

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 3, с. 373–381

### СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

#### СИНТЕЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДОВ ПО РЕАКЦИИ ПЕРЕАЦИЛИРОВАНИЯ 1,4-бис-(АЦЕТАМИДО)АРИЛЕНОВ ДИАНГИДРИДАМИ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ<sup>1</sup>

© 2002 г. В. М. Светличный, Л. А. Мягкова, В. В. Нестеров,  
Н. Г. Бельникович, И. В. Гофман, Г. Н. Губанова, В. Е. Юдин, Т. А. Костерева,  
Ю. Н. Панов, А. И. Григорьев, Т. Е. Суханова, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 22.03.2001 г.  
Принята в печать 17.07.2001 г.

На основе результатов эксклюзионной жидкостной хроматографии на ранних стадиях поликонденсации, реологического исследования поведения расплавов в ходе реакции и данных ИК-спектроскопии детально рассмотрен поликонденсационный механизм синтеза полииimidов по реакции полипереацилирования диацетильных производных ароматических диамидов диангидридами тетракарбоновых кислот.

Среди известных методов синтеза ПИ обращает на себя внимание их получение из диангидридов и ацилированных ароматических диаминов [1–8]. Этот способ позволяет получать ПИ с высоким выходом путем прямой термической обработки как смеси диангидрида и ацилированного диамина [1–4], так и олигоамидокислот, содержащих концевые ацетильные группы [5, 6].

Интерес к указанному способу связан с возможностью использования его для синтеза термостойких ПИ-связующих и получения на их основе высокотеплостойких композиционных материалов [1–2, 4]. ПИ-связующие, получаемые из диангидридов и ацилированных ароматических диаминов, являются хрупкими, а композиционные материалы на их основе обладают невысоким уровнем трещиностойкости [7, 8].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-15-97297 и 01-03-32415).

E-mail: valentin@unitel.spb.ru (Светличный Валентин Михайлович).

Цель настоящей работы – получение по реакции переацилирования нехрупких пластичных ПИ-связующих для повышения вязкоупругих свойств композитов. Условия синтеза пластичных ПИ-связующих рассмотрены с позиций поликонденсационного процесса.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные диацетильные производные: бис-(4-ацетамидо)дифенилоксид (I) и 4,4'-бис-(4"-ацетамидофенокси)дифенилсульфон (II) получали аналогично [4].

Синтез ПИ осуществляли сплавлением эквимольных количеств мономеров: диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО), 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (ДФ), 3,3',4,4'-дифенилбензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ) или диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (Р) с диацетильными производными I или II и последующим прогреванием образующихся продуктов при 300–350°C. Кроме этого, синтезировали полизэфиримид (ПЭИ) на основе диангидрида Р и 4,4'-бис-(4"-ами-

нофенокси)дифенилсульфона стандартным двустадийным методом аналогично [9].

Формование полиимидных пленок (на основе диацетильных производных ароматических диаминов I и II и диангидридов ДФО, ДФ, БЗФ, Р) на стеклянную поверхность осуществляли либо при 270°C из расплава, полученного после сплавления эквимольных количеств мономеров, либо при комнатной температуре из раствора, который приготавливали растворением охлажденного расплава в ДМФА или в N-метил-2-пирролидоне (МП). Отлитые из раствора пленки подвергали сушке при 100°C в течение 8–10 ч для удаления растворителя. Приготовленные таким образом образцы подвергали дальнейшей термообработке либо при 300°C в течение 7–8 ч, либо при 350°C в течение 1–1.5 ч.

ЭЖХ растворимых образцов ПИ на основе диангидрида Р и диамина II (ПИ-Р), получаемых на начальной стадии поликонденсации, проводили на хроматографической колонке из нержавеющей стали. Длина колонки 250 мм, внутренний диаметр 8.0 мм, сорбент – гель G-511 (макропористый сополимер гидроксиэтилметакрилата и этилэндиметакрилата). Элюентом служил МП, скорость подачи 0.5–0.8 мл/мин. Детектор – дифференциальный рефрактометр, объем пробы 20 мкл, температура 25°C.

Реологические характеристики расплавов смесей, полученных после сплавления эквимольных количеств мономеров, в начале синтеза каждого ПИ и в ходе синтеза ПИ-Р определяли на реови-

скозиметре ПИРСП с рабочим узлом конус–плоскость (угол конуса 1°, диаметр пластин 40 мм).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Specord M-80". Использовали пленки ПЭИ, ПИ-Р и покрытия, сформированные на КВч из растворов в ТГФ диацетильного производного П и продуктов взаимодействия в расплаве диацетильного производного П с диангидридом Р.

Механические характеристики ПИ-пленок определены в режиме одноосного растяжения образцов на установке для механических испытаний UTS-10 (фирма "UTS Testsysteme", Германия). В ходе испытаний определяли модуль упругости  $E$ , разрывные прочность  $\sigma_p$  и деформацию  $\varepsilon_p$ .

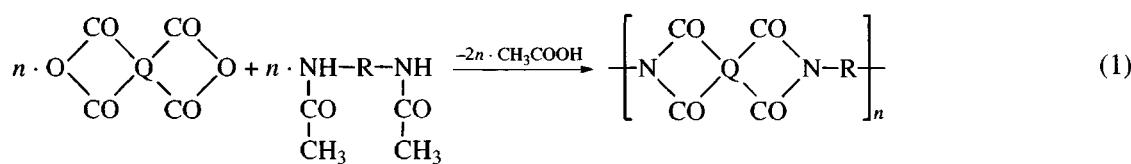
Калориметрические исследования пленочных образцов проводили на микрокалориметре ДСМ-2М в режиме сканирования со скоростью 10 град/мин.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-2. Использовали медное излучение  $CuK_{\alpha}$ , фильтрованное Ni. Образцами служили ПИ-пленки.

Динамический механический анализ полученных углепластиков проводили в диапазоне температур 20–400°C на крутильном маятнике, разработанном в ИВС РАН [10, 11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс взаимодействия ацилированных производных ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в расплаве



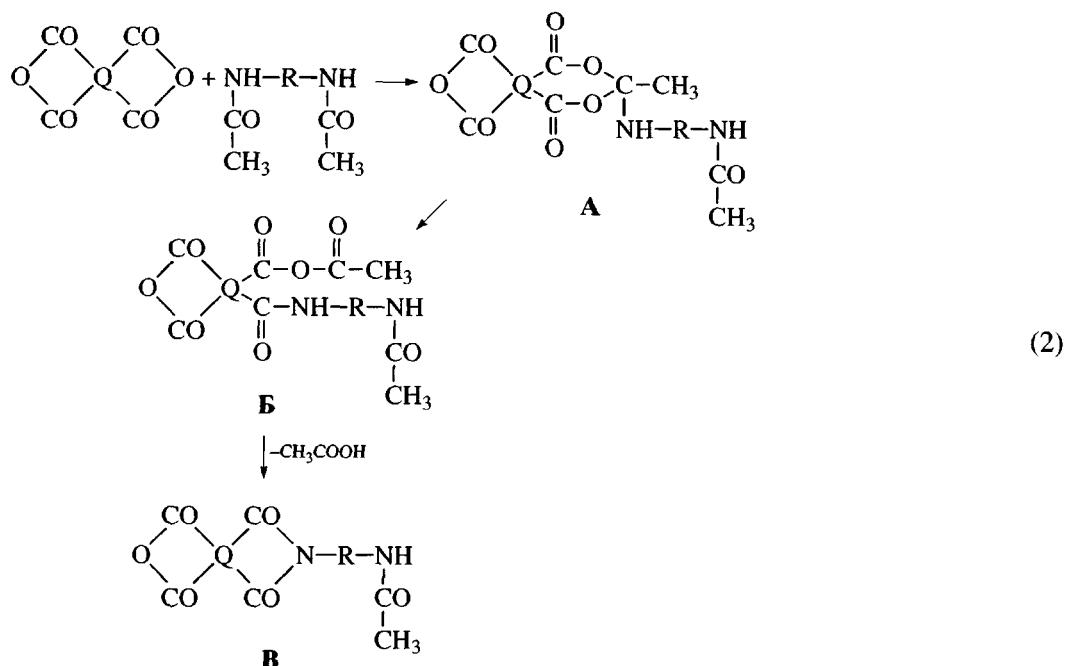
приводит к образованию полимера со структурой полиимида [1–3, 6].

Для изучения поликонденсационного механизма синтеза полиимидов по реакции полипереацилирования в расплаве был выбран синтез ПИ-Р на основе диангидрида Р и диацетильного производного II; этот ПИ, как мы предполагали, должен быть растворимым в амидных растворителях. Аналогичный по химическому строению полимер ПЭИ, получаемый из соответствующих диангидрида и диамина, растворим в ДМФА и МП. При этом ИК-спектры ПИ-Р, образующегося из диангидрида и диацетильного производного,

и ПЭИ, полученного из диангидрида и диамина, практически совпадают (рис. 1).

Согласно имеющимся представлениям о механизме и закономерностях поликонденсационного процесса [12], образование макромолекулы проходит через следующие стадии: начало роста, процесс роста и остановка роста цепи макромолекулы.

Начало роста макромолекулярной цепи в рассматриваемом случае представляет собой взаимодействие ангидридной и N-ациламинной групп с выделением уксусной кислоты и образованием соединения В



Как было доказано в работе [5], процесс взаимодействия ангидридной и N-ациламинной групп идет через стадию образования циклического интермедиата А и соединения Б – смешанного ангидрида, содержащего нециклическую ангидридную группу. Смешанные ангидриды крайне неустойчивы и распадаются в присутствии кислых катализаторов или при нагревании [13, 14].

Выделение уксусной кислоты из продукта Б в расплаве, вероятно, и приводит к образованию продукта В, содержащего в своей структуре ангидридную, имидную и N-ациламинную группы; с соединения В и начинается рост полимерной цепи.

В рассматриваемом процессе нуклеофильным агентом, атакующим электрофильный углеродный атом карбонильной группы диангидрида, является не азот аминогруппы, как в случае ацилирования аминов, а кислород карбонильной группы в диацетильном производном.

В ИК-спектре образцов ПИ-Р (рис. 2), полученных сплавлением диангидрида Р и диацетильного производного II с последующим выдерживанием расплава при 300°C в течение 20 мин, присутствуют полосы ангидридных групп в области 1850 см<sup>-1</sup> и имидные полосы в области 1720 и 1780 см<sup>-1</sup>. Также в спектре наблюдается поглощение в области 3000 см<sup>-1</sup> и слабая полоса 1690–1700 см<sup>-1</sup>. Полосы в области 3000 и 1690–1700 см<sup>-1</sup> наблюдаются и в спектре диацетильного производного II (рис. 2). Все это подтверждает возможность образования соединения В.

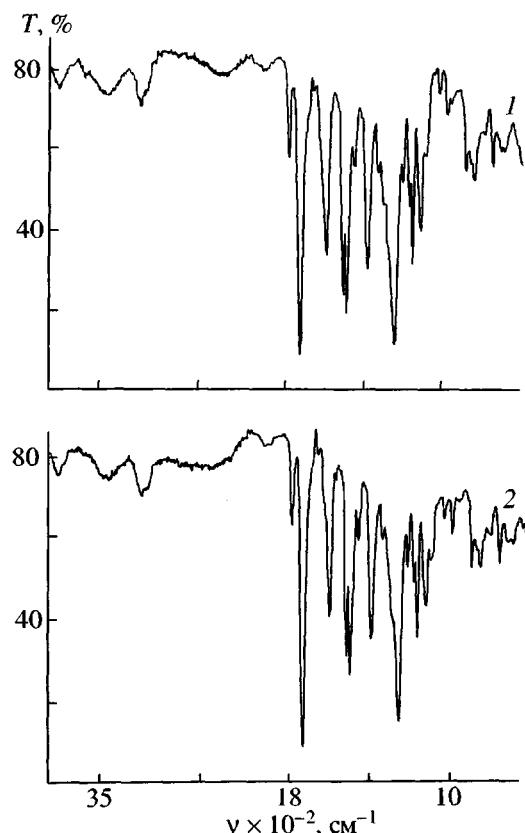


Рис. 1. ИК-спектры образцов пленок: 1 – ПЭИ, полученный по двустадийному методу из диангидрида Р и 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона и выдержаный 1 ч при 350°C; 2 – ПИ-Р полученный в расплаве из того же диангидрида и II через 1 ч при 350°C.

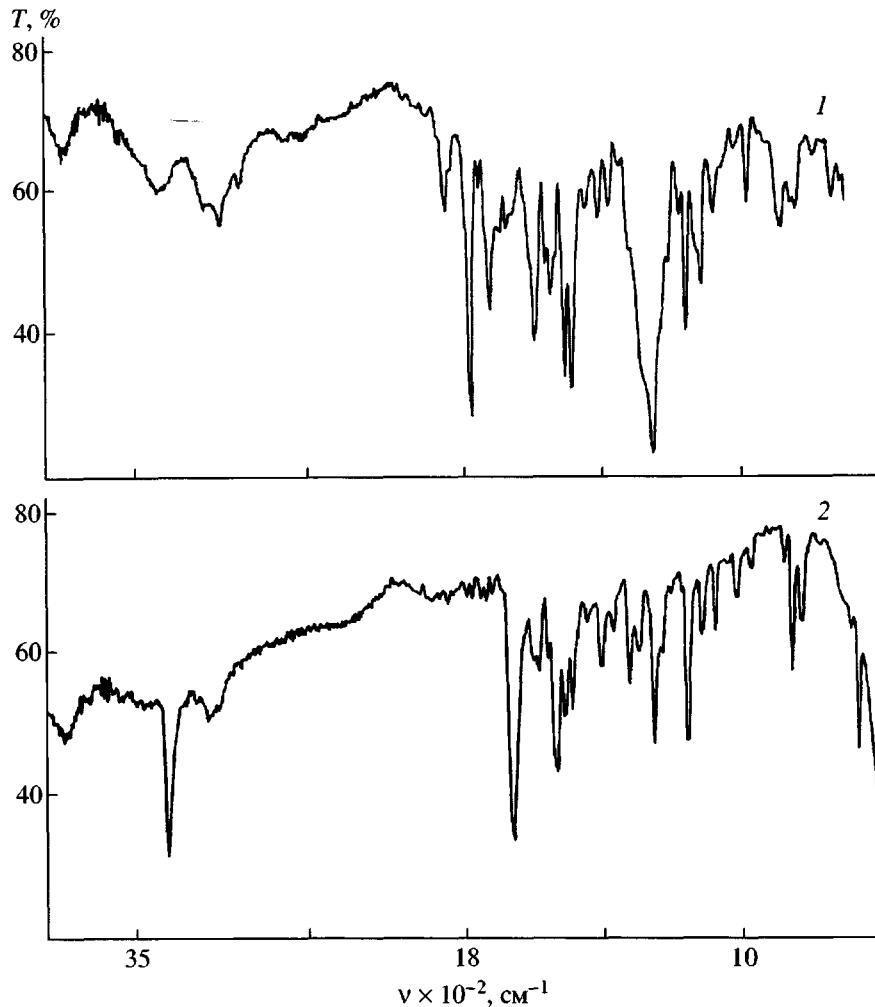


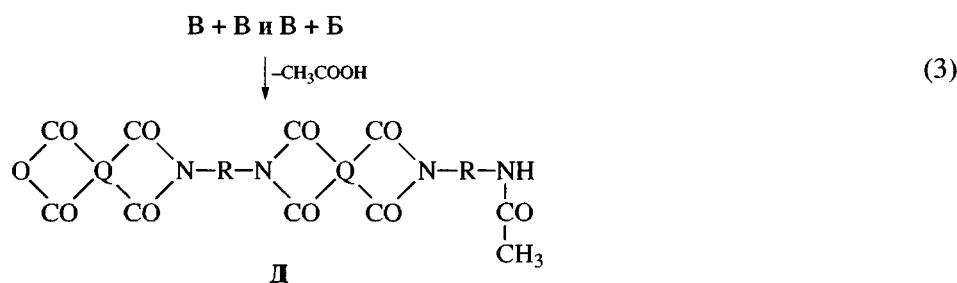
Рис. 2. ИК-спектры: 1 – продукт взаимодействия диангидрида Р и диацетильного производного II в расплаве при 300°C через 20 мин; 2 – спектр диацетильного производного II.

В пробах растворов ПИ-Р, полученных растворением в МП образцов расплава по ходу реакции при 300°C на участке до 215 мин, по данным ЭЖХ, наблюдается рост характеристической вязкости и средних молекулярных масс  $M_\eta$ ,  $M_w$ . Расчеты проводили с использованием ранее установленного соотношения [15]  $k' + a = 1.1 \pm 0.1$  ( $k'$  – константа Хаггинаса) и значений констант в уравнении  $[\eta] = KM^a$ :  $K = 2.2 \times 10^{-4}$  дл/г,  $a = 0.6$  для образцов 0–2 и  $a = 0.7$  для образцов 3–7 (табл. 1).

Следует отметить, что практическое совпадение характеристической вязкости  $[\eta]$ , измеренной и рассчитанной из хроматограмм (табл. 1), указывает на то, что продукты конденсации имеют линейную структуру. Бимодальный вид хроматограмм (рис. 3) свидетельствует о вкладе низкомолекулярного компонента в ММР и характеризует особенности синтеза, когда в процессе

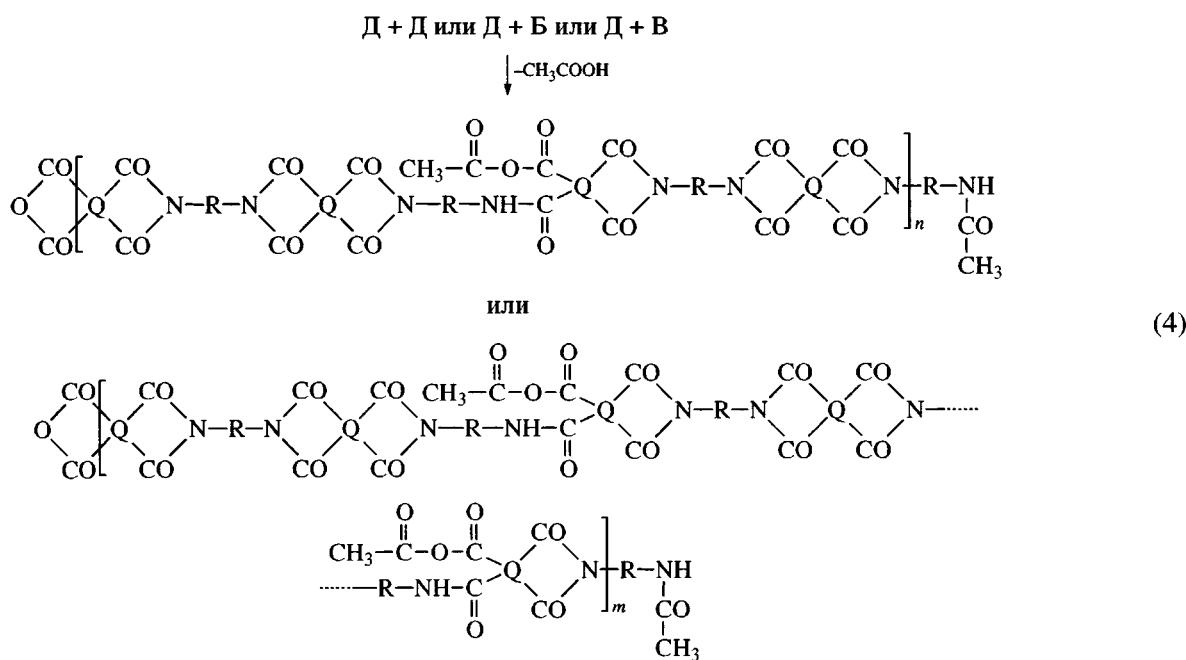
поликонденсации постоянно накапливаются (укрупняются) макромолекулы ПИ-Р из меньших фрагментов. Уменьшение относительной доли низкомолекулярного компонента в образующемся ПИ-Р наглядно отражено на рис. 4. Проведенное в предположении логарифмически нормальной функции ММР графическое разделение на хроматограмме пиков, соответствующих вкладу низкомолекулярного и высокомолекулярного компонентов, и рассчитанные соответствующие им средние ММ представлены в табл. 1.

Таким образом, рост цепи полимера можно представить как образование димеров Д и олигомеров в результате взаимодействия бифункциональных мономеров В, которые могут взаимодействовать как с себе подобными, так и с продуктом, содержащим нециклическую ангидридную группу Б



В результате взаимодействия димеров Д между собой или с Б и В и проходящей имидизацией с

выделением уксусной кислоты образуются олигомеры



**Таблица 1.** Результаты измерений характеристической вязкости и ЭЖХ растворов ПИ-Р на ранних стадиях поликонденсации в расплаве

Образец, №	Темпера- тура синтеза, °C	Время синтеза <i>t</i> , мин	Концентра- ция раство- ра, мг/мл	[η], дл/г	<i>M</i> <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	<i>M</i> <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	<i>M</i> <sub>w</sub> / <i>M</i> <sub>n</sub>	Рассчитанные из хроматограмм*				
								[η], дл/г	<i>a</i>	<i>M</i> <sub>p'</sub> × 10 <sup>-3</sup>	<i>M</i> <sub>p''</sub> × 10 <sup>-3</sup>	δ <i>M</i> <sub>p''</sub> , %
0	270	15	2.008	0.056	2.7	3.02	2.12	0.063	0.6	2.69	1.58	55
1	300	19	2.01	0.056	2.7	3.04	2.2	0.061	0.6	2.7	1.58	53
2	300	35	2.017	0.070	3.8	4.31	2.14	0.069	0.6	3.39	1.86	48
3	300	70	2.002	0.082	4.7	5.20	2.07	0.085	0.7	5.01	2.51	43
4	300	110	1.993	0.124	8.6	9.6	2.11	0.127	0.7	8.91	3.71	30
5	300	150	1.995	0.127	8.9	10.01	2.19	0.129	0.7	8.92	3.73	26
6	300	215	1.999	0.180	14.6	16.32	2.1	0.178	0.7	12.58	5.01	10
7**	300	150	1.986	0.275	26.7	29.8	2.08	0.281	0.7	25.12	10.0	—
	350	15										

\* *M*<sub>p'</sub> и *M*<sub>p''</sub> – молекулярная масса, отвечающая максимуму пика высокомолекулярного и низкомолекулярного компонентов соответственно на хроматограмме, δ*M*<sub>p''</sub> – относительная доля низкомолекулярного компонента в продукте поликонденсации.

\*\* Образец грели 150 мин при 300°C, затем еще 15 мин при 350°C.

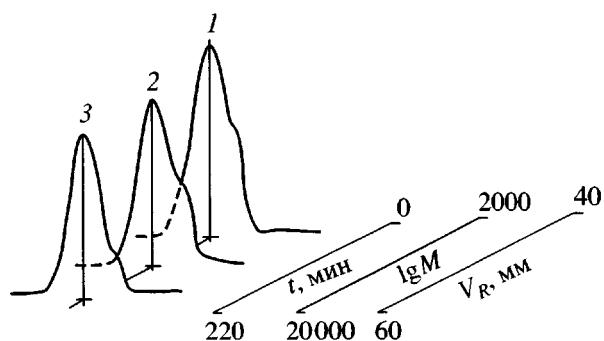


Рис. 3. Совмещенные гель-хроматограммы ПИ-Р, полученные для образцов при временах выдержки 20 (1), 70 (2) и 215 мин (3) при 300°C.  $V_R$  — удерживаемый объем, характеризующий положение максимума пика хроматограммы.

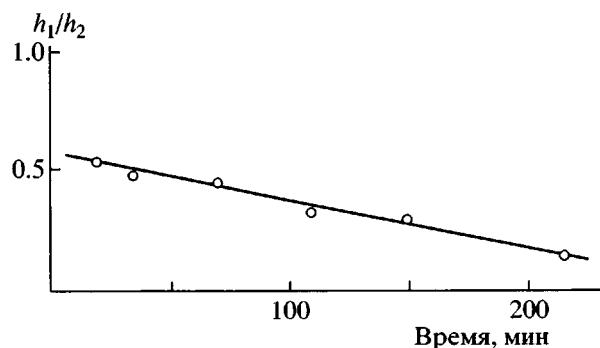


Рис. 4. Зависимость относительной доли низкомолекулярного компонента в образце ПИ-Р от времени реакции.  $h_1$  и  $h_2$  — высота пиков низкомолекулярного и высокомолекулярного компонентов соответственно.

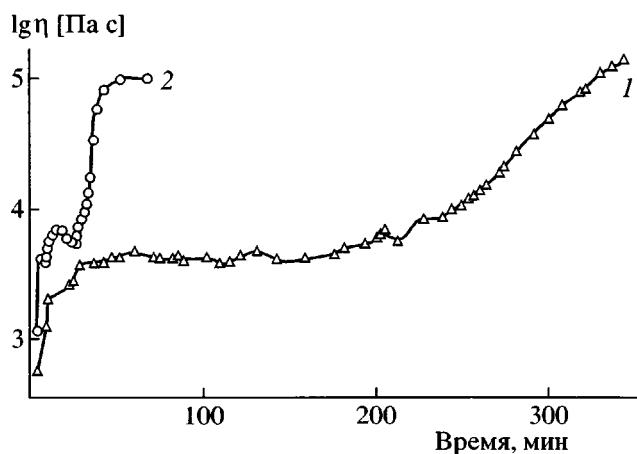


Рис. 5. Временная зависимость вязкости расплава  $\lg \eta$  в ходе синтеза ПИ-Р при 300 (1) и 350°C (2).

По-видимому, этому довольно продолжительному периоду (стадия образования олигомеров) соответствует медленный рост вязкости расплава (рис. 5). К концу рассматриваемого периода ~200 мин в ИК-спектре практически не удается обнаружить ангидридные группы, вероятно, из-за их малой концентрации. Однако олигомеры, имея ангидридную и N-ациламинную группы, могут реагировать между собой, образуя полимерную цепочку.

С дальнейшим повышением молекулярной массы увеличивается вязкость расплава системы. На рис. 5 видно, что рост вязкости в исследуемой системе ПИ-Р начинается после 200 мин выдержки при 300°C. К этому времени исследуемый образец, по данным ЭЖХ, набирает ММ порядка  $(13-16) \times 10^3$  (табл. 1). Однако этого уровня ММ

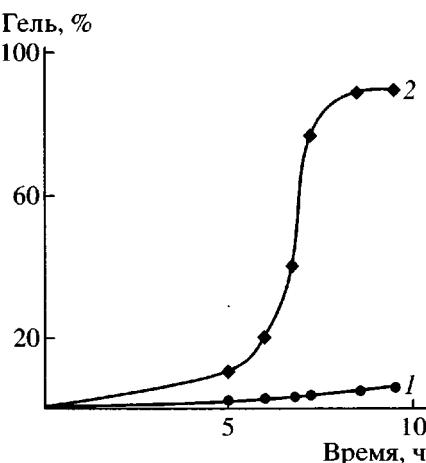


Рис. 6. Зависимость содержания геля в ПЭИ (1) и ПИ-Р (2) от времени термообработки при 300°C.

еще недостаточно для получения пленочного образца.

Дальнейшее прогревание образца при 300°C приводит к возрастанию вязкости системы, что, вероятно, связано с проходящими процессами диконденсации по концевым группам. При этом образование пленочных и практически нерастворимых образцов ПИ-Р наблюдалось после проведения реакции при 300°C в течение 5–7 ч. В случае проведения синтеза ПИ-Р при 350°C образование нерастворимых пленочных образцов происходит через 50–70 мин.

Проведенное исследование растворимости ПИ-Р в ходе синтеза при 350°C показало образование и увеличение в ходе реакции доли нерастворимой части в продукте поликонденсации (рис. 6).

**Таблица 2.** Свойства пленок ПИ, полученных на основе диангидридов ДФО, Р, ДФ, БЗФ и диацетильных производных диаминов I и II

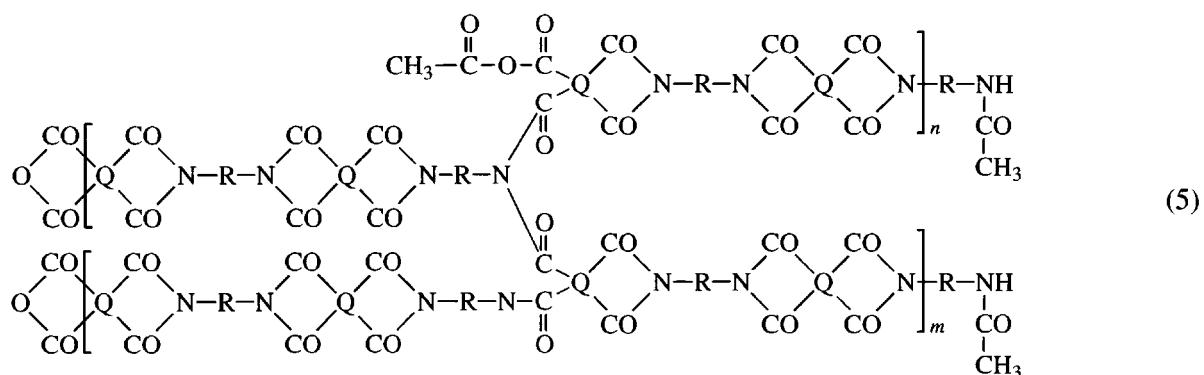
ПИ на основе	E, ГПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$T_c$ , °C
P + I	2.40	126	9	216
P + II	2.31	117–120	10–12	236
ДФО + I	2.48	152	35	297
ДФ + I	2.65	140	9	315
БЗФ + I	3.86	132	6	324

Это можно объяснить, вероятно, тем, что процессы доконденсации по концевым группам могут быть осложнены межцепными процес-

**Таблица 3.** Вязкость расплава при 270°C связующих из диангидридов и ацетильных производных диаминов I и II и механические свойства углепластиков на основе полученных полииимидов

Полииимид на основе	$\lg \eta$ , [Па с] (при 270°C)	Модуль упругости $G'$ , ГПа	$T_c$ , °C
P + II	2.7	1.26	220
ДФО + I	3.6	2.75	260
ДФ + I	3.6	4.56	280

сами имидизации, приводящими к получению разветвленной, редко сплошной полимерной системы

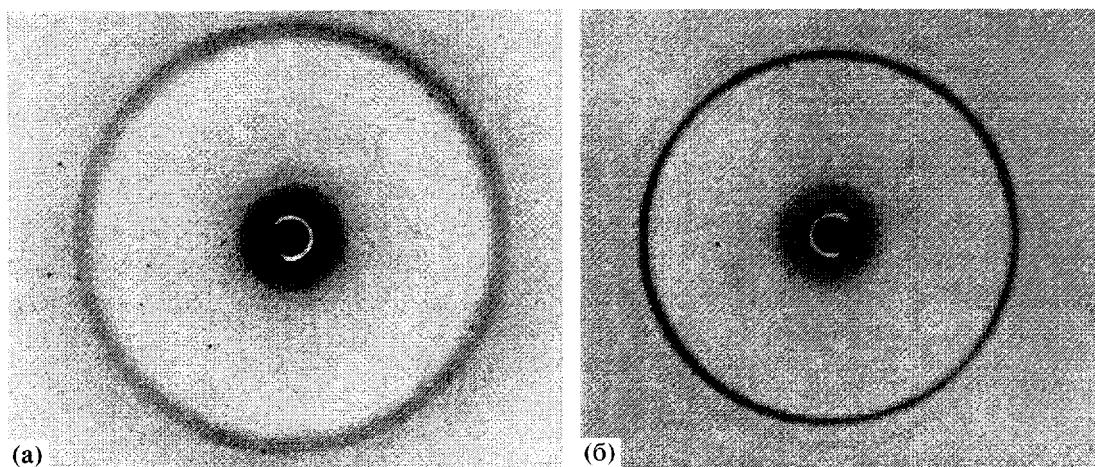


Механические характеристики ПИ-пленок различного химического строения представлены в табл. 2.

На основе полученных результатов подобраны условия и осуществлен синтез ряда пленкооб-

разующих полииимидных связующих для углепластиков. Свойства углепластиков даны в табл. 3.

Следует отметить, что пленки ПИ на основе ДФО+I и БЗФ+I, как показали рентгенографические исследования (рис. 7 и табл. 4), и данные ка-



**Рис. 7.** Рентгенограммы пленочных образцов полииимидов: а – (БЗФ+I); б – (ДФО+I).

**Таблица 4.** Значения межплоскостных расстояний  $d$ , температур и энталпий плавления полиимидных пленок на основе БЗФ + I и ДФО + I

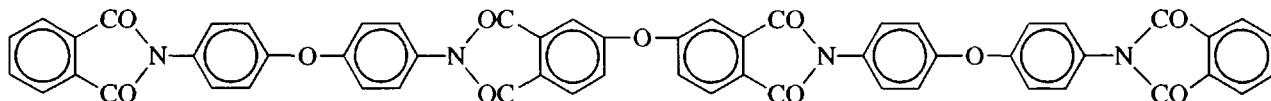
Полимер на основе	Значения $d$ , Å					$T_{\text{пл}}$ , °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г
БЗФ + I	5.54	4.85	4.42		3.34	380	74
ДФО + I	5.21	4.94	4.45	3.50	3.27	345	7.4

лориметрии (табл. 4) способны находиться в частично кристаллическом состоянии. Это может приводить к снижению эластичности ПИ-пленок.

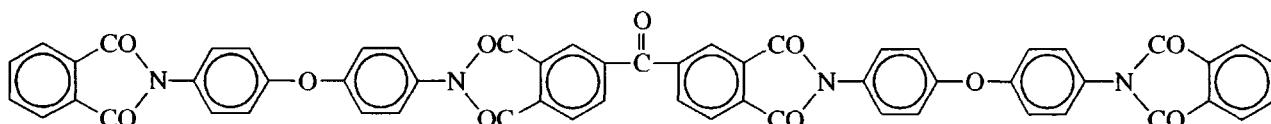
Появление кристаллическости в указанных выше случаях может быть объяснено в рамках рассмотренного поликонденсационного механизма. Поскольку реакция идет в расплаве при 300–350°C, образующиеся в начале реакции низкомолекулярные имидсодержащие продукты (димеры и

олигомеры) обладают высокой подвижностью. Это позволяет им реализовать склонность к упорядочиванию взаимной укладки, термодинамически выгодной для данных соединений. Для таких образований, состоящих из имидсодержащих олигомерных фрагментов, должна быть характерна более высокая (по сравнению с температурой 270°C, при которой образуется расплав исходных мономеров) температура плавления, поэтому они не плавятся и не распадаются, существуя в виде стабильных агрегатов. Образование таких агрегатов, вероятно, и является начальной стадией кристаллизации полимира. При этом резкое снижение подвижности фрагментов цепей, включенных в такие агрегаты, препятствует дальнейшему процессу роста цепи и приводит к его остановке.

Температуры плавления специально синтезированных бисфталимидов, моделирующих образование олигоимидов в процессе синтеза полиимидов на основе ДФО + I и БЗФ + I



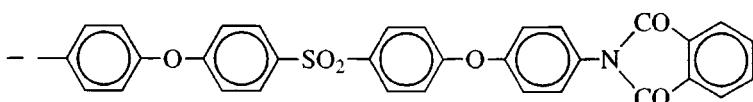
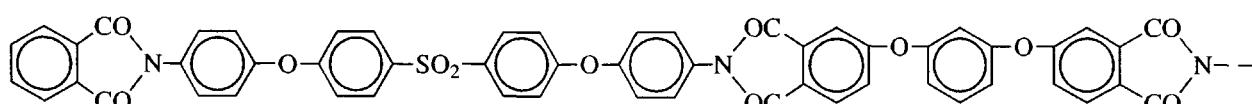
бисфталимид – аналог ПИ на основе ДФО+I



бисфталимид – аналог ПИ на основе БЗФ+I

соответственно  $T_{\text{пл}} = 295^{\circ}\text{C}$  и  $T_{\text{пл}} > 360^{\circ}\text{C}$  подтверждают сделанное предположение. В случае полиимida ПИ-Р образующиеся олигоимиды, ве-

роятно, остаются низкоплавкими, как видно на примере модельного бисфталимида, для которого  $T_{\text{пл}} = 185\text{--}187^{\circ}\text{C}$ :



бисфталимид – аналог ПИ-Р

Таким образом, в работе детально рассмотрен поликонденсационный механизм синтеза полиимидов по реакции полипереацилирования диацетильных производных ароматических диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот.

Полученные результаты использованы для подбора условий и синтеза в расплаве ряда пленкообразующих редко сшитых полиимидов.

Рассмотренный метод синтеза может быть использован при получении ПИ-связующих для композиционных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гойхман М.Я., Котон М.М., Болотникова Л.С., Грибанов А.В., Кудрявцев В.В., Панов Ю.Н.,

- Светличный В.М. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 649.
2. Гойхман М.Я., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Болотникова Л.С., Коржавин Л.Н., Юдин В.Е., Горбунова Н.В., Федорова Г.И., Котон М.М. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 1. С. 168.
3. Goykhman M.Ya., Svetlichnyi V.M., Kudriavtsev V.V., Antonov N.G., Panov Yu.N., Gribanov A.V., Yudin V.E. // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 37. № 8. P. 1381.
4. Гойхман М.Я., Кудрявцев В.В., Светличный В.М., Антонов Н.Г., Юдин В.Е., Коржавин Л.Н., Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В., Шибаев Л.А., Котон М.М. Пат. 1797266 Россия. Приоритет от 1992 г.
5. Ohta T., Yamamuro T., Takamiya N., Kasai T. // Jpn. Pat. Appl. 63-68634, 1988.
6. Kreuz J.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2089.
7. Yudin V.E., Goykhman M.Ya., Balik K., Glogar K.P., Gubanova G.N., Kudriavtsev V.V. // Carbon. 2000. V. 38. P. 5.
8. Goykhman M.Ya., Svetlichnyi V.M., Kudriavtsev V.V., Yudin V.E., Gribanov A.V., Panov Y.N., Yakimanskyi A.V. // Acta Montana. Ser. B. 1997. № 7. P. 9.
9. Котон М.М., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Смирнова В.Е., Маричева Т.А., Александрова Е.П., Миронов Г.С., Устинов В.А., Москвицhev Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1058.
10. Юдин В.Е., Лексовский А.М., Суханова Т.Е., Володин В.П., Кенунен И.В. // Механика композит. материалов. 1989. № 1. С. 166.
11. Юдин В.Е., Володин В.П., Кенунен И.В. // Механика композит. материалов. 1991. № 3. С. 542.
12. Коршак В.В., Виноградова С.В. // Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. С. 46.
13. Tedder J.M. // Chem. Rev. 1955. № 55. P. 787.
14. Bourne E.J., Stasey M., Tatlow J.C., Worrall R. // J. Chem. Soc. 1954. P. 2006.
15. Виленчик Л.З., Будтов В.П., Нестеров В.В., Красиков В.Д., Бельникович Н.Г., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 114.

## Synthesis of Film-Forming Poly(imides) through Transacylation of 1,4-bis(Acetamido)arylenes by Tetracarboxylic Dianhydrides

V. M. Svetlichnyi, L. A. Myagkova, V. V. Nesterov,  
 N. G. Bel'nikovich, I. V. Gofman, G. N. Gubanova, V. E. Yudin,  
 T. A. Kostereva, Yu. N. Panov, A. I. Grigor'ev, T. E. Sukhanova,  
 and V. V. Kudryavtsev

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

**Abstract**—Based on the data of exclusion liquid chromatography at the early stages of polycondensation, rheological study of melt behavior in the course of the process, and IR spectroscopy measurements, the polycondensation mechanism of poly(imide) synthesis via transacylation of diacetyl derivatives of aromatic diamines by tetracarboxylic dianhydrides is examined in detail.