

УДК 541(64+18.02):532.72

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ФОРПОЛИМЕРОВ АМОРФНЫХ И ПЛАВКИХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ¹

© 2002 г. И. Г. Силинская, В. М. Светличный, Н. А. Калинина,
А. Л. Диденко, В. В. Курявиев

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

Поступила в редакцию 22.03.2001 г.
Принята в печать 10.12.2001 г.

Методом рассеяния поляризованного света с использованием статистической теории Дебая-Штейна исследована структура умеренно концентрированных растворов в N-метил-2-пирролидоне двух полиамидокислот: поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенилсульфон]амидокислоты 1,3-бис-(3,4-дикарбокси-фенокси)бензола и поли [4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенил]амидокислоты 1,3-бис-(3,4-дикарбокси-фенокси)бензола, образующих при имидизации аморфный и частично кристаллический полиимид соответственно. Проведена количественная оценка структурной организации системы полиамидокислоты – бисфталимида[(4-N-фенокси)дифенилсульфон] в N-метил-2-пирролидоне. Показано, что введение низкомолекулярного бисимида в раствор полиамидокислоты в случае форполимера аморфного полиимida приводит к уменьшению среднеквадратичной флуктуации поляризуемости $\bar{\eta}^2$, т.е. к гомогенизации раствора, а для форполимера частично кристаллического полиимida (при неизменности $\bar{\eta}^2$) вызывает увеличение размеров надмолекулярных образований, т.е. дальнейшую ассоциацию в растворе.

Плавкие частично кристаллические ПИ обладают превосходной термической и термоокислительной стабильностью, высокими механическими и адгезионными характеристиками, стойкостью к растворителям [1].

Ранее [2] нами был осуществлен синтез нового частично кристаллического ПИ – продукта имидизации поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенилсульфон]амидокислоты 1,3-бис-(3,4-дикарбокси-фенокси)бензола, а также получены композиции этого ПИ с низкомолекулярными бисимидаами. Композиции были использованы как связующие при получении углепластиков, которые в отличие от других связующих на основе частично кристаллических ПИ [3], способны повторно кристаллизоваться из расплава и сохранять кристаллическое состояние в композите.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-15-97297).

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

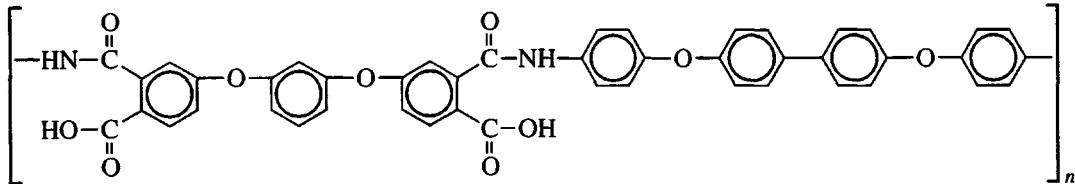
Использование в качестве связующего частично кристаллического ПИ вместо аморфного позволило существенно увеличить теплостойкость углепластика. В исследованном случае теплостойкость ограничивалась не температурой стеклования, а температурой, близкой к температуре плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллической фазы связующего [2], которая превышала почти на 100°C температуру стеклования аморфного связующего.

Известно [4], что усиление способности кристаллизоваться у частично кристаллических ПИ может быть достигнуто путем их допирования низкомолекулярными бисимидаами. Соответствующие композиции получали введением низкомолекулярного бисимида в раствор полиамидокислоты (ПАК) с последующей термической имидацией последней. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать изменение структуры умеренно концентрированных растворов ПАК при добавлении низкомолекулярного бисимида и сопоставить структурные особенности си-

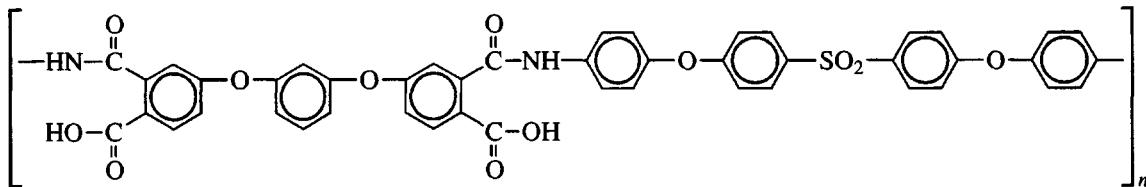
стемы полимер – низкомолекулярный бисимид – растворитель для двух различных ПАК – форполимеров частично кристаллического и аморфного ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили поли[4,4'-бис(4"-N-фенокси)дифенил]амиドокислота 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси) бензола (**ПАК(Р-ОФ₂О)**):



и поли[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенилсульфон]амидокислота 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (**ПАК(Р-СОД)**):



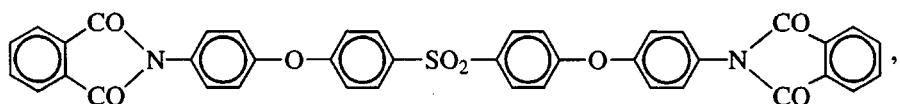
Эти полииамидокислоты являются соответственно форполимерами частично кристаллического полииамида ПИ(Р-ОФ₂О) и аморфного полииамида ПИ(Р-СОД). Они близки по химическому строению, отличие заключается лишь в наличии в диаминном компоненте элементарного звена ПАК(Р-СОД) "шарнирной" группы SO₂.

В качестве мономеров использовали диангидрид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола с $T_{пл} = 163\text{--}164^{\circ}\text{C}$, перекристаллизованный из уксусного ангидрида, 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенил с $T_{пл} = 193\text{--}194^{\circ}\text{C}$ и 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфон с $T_{пл} = 188\text{--}191^{\circ}\text{C}$, перекристаллизованные из изопропилового спирта.

Синтез ПАК(Р-ОФ₂О) и ПАК(Р-СОД) осуществляли путем внесения стехиометрического количества диангидрида в раствор диамина 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенила или 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона в N-метил-2-пирролидоне (**МП**) при перемешивании при 20°C . Концентрация растворов ПАК составляла 20 мас. %, продолжительность синтеза 4 ч.

Растворитель МП обезвоживали над СаН₂ и перегоняли под уменьшенным давлением.

В растворы обеих ПАК добавляли низкомолекулярный растворимый в МП бисимид – бисфталимидо[4-N-фенокси]дифенилсульфон (**БИ(СОД)**)



который получали термической имидацией соответствующей бисфталимидокислоты, образующейся соответственно при взаимодействии 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона с фталевым ангидридом в МП, $T_{пл} = 148\text{--}150^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: C 69.28; H 3.65; N 4.08; S 4.58.

Для C₄₀H₂₄N₂SO₈

вычислено, %: C 69.36; H 3.47; N 4.05; S 4.62.

В ИК-спектре БИ(СОД) имеются интенсивные полосы 1720 и 1780 cm^{-1} , характерные для пятичлененного имидного цикла.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25°C . Время истечения раствора 90 с. Используя значение $[\eta]$, можно оценить концентрацию Дебая – концентрацию перекрывания макромолекуллярных клубков в растворе $c_0 = 1/[\eta]$, выше которой

Молекулярные характеристики ПАК

ПАК	$M_w \times 10^3$	[η], дл/г	dn/dc^* , см ³ /г	$A_2^{**} \times 10^4$, см ³ /г ²
Р-СОД	60	0.80	0.18	5
Р-ОФ ₂ О	27	0.55	0.20	20

* Инкремент показателя преломления.

** Второй вириальный коэффициент.

раствор является умеренно концентрированным [5]. Представленные в таблице значения [η] для ПАК(Р-СОД) и ПАК(Р-ОФ₂О) приводят к величинам $c_0 = 1.25$ и 1.82 г/дл соответственно.

Определение ММ в разбавленном растворе и измерение индикаторов изотропной и анизотропной компонент рассеянного света для умеренно концентрированных растворов ПАК проводили на фотоэлектрическом гониодиффузометре ФПС-3М в интервале углов 40° – 140° при длине волны падающего света $\lambda = 578$ нм. Калибровку осуществляли по бензолу, рэлеевское отношение в неполяризованном свете для бензола при данной длине волны составляет 13.06×10^{-6} см⁻¹.

Структуру растворов ПАК-БИ(СОД) в МП исследовали методом рассеяния поляризованного света с использованием статистической теории Дебая-Штейна [6]. Из экспериментально определенных интенсивностей изотропной и анизотропной компонент рассеянного света рассчитывали статистические структурные параметры: средний квадрат флуктуаций поляризуемости $\bar{\eta}^2$, средний квадрат плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов $\bar{\delta}^2$, радиусы корреляции флуктуаций поляризуемости и ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов α_v и α_h . Изучали умеренно концентрированные растворы ПАК(Р-СОД) и ПАК(Р-ОФ₂О) с концентрацией 2 г/дл до введения БИ(СОД) и при варьировании его содержания в растворе от 5 до 20% от массы ПАК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из анализа химического строения мономерных звеньев обеих ПАК, в диаминном и в диангидридном компонентах присутствуют по два атома кислорода, вокруг которых возможно свободное вращение молекулярной цепи [7]. При наличии “шарнирных” атомов кислорода, как было показано теоретически [7] и подтверждено

экспериментально [8], молекулы ПАК различного химического строения являются гибкоцепными с величиной сегмента Куна $A \sim 20$ Å и в разбавленном растворе имеют конформацию протекающего гауссова клубка. При этом наличие массивной группы SO₂ практически не оказывает влияния на равновесную гибкость и конформацию макромолекулы [8].

Определенные методом рассеяния света под углом 90° в разбавленных растворах M_w образцов ПАК приведены в таблице. Для обеих ПАК в разбавленном растворе асимметрии светорассеяния не наблюдается. Следовательно, размеры макромолекулярного клубка существенно меньше длины световой волны, не превышают 80 Å, и оценить их методом рассеяния света не представляется возможным.

Для исследуемых умеренно концентрированных растворов ПАК экспериментально получены угловые зависимости интенсивности изотропной и анизотропной компонент рассеянного света, для которых характерна существенная асимметрия. Поскольку рассеяние от изолированных макромолекул не дает вклада в асимметрию, можно сделать вывод о том, что наблюдаемая асимметрия рассеяния света обусловлена наличием в растворе анизотропных надмолекулярных ассоциативных образований. Метод рассеяния поляризованного света с использованием теории Дебая-Штейна позволяет рассчитать статистические параметры, характеризующие структуру рассеивающей системы.

На рис. 1 приведены зависимости статистических структурных параметров от величины γ – процентного содержания БИ(СОД), добавленного в раствор ПАК(Р-СОД) и ПАК(Р-ОФ₂О) с концентрацией 2 г/дл.

Обращают на себя внимание высокие значения радиуса корреляции флуктуаций поляризуемости α_v для растворов обеих ПАК. Из рис. 1а видно, что для ПАК(Р-ОФ₂О) и ПАК(Р-СОД) они составляют соответственно 400 и 640 Å. Из величины α_v с использованием формулы Штейна ($R_g^2 = 6\alpha_v^2$) [6] можно оценить среднеквадратичный радиус инерции (R_g^2)^{1/2} надмолекулярных ассоциативных образований в растворе. Он составляет 1000 и 1500 Å для ПАК(Р-ОФ₂О) и ПАК(Р-СОД) соответственно.

Как видно из рис. 1, растворы ПАК(Р-СОД) характеризуются более высокими значениями изотропных и анизотропных структурных параметров по сравнению с растворами ПАК(Р-ОФ₂О), что свидетельствует об их более высокой микрогетерогенности и микроанизотропии. Более высокие значения изотропных структурных параметров ПАК(Р-СОД) можно объяснить как ее более высокой ММ [9], так и наличием группы SO₂, способствующей ассоциации в растворе за счет образования дополнительных водородных связей.

Вместе с тем большие значения параметра $\bar{\delta}^2$, характеризующего анизотропию рассеивающего элемента, обусловлены исключительно введением группы SO₂. Это мы наблюдали и ранее при сопоставлении структурной организации и микроанизотропии растворов ряда ПАК различного химического строения [10]. Следует подчеркнуть, что асимметрия анизотропного рассеяния, позволяющая рассчитывать параметры $\bar{\delta}^2$ и α_H , не характерна для умеренно концентрированных растворов классических гибкоцепных полимеров и обусловлена специфическими взаимодействиями фрагментов макромолекул ПАК в среде амидного растворителя [10].

Для разбавленных растворов полимеров параметр $\bar{\delta}^2$ определяется оптической анизотропией сегмента Куна, а для умеренно концентрированных – также и межмолекулярным взаимодействием, которое может приводить как к увеличению $\bar{\delta}^2$ с ростом концентрации (для полимеров с мезогенными звеньями), так и к его уменьшению [10]. Таким образом, для умеренно концентрированных растворов изменение параметра $\bar{\delta}^2$ характеризует степень упорядоченности среды. Для ПАК(Р-СОД), в которой отсутствуют мезогенные звенья, при переходе от разбавленного к умеренно концентрированным растворам параметр $\bar{\delta}^2$ не увеличивается [10]. Более высокие значения параметра $\bar{\delta}^2$ в этом случае обусловлены, вероятно, особенностями химического строения молекулярной цепи, а именно, увеличением оптической анизотропии сегмента Куна вследствие наличия группы SO₂ в мономерном звене.

По мере роста процентного содержания БИ(СОД) в растворе ПАК(Р-СОД) средний квадрат флуктуаций поляризуемости $\bar{\eta}^2$ падает (рис. 1б), а радиус корреляции флуктуаций поляризуемости α_V остается практически постоянным

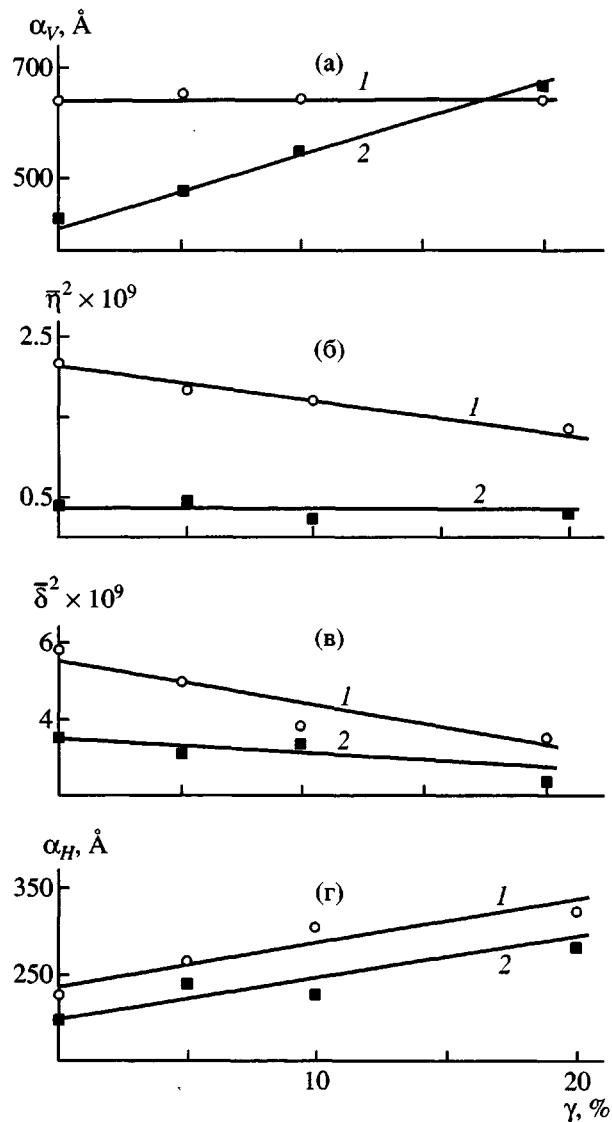


Рис. 1. Зависимость параметра α_V (а), $\bar{\eta}^2$ (б), $\bar{\delta}^2$ (в) и α_H (г) от содержания γ низкомолекулярного бисимиды в растворе ПАК в МП ($c = 2$ г/дл): 1 – ПАК(Р-СОД), 2 – ПАК(Р-ОФ₂О).

(рис. 1а). Таким образом, при введении БИ(СОД) в раствор размеры ассоциативных образований остаются неизменными, а их плотность уменьшается, т.е. происходит гомогенизация раствора. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что низкомолекулярный бисимид, повторяющий по химическому строению диаминный фрагмент ПАК(Р-СОД), входит в структуру водородных связей полимерного ассоциата, разрушая взаимодействие типа полимер-полимер внутри него и тем самым способствуя дополнительному внедрению в ассоциат молекул растворителя. В данном случае бисимид действует как разбавитель, также вызывая значительную разупорядо-

ченность фрагментов макромолекул. Об этом свидетельствует существенное уменьшение параметра $\bar{\delta}^2$ (рис. 1в), т.е. среднеквадратичной плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов объема или микроанизотропии раствора.

Другая картина наблюдается для ПАК(Р-ОФ₂О). При добавлении БИ(СОД) в раствор ПАК величина $\bar{\eta}^2$ остается постоянной, т.е. плотность ассоциатов ПАК и входящих в него полимерных клубков не меняется, следовательно, молекулы БИ(СОД) и дополнительный растворитель в него не проникают. Однако размеры ассоциатов ПАК(Р-ОФ₂О), судя по величине α_V , заметно возрастают (рис. 1а), по-видимому, вследствие дополнительной ассоциации за счет взаимодействия низкомолекулярного бисимида с фрагментами макромолекул ПАК. При этом среднеквадратичный радиус инерции (\bar{R}_g^2)^{1/2} ассоциата увеличивается от 1000 до 1500 Å.

Возможно, увеличение размеров ассоциатов при добавлении бисимида в ПАК(Р-ОФ₂О), сопровождающееся незначительным уменьшением параметра $\bar{\delta}^2$, препятствует разрушению взаимной упорядоченности фрагментов ПАК(Р-ОФ₂О) внутри ассоциатов, что в дальнейшем, весьма вероятно, способствует взаимной укладке звеньев ПАК и кристаллизации полимера на стадии имидизации.

С увеличением содержания БИ(СОД) в растворе для обеих ПАК наблюдается увеличение параметра α_H (рис. 1г), характеризующего ориентацию анизотропных элементов среды. Это свидетельствует об увеличении размеров областей корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов, упорядоченных за счет взаимодействия функциональных групп ПАК с БИ(СОД) и обладающих оптической анизотропией δ^2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рассеяния света и вискозиметрии проведено сравнительное исследование молекулярных характеристик в разбавленном растворе и структурной организации умеренно концентрированных растворов для двух полiamидокислот, близких по химическому строению. Показано, что умеренно концентрированные растворы ПАК (Р-СОД) обладают большей микрогетерогенностью, плотностью оптической анизотропии и большими размерами надмолекулярных образований.

Введение низкомолекулярного бисимида в умеренно концентрированный раствор ПАК(Р-СОД) приводит к гомогенизации раствора. Для ПАК(Р-ОФ₂О) введение бисимида сопровождается увеличением размеров ассоциатов. В случае ПАК(Р-СОД) предполагается включение низкомолекулярного бисимида в ассоциат и разрыхление ассоциата, вызывающее не только гомогенизацию раствора, но и разупорядочивание макроцепей. В случае ПАК(Р-ОФ₂О), вероятно, БИ(СОД), взаимодействуя с фрагментами макромолекул ПАК и молекулами растворителя, способствует росту размеров ассоциатов в растворе, не разупорядочивая фрагменты ПАК внутри ассоциата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sroog C.E.* // *Prog. Polym. Sci.* 1991. V. 16. P. 561.
2. *Юдин В.Е., Светличный В.М., Губанова Г.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Гофман И.В., Диценко А.Л., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 257.
3. *Ratta V., Stancik E.J., Ayambem A., Parvattareddy H., McGrath J.E., Wilkes G.L.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 7. P. 1889.
4. *Muellerleile J.T., Risch B.G., Rodrigues D.E., Wilkes G.L., Jones D.M.* // *Polymer*. 1993. V. 34. № 4. P. 789.
5. *De Gennes P.-G.* *Scaling Concepts in Polymer Physics.* Ithaca; London: Cornell University Press, 1979. P.360.
6. *Stein P.* // *Polymer Blends / Ed. by Poul D.R., Newman S.* New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1978. P. 437.
7. *Бирштейн Т.М., Горюнов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1990.
8. *Барановская И.А., Кудрявцев В.В., Дьяконова Н.В., Склизкова В.П., Эскин В.Е., Котон М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 604.
9. *Каллистов О.В., Кузнецова Г.Б., Светлов Ю.Е., Карчмарчик О.С., Сидорович А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 748.
10. *Силинская И.Г., Каллистов О.В., Светлов Ю.Е., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2278.

The Structure of Solutions of Prepolymers for Amorphous and Melt-Processable Semicrystalline Polyimides

I. G. Silinskaya, V. M. Svetlichnyi, N. A. Kalinina, A. L. Didenko, and V. V. Kudryavtsev

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

Abstract—The structure of moderately concentrated solutions in N-methyl-2-pyrrolidone of two polyamic acids: poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenylsulfone]amic acid of 1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene and poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)biphenyl]amic acid of 1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene, producing upon imidization an amorphous and a semicrystalline polyimide, respectively, was studied by the polarized-light scattering technique using the Debye–Stein statistical theory. The structural arrangement of the system polyamic acid–bisphthalimido[(4-N-phenoxy)diphenylsulfone] in N-methyl-2-pyrrolidone was quantitatively assessed. It was shown that the addition of the low-molecular-weight bisimide to the polyamic acid solution leads to a decrease in the mean square polarizability fluctuation $\bar{\eta}^2$, i.e., to homogenization of the solution, in the case of the prepolymer of the amorphous polyimide and to an increase in size of supramolecular entities, i.e., further association in solution, for the prepolymer of the semicrystalline polyimide (with $\bar{\eta}^2$ remaining unchanged).