

УДК 541.64:539.2:542.954

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ПОЛИАРИЛЕНСИЛОКСАНИМИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 1997 г. А. А. Мартыненков, А. Е. Трофимов, В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев,  
И. В. Гофман, В. М. Денисов, В. А. Гиндин, А. И. Кольцов

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

Поступила в редакцию 20.07.96 г.  
Принята в печать 05.08.96 г.

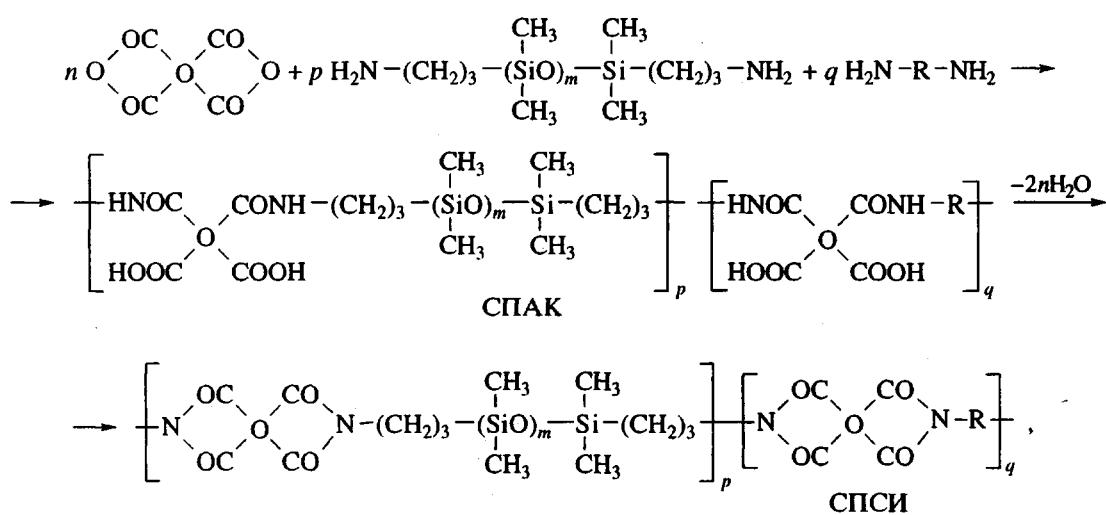
Осуществлен синтез арилendifметилсилоксановых сополиамидаокислот при совместном и раздельном введении силоксанодержащего и ароматического диаминов, а также путем смешения предварительно синтезированных силоксановых и ароматических олигомерных гомоамидаокислот с концевыми аминогруппами. Имидизацией сополиамидаокислот в растворе в N,N-диметилацетамиде получены соответствующие сополиимиды. Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследована микроструктура полученных сополимеров. Показано влияние способа синтеза на длину блоков образующегося сополисилоксанимида и на его механические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе уделяется повышенное внимание синтезу как гомополисилоксанимидов, так и полисилоксанимидных сополимеров, получаемых с использованием наряду с силоксанодержащими ароматическими диаминами [1–4].

При двухстадийном способе синтеза сополисилоксанимидов (**СПСИ**) на первой стадии поликон-

денсацией ароматического диангидрида с силоксанодержащим и ароматическим диаминами образуется сополиамидаокислота (**СПАК**), которая затем, на второй стадии, превращается в соответствующий сополиимид путем имидизации в растворе в амидном растворителе при повышенной температуре с отгонкой образующейся воды в виде азеотропа с толуолом



где R – двухвалентный ароматический радикал, Q – четырехвалентный ароматический радикал, m – число диметилсилоксановых звеньев; p и q – число силоксанодержащих и ароматических имидных звеньев соответственно; n = p + q.

В работе [5] оценено влияние способа синтеза полисилоксанимидов на их свойства. Было пока-

зано, что наилучшие результаты достигаются при добавлении силоксанодержащих диаминов к ароматическим диангидридам, а не наоборот. Однако в имеющихся публикациях не уделено достаточно внимания формированию микроструктуры СПСИ и ее зависимости от метода синтеза преполимера.

В настоящей работе исследовано влияние метода синтеза на микроструктуру, а именно, на длину блоков силоксансодержащего сополиимида и на его механические свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диангидриды 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты (БЗФ), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ), 4-аминодифениловый эфир (АДФЭ),  $\alpha,\omega$ -бис-( $\gamma$ -аминопропил)олигодиметилсилоксан с числом диметилсилоксановых звеньев  $m = 10$  (ДМС-10).

Исходный ДМС-10 синтезировали и анализировали по методике [6]. По данным титрования концевых аминогрупп молекулярная масса ДМС-10 составляла 870.

БЗФ, ДАДФЭ и АДФЭ очищали по методике [7].

СПАК синтезировали в атмосфере аргона в среде ТГФ. Имидизацию проводили в смеси DMAA с толуолом. Растворители предварительно осушали гидридом кальция и перегоняли на ректификационной колонке.

При совместном (метод А) и раздельно (метод Б) введении силоксансодержащего и ароматического диаминов, а также путем смешения предварительно синтезированных силоксановых и ароматических олигомерных гомоамидокислот с концевыми аминогруппами (метод В) получали растворы СПАК по следующим методикам.

**Метод А.** Раствор 0.100 г (0.5 ммоля) ДАДФЭ и 1.740 г (2.0 ммоля) ДМС-10 в 5 мл ТГФ прикапывали при перемешивании при комнатной температуре к раствору 0.805 г (2.5 ммоля) БЗФ в 3 мл ТГФ (БЗФ растворялся частично) в течение 1 ч.

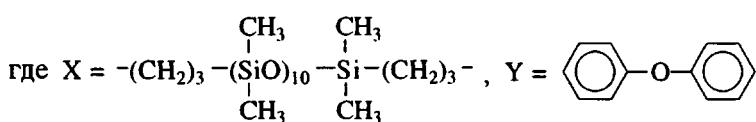
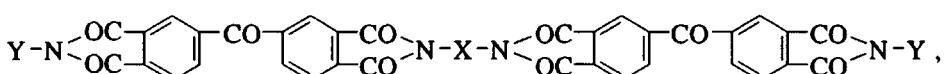
**Метод Б.** К раствору 0.805 г (2.5 ммоля) БЗФ в 3 мл ТГФ прикапывали при перемешивании в течение 0.5 ч раствор 1.740 г (2.0 ммоля) ДМС-10 в 4 мл ТГФ; выдерживали при перемешивании 0.5 ч, а затем медленно прибавляли 0.100 г (0.5 ммоля) ДАДФЭ в 1 мл ТГФ.

**Метод В.** Раздельно получали растворы олигоамидокислот на основе 0.638 г (1.98 ммоля) БЗФ и 1.740 г (2.0 ммоля) ДМС-10, а также 0.159 г (0.495 ммоля) БЗФ и 0.100 г (0.5 ммоля) ДАДФЭ соответственно. В обоих случаях использовали количество БЗФ с 1%-ным (моли) недостатком от стехиометрически необходимого. Растворы перемешивали 1 ч, а затем объединяли и вводили недостающую часть диангидрида.

Для завершения реакции после введения диаминов (методы А, Б) или смешивания растворов олигоамидокислот (метод В) раствор полимера выдерживали при перемешивании 2 ч.

Имидизацию полученных СПАК проводили по методике [5].

Для идентификации сигналов в ЯМР-спектрах специально синтезировали соединение, моделирующее структуру гетеродиаиды, т.е. содержащее различающиеся радикалы при имидных атомах азота с обеих сторон БЗФ



Для этого раствор 0.370 г (2.0 ммоля) АДФЭ в 5 мл ТГФ прикапывали при перемешивании и комнатной температуре к раствору 0.644 г (2.0 ммоля) БЗФ в 3 мл ТГФ в течение 1 ч. Выдерживали при перемешивании 1 ч, а затем медленно прибавляли 0.870 г (1.0 ммоль) ДМС-10 в 2 мл ТГФ, перемешивали 2 ч и имидизовали по методике [5].

Найдено, % C 57.03; H 5.77; N 3.22; Si 15.50.

Для  $\text{C}_{84}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{21}\text{Si}_{10}$

вычислено, % C 56.57; H 5.72; N 3.14; Si 15.71.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрофотометре "Bruker AC-200" при комнатной температуре для 10%-ных растворов полисилоксанимидов в DMAA с добавкой (~10% по объему) толуола-d<sub>8</sub>.

для стабилизации поля. Хим. сдвиги отсчитывали от сигнала C=O растворителя (177 м. д.).

Образцы полисилоксанимидных пленок отливали на фторопластовой подложке и сушили в вакууме при 50°C. Для удаления остаточного растворителя пленки дополнительно прогревали 3 ч в токе аргона при 180°C.

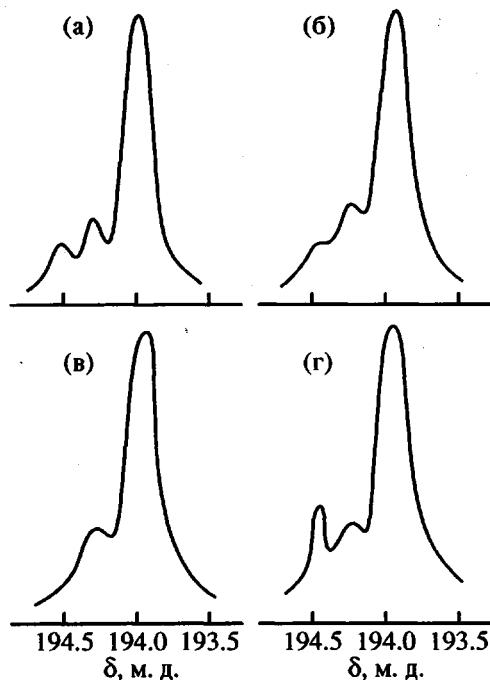
Механические свойства пленок СПСИ в режиме одноосного растяжения определяли на образцах в виде полос шириной 2 мм с длиной рабочей части 30 мм с помощью универсальной установки для механических испытаний UTS-10 (фирма "UTStestsysteme"). В ходе испытаний определяли модуль упругости  $E$ , предел вынужденной эластичности  $\sigma_b$ , прочность (в расчете на начальное сечение образца)  $\sigma_p$  и разрывную деформацию  $\epsilon_p$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Длину блоков в цепях растворимых сополимеров на основе диангидрида БЗФ и двух различающихся диаминов удается оценить по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  [6, 8]. Наиболее информативным является сигнал кетоуглеродного атома C=O в бензофеноновом фрагменте: на его положение в спектре оказывает влияние структура диаминных фрагментов с обеих сторон БЗФ. В спектре должны присутствовать три сигнала — гомодиад  $\text{R}^1\text{QR}^1$  и  $\text{R}^2\text{QR}^2$  и гетеродиады  $\text{R}^1\text{QR}^2$ , где  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  — силоксанодержащий и ароматический диаминный фрагмент соответственно. Из сравнения интенсивностей сигналов можно определить среднюю длину блоков:  $l_1 = (2P_{11} + P_{12})/P_{12}$ ;  $l_2 = (2P_{22} + P_{21})/P_{21}$  ( $P_{11}$  и  $P_{22}$  — доли гомодиад, а  $P_{12} = P_{21}$  — доля гетеродиад, расположенных блоками). На рис. 1а–1в показаны фрагменты спектров растворов СПСИ, полученных по соответствующим схемам синтеза А, Б и В. На рис. 1г приведен фрагмент спектра раствора СПСИ, полученного по методу В, в который добавлено модельное соединение. Сигналы с хим. сдвигами 194.0 и 194.3 м. д. относятся к атомам углерода в C=O-группе БЗФ в гомодиадах, а сигнал при 194.5 м. д. принадлежит C=O-группе БЗФ в гетеродиаде (это наглядно подтверждается спектром с добавленной моделью). Здесь интересно отметить, что пик гетеродиады (где заместители с обеих сторон разные) расположен в более низких полях, чем пики гомодиад (с одинаковыми заместителями), а не между этими пиками. Эта ситуация редкая, но не уникальная. Например, в сополимерах на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты сигналы углеродных атомов диангидридного фрагмента в гетеродиадах сополимера [9] или звеньях с *пара*- и *мета*-изомерным присоединением диаминов [10] также дают сигналы не между пиками симметричных структур, а в больших и меньших полях.

Результаты расчета средней длины блоков представлены в таблице. Значения  $l_1$  и  $l_2$  указывают на значительную степень блочности в образующихся сополимерах, а также свидетельствуют о возможности ее варьирования в условиях синтеза.

Механические свойства изученных СПСИ позволяют сделать ряд заключений о характере процессов деформирования и о строении этих материалов. Сравнение значений  $E$  и  $\sigma_b$  = СПСИ и гомополиимидов [11] дает основание утверждать, что определяющую роль в процессе деформирования полисилоксанимидов играют силоксанодержащие фрагменты цепей полимера. Близкие значения  $E$  и  $\sigma_b$  для СПСИ, полученных методами А, Б и В, подтверждают то, что во всех случаях мы имеем дело с материалами, содержащими силоксананимидные блоки достаточно большой протяженности.



Низкопольные фрагменты спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов СПСИ. а–в — СПСИ, полученные по методам А, Б и В соответственно; г — СПСИ, полученный по методу В, с добавленным модельным соединением.

Тот факт, что для полимера, синтезированного по методу В и содержащего наиболее длинные блоки, наблюдается заметное снижение деформируемости, свидетельствует, по нашему мнению, о процессах фазового разделения в материале. Вероятно, образование и плохая совместимость достаточно протяженных областей, содержащих фрагменты цепей с элементарными звеньями на основе ароматического диамина, наряду с областями, в которых цепи построены из силоксановых звеньев, приводят к появлению в полимере внутренних напряжений и вызывает снижение деформационной способности образца.

Полученные результаты позволяют утверждать, что для получения СПСИ с высокой деформируемостью следует вести синтез полимера в условиях, ограничивающих процесс образования протяженных блоков в полимерных цепях.

Средняя длина силоксановых ( $l_1$ ) и ароматических ( $l_2$ ) блоков и механические свойства синтезированных СПСИ

Метод получения СПСИ	Число звеньев		$E$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
	$l_1$	$l_2$				
А	16	4	165	7.4	7.7	150
Б	50	14	138	6.7	6.9	165
В	>80	>20	160	7.0	7.2	40

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson B.C., Yilgor J., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1984. V. 25. P. 54.
2. Arnold C.A., Summers J.D., McGrath J.E. // Polym. Eng. and Sci. 1989. V. 29. № 20. P. 1413.
3. Arnold C.A., Summers J.D., Chen Y.P., Bott R.H., Chen D., McGrath J.E. // Polymer. 1989. V. 30. № 6. P. 986.
4. Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Павлова С.-С.А., Виноградова С.В., Травкин А.Е., Копылов В.М., Школьник М.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2372.
5. Summers J.D., Arnold C.A., Bott R.H., Taylor L.T., Word T.C., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 2. P. 403.
6. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
7. Светличный В.М., Антонов Н.Г., Черница Б.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Кудрявцев В.В., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2412.
8. Denisov V.M. The Latest NMR Research in Organic and Polymer Chemistry in Russia. Norell Press, 1995. P. 156.
9. Выгодский Я.С., Виноградова С.В., Нагиев З.М., Коршак В.В., Урман Я.Г., Райнши Г., Рафлер Г. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 2. S. 131.
10. Денисов В.М., Светличный В.М., Гиндин В.А., Зубков В.А., Кольцов А.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1498.
11. Бессонов М.Н., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус А.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 328.

## Effect of the Method of Synthesis on the Structure of Copoly(arylenesiloxaneimide)s

A. A. Martynenkov, A. E. Trofimov, V. M. Svetlichnyi, V. V. Kudryavtsev,  
I. V. Gofman, V. M. Denisov, V. A. Gindin, and A. I. Kol'tsov

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

**Abstract**—Arylenedimethylsiloxane copoly(amic acid)s were synthesized by simultaneous or sequential addition of siloxane-containing and aromatic diamines and also by mixing preliminary synthesized siloxane and aromatic oligomeric homo(amic acid)s bearing terminal amino groups. Corresponding copolyimides were prepared by imidization of copoly(amic acid)s in *N,N*-dimethylacetamide. The microstructure of the resulting copolymers was studied by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. It is shown that the method of synthesis affects the block length of the forming copoly(siloxaneimide) and its mechanical properties.