .

Температуру переходов находили термомеханическим методом с помощью прибора УМИВ-3 [4] при нагрузках на образец $\sigma \leq 0.01\sigma_p$. Денситометрические измерения проводили флотационным методом на лабораторной установке. Приведенную вязкость ПАК определяли вискозиметрическим методом с помощью вискозиметра Убелоде.

Термогравиметрические испытания осуществляли на лабораторной установке в процессе нагревания образца (пленки) в самогенерируемой атмосфере со скоростью 5 град/мин. По результатам испытаний определяли показатели термостойкости пленок ПБОИ: τ_1 , τ_5 и τ_{10} – температуру, по достижении которой масса образца падает на 1, 5 и 10% соответственно.

Морфологию пленок ПБОИ изучали методом РСА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [1, 5], свойства термостойких полигетероариленов, получаемых методом двустадийного синтеза, существенно зависят как от свойств получаемого на первой стадии форполимера, так и от условий циклизации. В связи с этим нами были изучены как свойства полученных в ходе работы ПАК, так и изменения свойств последних, наблюдаемые в процессе циклизации.

Физико-механические свойства синтезированных ПАК представлены в табл. 1. Видно, что полученные форполимеры по механическим свойствам практически не отличаются от хорошо изученных ПАК, применяемых для получения гибкоцепных ПИ [1].

Вместе с тем элементарные звенья ПАК двух указанных типов – циклизующиеся с образованием оксазиноновых и имидных циклов (ПАК-ПБОИ и ПАК-ПИ соответственно), различаются по стро-

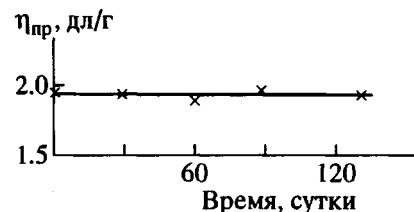
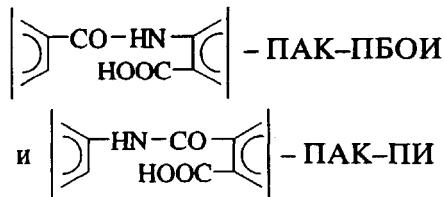


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости раствора ПАК-І от длительности его хранения при комнатной температуре.

ению амидокислотных групп и могут рассматриваться как изомеры:



Различию в химическом строении амидокислотных группировок отвечает существенно различная склонность ПАК-ПБОИ и ПАК-ПИ к деструкции в процессе хранения после синтеза: в отличие от ПАК-ПИ ПАК-ПБОИ не должны деструктировать в процессе хранения. Предполагают [6], что гидролитическое разложение ПАК-ПИ (катализитический процесс, в котором α -карбоксильная группа выступает как бифункциональный катализатор) атакует карбонильный атом амидной группы и предоставляет протон для образования аминогруппы и циклической ангидридной группы, которая затем с высокой скоростью гидролизуется в дикислоту. В ПАК-ПБОИ из-за особенностей их химического строения такие реакции маловероятны.

Это различие может иметь важное практическое значение, поскольку именно нестабильность растворов ПАК, приводящая к изменению свойств последних в процессе хранения, существенно затрудняет применение ПИ в таких отраслях техники, как, например, микроэлектроника.

Поэтому в рамках данной работы экспериментальному изучению стабильности ПАК-ПБОИ было удалено особое внимание. На рис. 1 пред-

Таблица 1. Свойства пленок полибензоказинонимидов и соответствующих полиамидокислот

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ГPa}$	$\sigma_n, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	K^*
ПАК-І	185	3.16	96	130	89	1.3649	0.683
ПБОИ-І	271	3.32	162	160	18	1.4011	0.701
ПАК-ІІ	187	2.97	96	125	105	1.3433	0.682
ПБОИ-ІІ	280	3.11	135	133	11	1.3573	0.696

* Коэффициент плотности молекулярной упаковки.

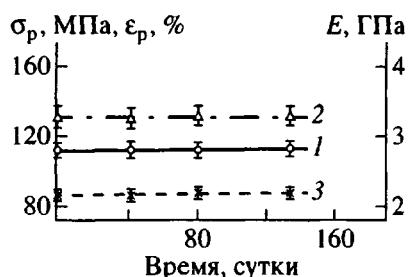


Рис. 2. Значения модуля упругости E (1), прочности σ_p (2) и разрывные деформации ϵ_p (3) пленок ПАК-ПБОИ, изготовленных из предварительно выдержаных разное время при комнатной температуре растворов.

ставлены данные по изменению приведенной вязкости ПАК-ПБОИ в процессе хранения раствора при комнатной температуре, а на рис. 2 – зависимость механических характеристик пленок ПАК-ПБОИ, отлитых из этого раствора, от продолжительности его хранения при комнатной температуре до отливки пленки. Видно, что даже четырехмесячное хранение раствора ПАК-ПБОИ при комнатной температуре не приводит к сколько-нибудь заметному падению величины η_{sp} полимера, а также не оказывается на деформационно-прочностных свойствах его пленок.

Термостимулируемые физические превращения ПАК-ПБОИ изучены термомеханическим методом. В процессе нагревания пленок ПАК наблюдается четко выраженный переход к состоянию с высокой податливостью при 185 и 187°C для ПАК-ПБОИ и ПАК-ПБОИ соответственно. Эти значения температуры перехода хорошо совпадают с расчетной величиной температуры стеклования T_c ПАК-ПБОИ, равной 193 и 196°C для ПАК-ПБОИ и ПАК-ПБОИ соответственно, определенной по методу инкрементов, исходя из химического строения элементарного звена [7].

Следует отметить, что приведенные выше значения T_c ПАК-ПБОИ наблюдаются лишь на образцах, прошедших специальную предварительную подготовку. Дело в том, что после отливки и сушки в стандартном режиме пленки ПАК-ПБОИ все еще содержат значительное количество растворителя – N-метилпирролидона. Последний ведет себя как пластификатор, что наглядно видно при сравнении механических свойств (модуля упругости E и предела пластичности σ_p), а также температур стеклования пленок ПАК-ПБОИ двух типов: исходной, приготовленной в стандартном

режиме, и подвергнутой дополнительной сушке в вакууме при 145°C в течение 36 ч (табл. 2), содержащая данные для ПАК-ПБОИ. Концентрация растворителя в пленках определена по данным ТГА.

Как видно из полученных данных, для реальных, не подвергавшихся длительной сушке, пленок ПАК-ПБОИ размягчение наблюдается уже при 157–160°C. Эти экспериментальные значения T_c хорошо соответствуют результатам расчета оценочной величины ожидаемой депрессии температуры стеклования при введении в ПАК N-метилпирролидона, проведенного по методу Журкова [8, 9]. Расчетная величина депрессии T_c составляет 28°C.

Возможность экспериментального определения T_c ПАК-ПБОИ связана с относительно высокой температурой начала процесса термической циклодегидратации этого полимера: по данным ИК-спектроскопии, конверсия амидокислотных групп в оксазиноновые циклы начинается при 190–195°C и заканчивается в области 280°C. Поэтому определение T_c ПАК-ПБОИ не представляет трудностей в отличие от ПАК-ПБОИ. У последних, как известно [1], в процессе снятия термомеханической кривой может начаться процесс циклизации, поэтому для корректного определения T_c этих объектов требуется применение специальной методики [10].

Полученные нами данные позволяют сделать весьма важное заключение: процесс циклизации ПАК-ПБОИ в стандартном ступенчатом температурно-временном режиме, по-видимому, протекает в условиях, когда температура циклизации все время превышает T_c циклизующегося циклического полимера, содержащего амидокислотные и бензоксазиноновые звенья. Действительно, циклизация ПАК-ПБОИ начинается при температурах, заметно превышающих T_c . Окончание процесса циклизации наблюдается при температуре примерно равной T_c ПБОИ. Измерение T_c полимера на разных стадиях циклизации подтверждает эту гипотезу. Так, после прогревания ПАК-ПБОИ до 230 и 260°C значения T_c полученных частично циклизованных полимеров составляли 218 и 252°C соответственно.

Изложенные факты свидетельствуют о том, что в механизмах циклизации ПАК-ПБОИ существуют определенные различия. Если при циклизации ПАК-ПБОИ для интенсивного образования циклов достаточно перевести циклизуемый полимер из стеклообразного в размягченное состояние (обеспечить определенную моле-

Таблица 2. Свойства пленок ПАК-ПБОИ, содержащих различные количества растворителя

Тип пленки	Концентрация растворителя, %	E , ГПА	σ_p , МПа	T_c , °C
Исходная (стандартный режим)	15.7	2.91	86	157
После дополнительной сушки	6.1	3.12	97	188

кулярную подвижность), то во втором случае этого условия недостаточно и необходимы более высокие температуры. Следовательно, процесс циклизации ПАК-ПБОИ лимитируется не молекулярной подвижностью, как для ПАК-ПИ, а химическим взаимодействием реагирующих групп [11].

Изменения свойств полимера в процессе термической конверсии ПАК-ПБОИ изучены путем механических испытаний (при комнатной температуре) пленок, полученных из образцов, соответствующих разным стадиям циклизации (от ПАК до полностью циклизованного полимера) ПБОИ. Изменение степени конверсии достигалось прогреванием пленок в ступенчатом температурно-временном режиме до различных конечных температур. Длительность выдержки пленки при каждой температуре составляла 30 мин. Результаты приведенной серии экспериментов представлены в табл. 3, из которой видно, что зависимости свойств пленок от температуры их прогревания имеют монотонный неэкстремальный характер. Такой вид зависимостей полностью отвечает представлениям о стабильности амидокислотных группировок ПАК-ПБОИ. В этом состоит существенное отличие процесса термической циклизации ПАК-ПБОИ по сравнению с циклизацией ПАК-ПИ, для которых процессы конверсии осложняются побочными реакциями распада и последующего ресинтеза амидокислотных группировок [1].

Отсутствие побочных процессов распада при термической конверсии – важная с практической точки зрения особенность образования ПБОИ. Благодаря ей исключается возможность нежелательного снижения ММ полимера в ходе его циклизации.

Переходя к свойствам конечного продукта циклизации – ПБОИ, отметим прежде всего, что из обеих синтезированных нами ПАК получены прочные и нехрупкие пленки ПБОИ (табл. 1). По величине E и прочностным характеристикам они близки к пленкам гибкоцепных ПИ. С другой стороны, для исследованных ПБОИ характерны относительно невысокие значения разрывной деформации. Как видно из табл. 1, они существенно ниже разрывных деформаций исходных пленок ПАК-ПБОИ.

Динамику изменения механических характеристик пленок по мере циклизации амидокислотных звеньев наглядно демонстрирует табл. 3. Видно, что в ходе термической циклизации наблюдается рост модуля упругости, предела пластичности и прочности пленок с одновременным падением разрывной деформации. Поэтому свойства конечного ПБОИ довольно заметно зависят от температуры окончания процесса нагревания в ходе циклизации (данные табл. 1 относятся к пленкам ПБОИ, полученным в стандартном режиме циклизации, применявшемся нами).

Таблица 3. Изменение механических свойств ПАК-І в результате ступенчатого прогревания*

Температура прогревания, °C	E , ГПа	σ_u , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
–	3.16 ± 0.13	100 ± 3	140 ± 5	88 ± 5
160	3.35 ± 0.11	122 ± 4	136 ± 5	73 ± 6
180	3.39 ± 0.09	133 ± 4	143 ± 2	69 ± 2
200	3.18 ± 0.12	136 ± 6	152 ± 7	70 ± 7
220	3.27 ± 0.12	146 ± 3	155 ± 3	60 ± 4
240	3.24 ± 0.15	155 ± 4	162 ± 4	55 ± 1
260	3.30 ± 0.18	161 ± 4	158 ± 5	31 ± 2
280	3.44 ± 0.19	162 ± 2	159 ± 3	27 ± 3
300	3.32 ± 0.12	163 ± 5	159 ± 4	17 ± 1
320	3.36 ± 0.13	166 ± 1	165 ± 2	15 ± 1
340	3.55 ± 0.15	–	164 ± 4	12 ± 1
360	3.62 ± 0.18	–	167 ± 2	11 ± 1

* Механические свойства пленок измерены при комнатной температуре.

Такой характер изменения механических свойств определяется, на наш взгляд, несколькими факторами. Во-первых, это удаление из пленок растворителя. По данным ТГА процесс удаления N-метилпирролидона продолжается до 300–320°C. Поскольку его пластифицирующее влияние на полимер известно, снижение концентрации МП в пленке должно приводить к наблюдаемым нами изменениям. Во-вторых, существенный вклад в формирование свойств ПБОИ вносит изменение надмолекулярной структуры полимера при переходе от ПАК к ПБОИ. По предварительным данным рентгеноструктурных исследований пленки ПАК практически аморфны, в то время как для ПБОИ характерна заметная гетерогенность структуры – присутствие областей повышенной степени упорядоченности, диспергированных в неупорядоченной матрице. Это неизбежно приводит к образованию локальных внутренних напряжений, что вызывает заметное падение величины ϵ_p .

Как видно из табл. 3, разрывная деформация начинает быстро падать после прогревания пленок до 260°C и выше. Именно в этой области (табл. 1) наблюдается процесс размягчения ПБОИ с резким ростом сегментальной подвижности, что как раз создает условия для реализации структурных перестроек.

Наконец, в формирование свойств пленок, прогретых до температур выше 320°C, все более существенный вклад вносят процессы термодеструкции полимера.

Имеющиеся в нашем распоряжении первые результаты рентгеноструктурных исследований полностью согласуются с данными денситометрических измерений на пленках ПАК-ПБОИ и ПБОИ (табл. 1). Коэффициенты плотности молекуляр-

Таблица 4. Показатели термостойкости полибензо-казинонимидов

Полимер	τ_1 , °C	τ_5 , °C	τ_{10} , °C
ПБОИ-I	398	455	492
ПБОИ-II	402	470	506

ной упаковки K , вычисленные на базе экспериментально полученных значений плотностей по методу Китайгородского [12], показывают, что ПАК-ПБОИ имеют плотность упаковки, характерную для полностью аморфных материалов ($K_a = 0.683 \pm 0.002$), а значения K ПБОИ находятся примерно посередине между предельными уровнями, характерными для аморфных и полностью кристаллических материалов.

Завершая анализ данных по морфологии пленок ПБОИ, отметим, что в указанных материалах степень плоскостной ориентации макроцепей, по-видимому, не достигает высоких значений. Об этом свидетельствуют относительно высокие линейные коэффициенты термического расширения: 3.39×10^{-5} и 3.73×10^{-5} град $^{-1}$ для ПБОИ-I и ПБОИ-II соответственно. Это связано как со строением самих полимеров, так и с применявшейся нами методикой термической циклизации ПАК.

Термостойкость изученных ПБОИ определялась как по результатам ТГА (табл. 4), так и по изменению механических характеристик пленок, подвергнутых термообработке (табл. 3).

Как видно из табл. 4, процессы термодеструкции ПБОИ идут при достаточно высоких температурах, сравнимых с температурами деструкции гибкоцепных ПИ [1]. Начало термодеструкции, как показывают кривые ТГА и механические свойства пленок, подвергнутых высокотемпера-

турной термообработке (табл. 3), приходится на интервал 340–360°C. Однако реальный температурный диапазон работоспособности пленок синтезированных ПБОИ ограничивается (как и для гибкоцепных ПИ) не процессами термодеструкции, а переходом через T_c , который реализуется при гораздо более низких температурах (табл. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Колегов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1689.
3. Жубанов Б.А., Архипова И.А., Шалибаева И.Д., Никитина А.И. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 37.
4. Бессонов М.И., Кузнецов Н.П., Смирнова В.Е. // Зав. лаб. 1975. Т. 41. № 1. С. 1402.
5. Бюллер К.У. Термо- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
6. Bender M.L., Chow Y.-L., Chloupek F. // J. Am. Chem. Soc. 1980. № 20. Р. 5380.
7. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
8. Журков С.Н., Лерман Р.И. // Докл. АН ССР. 1945. Т. 47. № 2. С. 109.
9. Журков С.Н. // Докл. АН ССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493.
10. Лайус Л.А., Бессонов М.И. Исследование термомеханических свойств полиамидокислот. Тр. XV науч. конф. “Синтез, структура и свойства полимеров”. Л.: Наука, 1970. С. 139.
11. Лайус Л.А., Бессонов М.И., Флоринский Ф.Е. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 12. № 9. С. 2006.
12. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН ССР, 1955.

Synthesis and Properties of Poly(benzoxazinoneimide)s

M. Ya. Goikhman, I. V. Gofman, L. Yu. Tikhonova,
M. V. Mikhailova, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius

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

Abstract—Poly(amic acid)s containing imide rings in the elementary units were synthesized by the reaction of dichloroanhydrides of imide-containing dicarboxylic acids of various chemical structure with methylenebis(antranilic acid). Thermal cyclization of the synthesized poly(amic acid)s yielded poly(benzoxazinone-imide)s—thermally stable heterocyclic polymers containing imide and oxazinone moieties along with aromatic rings. The stability of poly(amic acid)s in solutions and peculiarities of their thermal cyclization in the films were studied. Physical properties of the films of poly(amic acid)s and poly(benzoxazinoneimide)s prepared on their basis were investigated. Thermal stability of the prepared poly(benzoxazinoneimide)s was estimated.