

УДК 541.64.542.954.546.264

## СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

© 2001 г. Э. Е. Саид-Галиев, Я. С. Выгодский, Л. Н. Никитин,  
Р. А. Винокур, М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 25.01.2001 г.  
Принята в печать 28.02.2001 г.

Реакцией поликлоконденсации диангидрида 6F, диамина 6F и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена в сверхкритической двуокиси углерода (32.5 МПа, 180°C) получены полииимиды с количественным выходом, логарифмической вязкостью до 0.43 дL/г,  $M_w = 12.4 \times 10^3$ ,  $M_n = 7 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.6$ . Высказано предположение, что сверхкритическая двуокись углерода в присутствии следов воды играет роль катализатора в реакции образования полииимидов.

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез полимеров в сверхкритических растворителях – активно развивающееся направление экологически чистой “зеленой химии” [1].

К настоящему времени многие виды радикальной полимеризации в сверхкритических растворителях достаточно хорошо изучены. Свойства образующихся полимеров исследованы менее подробно. Существенным представляется то, что CO<sub>2</sub> в отсутствие катализатора является в большинстве случаев абсолютно инертным растворителем, и во многих процессах фреоны и другие вредные галогенуглеводородные растворители могут быть с успехом заменены на экологически приемлемые сверхкритические растворители.

В отличие от полимеризации, примеры использования сверхкритических растворителей в поликонденсации крайне немногочисленны [2].

В настоящей работе впервые осуществлен синтез ПИ в сверхкритической CO<sub>2</sub>. Известно, что эффективным катализатором образования ПИ из диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов являются карбоновые кислоты, в том числе уксусная и бензойная кислоты [3]. Поскольку CO<sub>2</sub> в присутствии следов воды проявляет свойства слабой кислоты, можно было ожидать, что сверхкритическая CO<sub>2</sub> в этой реакции

сыграет роль не только реакционной среды, но и катализатора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

Учитывая литературные данные, свидетельствующие об улучшении растворимости ряда ароматических гетероцепенных полимеров при замене в их макромолекулах атомов водорода на фтор [4], а также сведения о растворимости низкомолекулярных соединений и полимеров в сверхкритической CO<sub>2</sub>, в качестве целевого ПИ был выбран ПИ на основе диангидрида дифенил-2,2-гексафторпропан-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (диангидрид 6F,  $T_{пл} = 244\text{--}246°C$ ) и 4,4'-диамино-дифенил-2,2-гексафторпропана (диамин 6F,  $T_{пл} = 195\text{--}196°C$ ), которые перед использованием подвергали вакуумной сублимации. В ряде опытов в синтезе использовали смесь диамина 6F и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (АФ,  $T_{пл} = 236\text{--}7°C$ ), последний также подвергали вакуумной сублимации. Углекислый газ применяли двух марок: бытовой с чистотой более 99.0% и высокочистый (>99.997%).

#### Методика синтеза

Синтез полииимида проводили на стандартной установке для получения сверхкритических жидкостей в кювете (рис. 1). В кювету загружали реагенты: диангидрид 6F, диамин АФ и(или) диамин 6F в

E-mail: ernest@pmc.ineos.ac.ru (Саид-Галиев Эрнест Ефимович).

мольных соотношениях 1.0 : 0.8 : 0.2 (или 1 : 0 : 1). Кювету продували  $\text{CO}_2$ , герметизировали и нагревали до 180°C. С помощью плунжерного насоса фирмы "High Pressure Equipment" подавали сжатую жидкую двуокись углерода до давления 32.5 МПа и включали магнитную мешалку (был проведен также сравнительный эксперимент в аргоне при атмосферном давлении и остальных неизменных условиях). Время эксперимента выбирали от 3 до 6 ч. Температуру реакции устанавливали с учетом  $T_{\text{пп}}$  самого низкоплавкого мономера (диамина 6F). Опыты проводили в режимах как без протока  $\text{CO}_2$ , так и с протоком. Скорость протока составляла 15–20 см<sup>3</sup>/мин. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , давление  $\pm 0.1$  МПа.

После окончания реакции кювету охлаждали, останавливали мешалку и сбрасывали давление. Полимер сушили ночь на воздухе, а затем 1 ч в вакууме при 50°C. Перед измерением вязкости полимер переосаждали из раствора в ацетоне в воду и снова сушили в тех же условиях.

ИК-фурье спектральные измерения выполняли на спектрометре "Magna 750" фирмы "Nicolet". Анализ ММ методом ГПХ проводили при 20°C в растворе в ТГФ на приборе "Waters" с ультрафиолетовым детектором M 484, колонками с ультрастирогелем и программным обеспечением от фирмы "Maxima".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Успешность использования того или иного метода поликонденсации во многом определяется растворимостью в реакционной среде мономеров и образующихся полимеров. Не теряет своей актуальности данный вопрос и при поликонденсации в сверхкритической  $\text{CO}_2$ . Известно, что лишь некоторые классы полимеров, а именно, фторсодержащие (полифторалкилакрилаты, фторзамещенные простые полиэфиры и некоторые полиперфторолефины, их блок- и статистические copолимеры) и некоторые кремнийсодержащие полимеры (полидиметилсилоксаны) удовлетворительно растворимы в жидкой  $\text{CO}_2$  [1].

Проверка растворимости ряда мономеров, образующих хорошо растворимые в различных органических растворителях ПИ, показала, что в условиях эксперимента<sup>1</sup> только диамин 6F растворим в сверхкритической  $\text{CO}_2$ , тогда как диангидрид 6F в ней лишь слегка набухает. Следовательно,

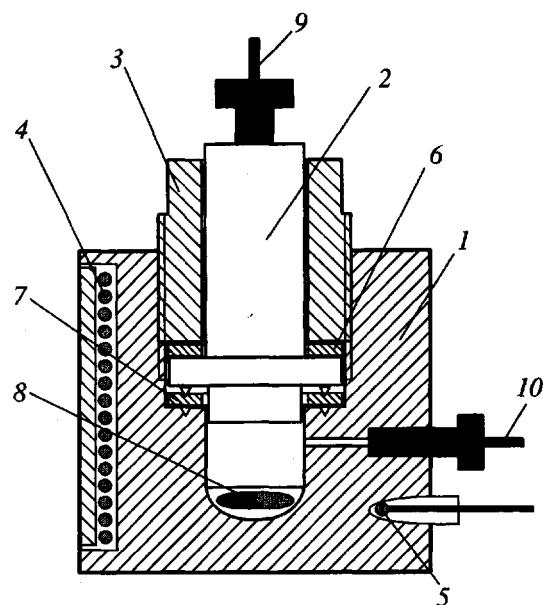


Рис. 1. Схема кюветы для химических реакций:  
1 – корпус из нержавеющей стали, 2 – крышка из нержавеющей стали, 3 – колпак из латуни, 4 – нагреватель, 5 – датчик температуры, 6 – медный уплотнитель, 7 – тefлоновый уплотнитель, 8 – магнитная мешалка, 9 – вход  $\text{CO}_2$ , 10 – выход  $\text{CO}_2$ .

можно предположить, что синтез полииimidов из указанных мономеров в сверхкритической  $\text{CO}_2$  будет протекать в гетерогенных условиях.

Образование полимерных имидных структур наблюдали при всех выбранных условиях эксперимента. Выходы полимера практически были количественными. Подобно полимерам, синтезированным известными способами [3], полученные в настоящей работе полииimidы хорошо растворяются в различных органических растворителях, в том числе ацетоне, хлороформе, ТГФ. Последующее прогревание полииimidов в условиях высокотемпературной полициклизации в растворе в *m*-крезоле приводит к повышению ММ полимеров. Интересно, что реакция диангидрида 6F и смеси указанных диаминов протекает в аналогичном температурно-временном режиме даже в аргоне при атмосферном давлении с образованием, однако, лишь очень низкомолекулярного полимера, содержащего большое количество концевых ангидридных групп (интенсивная полоса в ИК-спектре при 1860 см<sup>-1</sup>).

Методом ИК-спектроскопии было показано, что полимеры, синтезированные в проточном режиме, имеют четко выраженную имидную структуру (интенсивные пики при 718, 1380, 1727,

<sup>1</sup> Растворимость определяли визуально, наблюдая поведение образца, помещенного в стеклянном стаканчике в спектроскопическую кювету, наполненную сверхкритической  $\text{CO}_2$ .

1780 см<sup>-1</sup>). При невысоких значениях логарифмической вязкости полимеров, полученных как в проточном, так и в периодическом режимах, в их ИК-спектрах наблюдается слабый пик при 1860 см<sup>-1</sup>, отвечающий концевым ангидридным группам.

Молекулярные массы полиимидов, синтезированных в периодическом режиме невысоки ( $\eta_{\text{лог}}$  0.12–0.19 дL/g), при переходе к проточному режиму вязкость возрастает, достигая значения 0.43 дL/g. Следовательно, в проточном режиме, способствующем более полному удалению выделяющейся при поликлизации воды, создаются более благоприятные условия для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования высокомолекулярного полимера, что является еще одним свидетельством обратимости данного процесса [3].

Изучение влияния температуры и продолжительности реакции показало, что в периодическом режиме ММ не зависит от температуры поликлизации в интервале 130–180°C и не изменяется при увеличении продолжительности реакции с 3 до 6 ч. Напротив, при образовании ПИ в проточном режиме подобное увеличение времени реакции дает значительный рост логарифмической вязкости (в ~1.5 раза). Применение проточного режима с самого начала реакции нежелательно, поскольку некоторая часть мономеров может быть унесена потоком CO<sub>2</sub> и их стехиометрическое соотношение в реакционной смеси будет нарушено. Как отмечено в работе [2], при синтезе поликарбоната из 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и дифенилкарбо-

ната уже после одного – двух циклов конденсации олигомер из раствора в сверхкритической CO<sub>2</sub> выпадает в осадок. Поэтому во всех опытах с проточным режимом начальную их фазу (1.5 ч) проводили в отсутствие потока.

Интересно, что при поликонденсации в сверхкритической CO<sub>2</sub> высокой степени чистоты (>99.997% (H<sub>2</sub>O = 0.001%)) и прочих равных условиях синтеза получен ПИ с  $\eta_{\text{лог}}$  всего лишь 0.14 дL/g, что может указывать на каталитическое действие сверхкритической CO<sub>2</sub> в реакции образования полимера в присутствии небольших примесей воды. По данным ГПХ, ПИ с  $\eta_{\text{лог}} = 0.43$  дL/g имеет  $M_w = 12.4 \times 10^3$ ,  $M_n = 4.7 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.6$ . При мерно такой же уровень ММ был достигнут при синтезе в сверхкритической CO<sub>2</sub> поликарбоната ( $M_w = (4.5 \times 10^3) \times (2.7 \times 10^4)$ ,  $M_n = (2.2 \times 10^3) - (1.1 \times 10^4)$ ) и ПЭТФ ( $M = (3 \times 10^3) - (6.3 \times 10^3)$ ) [2], что, возможно, обусловлено гетерогенными условиями реакции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McHugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Butterworth-Heinemann: Stoneham, 1993.*
2. *Kendall J., Canelas D., Young J., DeSimone J. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 4. P. 543.*
3. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.*
4. *Polyimides. Fundamentals and Applications / Ed. by Ghosh M.K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 71.*

## Synthesis of Poly(imides) in Supercritical Carbon Dioxide

**E. E. Said-Galiev, Ya. S. Vygodskii, L. N. Nikitin, R. A. Vinokur, M. O. Gallyamov, and A. R. Khokhlov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—Poly(imides) with a quantitative yield were produced by the polycyclocondensation of dianhydride 6F, diamine 6F, and 9,9-bis(4'-aminophenyl)fluorene in supercritical carbon dioxide (32.5 MPa, 180°C). The synthesized polymers have an inherent viscosity up to 0.43 dL/g,  $M_w = 12.4 \times 10^3$ ,  $M_n = 7 \times 10^3$ , and  $M_w/M_n = 2.6$ . It is suggested that, in the presence of traces of water, supercritical carbon dioxide plays the role of a catalyst in the formation of poly(imides).