

УДК 541.64:542.9

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
РАСТВОРИМЫХ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ**

*Воложин А. И., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т.,  
Коржавин Л. Н., Бронников С. В.*

Методом высокотемпературной поликонденсации в *m*-крезоле синтезированы растворимые полиимиды на основе циклоалифатических диангидридов 1,2,3,4-*цис*-циклогексантетракарбоновой, 1,2-*цис*-3,4-*транс*-циклогексантетракарбоновой, бицикло-[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислот и 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилметана. Исследованы механические и термические свойства полученных изотропных пленок.

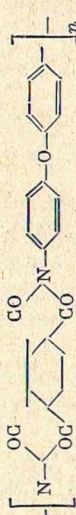
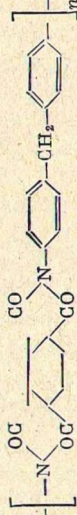
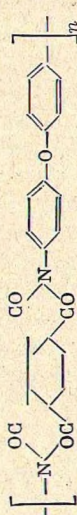
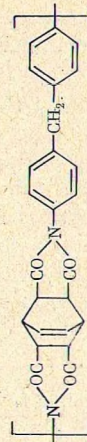
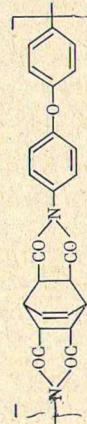
В настоящее время основным практическим методом синтеза полиимидов является низкотемпературная поликонденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов с последующей циклизацией полученных полиамидокислот (ПАК) [1]. Этот метод имеет ряд существенных недостатков — растворы ПАК мало стабильны вследствие протекания в растворе ряда побочных реакций [2—4]. Кроме того, незавершенность процесса циклизации ПАК, осуществляемого в твердой фазе, приводит к разноразветности полиимидов [5], что не позволяет реализовать оптимальные термические и механические свойства этих полимеров.

Одним из перспективных направлений является разработка методов получения растворимых полиимидов, циклизацию которых можно проводить в растворе, а полученные полимеры затем перерабатывать в изделия. Растворимые полиимиды, имеющие объемные боковые заместители, впервые получены Коршаком с сотр. [6].

Принимая во внимание особенности химического и пространственного строения стереоизомерных диангидридов 1,2,3,4-циклогексан-тетракарбоновой кислоты с *цис*-(ЦЦГ) и *транс*-(ТЦГ) расположением ангидридных циклов относительно плоскости циклогексанового кольца, диангидрида бицикло-[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (БЦ), синтез которых описан ранее [7, 8], нами исследована возможность получения на их основе при взаимодействии с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДФО) и 4,4'-диаминодифенилметаном (ДФМ) полиимидов одностадийным высокотемпературным синтезом.

Синтез полиимидов осуществляли высокотемпературной конденсацией эквивалентных количеств исходных мономеров в *m*-крезоле. Выбор *m*-крезола в качестве растворителя обусловлен его высокой растворяющей способностью, а также каталитическим действием при циклизации ПАК [9]. Взаимодействие диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами проводили при постепенном подъеме температуры от 20 до 210°. При этом вначале образуется олигоамидокислота, нерастворимая в *m*-крезоле. Последующее нагревание выше 100° приводит к растворению олигомерной амидокислоты при превращении ее в полиимид. Нагревание раствора в течение продолжительного времени при 160—210° приводит к повышению его вязкости. Оптимальное время синтеза, необходимое для завершения полициклизации в растворе и получения высокомолекулярных полиимидов в растворе в *m*-крезоле при 210°, изменяется от 8 до 28 час. в зависимости от строения исходных мономеров (таблица). Молекулярную массу полиимидов, син-

Условия получения, механические свойства и термостойкость изотропных пленок полиимидов, полученных одностадийным высокотемпературным методом

Полимер, №	Исходные вещества	Химическое строение повторяющегося звена	Время реакции, часы	$[\eta]$ , $\text{дл}^3/\text{г}$	$\sigma$ , $\text{кг}/\text{мм}^2$	$E$ , $\text{кг}/\text{мм}^2$	$\epsilon_r$ , %	$E^*$ , $\text{кг}/\text{мм}^2$	$T$ раз- мягч., °C
1	ТЦГ+ДФО		16	0,68	10	380	7,5	230	295
2	ТЦГ+ДФМ		14	0,58	9	360	7,0	300	310
3	ЦЦГ+ДФО		28	0,66	10	500	3,0	220	270
4	БЦ+ДФМ		8,0	0,78*	9	320	15	300	320
5	БЦ+ДФО		8,0	0,77	8	330	20	240	300

\* Приведены для сравнения данные для тех же полиимидов, полученных двухстадийным методом.

тезированных таким способом, оценивали по величинам характеристической вязкости 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ при 20°. Причем характеристическая вязкость существенно зависит от суммарной концентрации исходных мономеров в *m*-крезоле. Так, при увеличении концентрации от 10 до 30 вес.% для взаимодействия БЦ и ДФО характеристическая вязкость возрастала от 0,25 до 0,77 *дл/г*. Дальнейшее увеличение суммарной концентрации затрудняет процесс перемешивания и не приводит к существенному повышению характеристической вязкости. Аналогичные закономерности наблюдали и при поликонденсации БЦ с ДФМ, ТЦГ и ЦДГ с диаминными.

Контроль полноты циклизации осуществляли с помощью методов ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

По окончании синтеза из растворов полиимидов в *m*-крезоле отливали пленки толщиной 15–20 *мм*, механические и термические свойства которых измеряли на

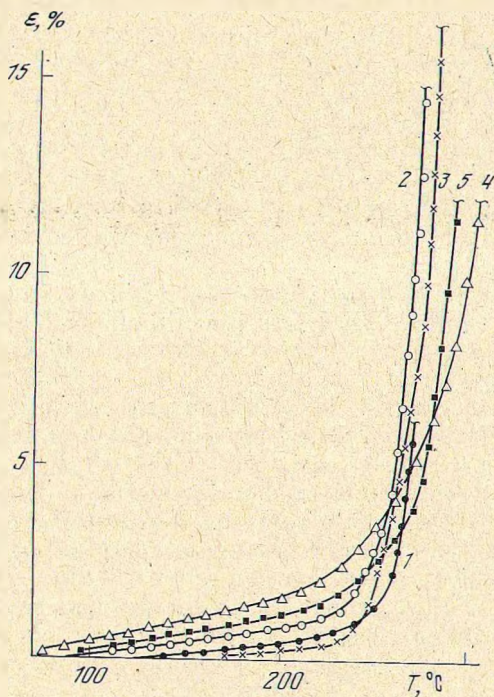


Рис. 1. Термомеханические кривые изотропных пленок из циклоалифатических полиимидов, полученных высокотемпературным синтезом в растворе. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

приборе УМИВ-3 и с помощью метода динамического ТГА на дериватографе при скорости подъема температуры 10 *град/мин* соответственно. Температуры размягчения определяли из термомеханических кривых (рис. 1). Данные таблицы являются средними из 10 измерений. Ошибка измерений составляла 2–5%.

Анализ приведенных в таблице данных свидетельствует о том, что изотропные пленки из циклоалифатических полиимидов, полученных одностадийным высокотемпературным синтезом, незначительно уступают по прочности на разрыв  $\sigma$  пленкам из ароматических полиимидов, полученных двухстадийным способом. Значения модуля упругости  $E$  приближаются к значениям модуля упругости пленок полипиромеллитимидов с аналогичным химическим строением диаминного фрагмента [1]. Как известно [10], механические свойства и термические характеристики полиимидов зависят от степени совершенства химической структуры полиимидных цепей. Разнозвенность макромолекул полиимидов во многом обусловлена тем, что обычная циклизация в твердой фазе, как правило, не протекает на 100%. Рассматривая полиимиды как статистические сополимеры соответствующим

щих имидов и амидокислот и принимая модель последовательного включения жестких  $E_{кр}$  и податливых  $E_{ПАК}$  элементов химической структуры, можно рассчитать их степень имидизации [10]

$$i = \frac{E_{кр} (E_{обр} - E_{ПАК})}{E_{обр} (E_{кр} - E_{ПАК})} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $E_{кр}$ ,  $E_{обр}$ ,  $E_{ПАК}$  — модули упругости кристаллита, исследуемого образца и образца из полиамидокислоты;  $i$  — степень имидизации.

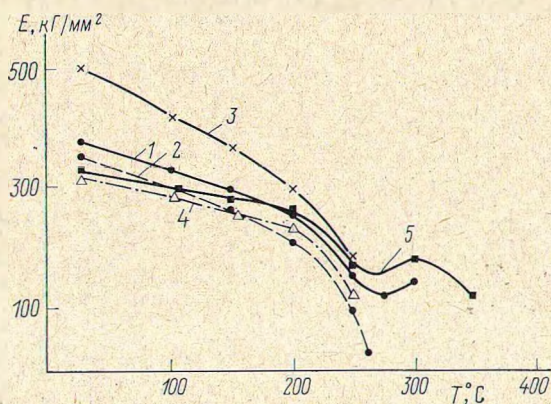


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от температуры для изотропных пленок из циклоалифатических полиимидов, полученных одностадийным высокотемпературным синтезом

Поэтому для сопоставления степени имидизации циклоалифатических полиимидов, полученных нами циклизацией полиамидокислот в растворе  $i_1$  и в твердой фазе  $i_2$ , рассмотрим отношение (2), вытекающее непосредственно из уравнения (1)

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{1 - (E_{ПАК}/E_{обр1})}{1 - \frac{E_{ПАК}}{E_{обр2}}}, \quad (2)$$

здесь  $E_{обр1}$  и  $E_{обр2}$  — модули упругости пленок из полиимидов, синтезированных высокотемпературным одностадийным синтезом и двухстадийным методом соответственно. Из полученного выражения (2) и значений модулей упругости пленок, приведенных в таблице ( $E$  и  $E^*$ ), видно, что для всех исследованных циклоалифатических полиимидов  $i_1 > i_2$ , так как  $E_{обр1}$  всегда выше  $E_{обр2}$ , т. е.  $E > E^*$ .

Таким образом, проведение имидизации полиамидокислот в растворе позволяет по сравнению с имидизацией в твердой фазе получать полиимиды разного химического строения с меньшей дефектностью химической структуры макромолекулы.

Температуры размягчения исследованных изотропных пленок, как следует из рис. 1, составляют в среднем  $240-270^\circ$ . Сравнивая эти значения со значениями температур размягчения пленок, полученных двухстадийным методом (таблица), можно заметить, что первые меньше вторых примерно на  $30-40^\circ$ . Данное обстоятельство вызвано, по-видимому, тем, что при получении полиимидных пленок двухстадийным способом образуются более высокомолекулярные продукты за счет межцепных амидных связей [10]. С образованием же последних в свою очередь связано появление недоимидизованных звеньев, что и находит свое отражение в меньших значениях  $i_2$  по сравнению с  $i_1$ . Понижение температур размягчения при переходе от циклизации ПАК в твердой фазе к их циклизации в растворе имеет

практическое значение, поскольку термостойкость пленок при изменении способа их получения остается практически неизменной, а, следовательно, расширяется интервал температур, в котором циклоалифатические полиимиды находятся в размягченном состоянии, что открывает дополнительные возможности для переработки этих полимеров через расплав.

Для оценки теплостойкости исследованных полиимидных пленок нами были изучены также температурные зависимости модуля упругости (рис. 2), поскольку теплостойкость полиимидов наиболее целесообразно характеризовать именно с помощью зависимости  $E=f(T)$ , а не  $\epsilon=f(T)$  [11, 12]. Из рис. 2 видно, что кривые 1–5 не параллельны друг другу, т. е. степень сохранения упругих свойств  $E_t/E_{25^\circ}$  явным образом зависит от химического строения полиимида.

На температурных зависимостях модуля упругости (рис. 2) в области 220–270° наблюдается значительный спад  $E$ , связанный с переходом полимеров в размягченное состояние, сопровождающийся в случае полимеров 4 и 5 заметным возрастанием модуля упругости при дальнейшем нагревании. По-видимому, после перехода в размягченное состояние эти полиимиды интенсивно структурируются вследствие протекания дополнительных химических реакций. Следует отметить, что подобные эффекты структурирования при высоких температурах наблюдали ранее для ароматических полиимидов [1].

В целом циклоалифатические полиимиды, полученные одностадийным высокотемпературным синтезом в растворе, можно характеризовать как термостойкие полимеры, пленки из которых обладают высокими прочностью, модулем упругости, теплостойкостью при достаточной эластичности.

Существенным преимуществом одностадийного способа получения полиимидов по сравнению с двухстадийным является отсутствие деструктивных процессов при проведении реакции в *m*-крезоле, а полученный раствор полиимида можно непосредственно использовать для изготовления лаков, пленок, волокон, связующих без последующей их термообработки. Растворимость полученных нами полиимидов на основе циклоалифатических тетракарболовых кислот, по-видимому, обусловлена прежде всего пространственным строением диангидридных фрагментов, приводящим к особенностям межмолекулярной укладки цепей полимеров, к понижению энергии межмолекулярного взаимодействия и к разрыхлению структуры.

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, Н. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 138, 1974.
3. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
4. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A19, 1419, 1977.
5. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1179, 1977.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Войко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
7. K. Alder, H. H. Molls, R. Reeber, Liebigs Ann. Chem., 611, 8, 1958.
8. O. Diels, H. Alder, Liebigs Ann. Chem., 490, 257, 1931.
9. С. В. Лавров, А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 1052, 1977.
10. М. М. Котон, Л. А. Шибеев, Ю. Н. Сазанов, Н. Р. Прокопчук, Т. А. Антонова, Докл. АН СССР, 234, 1336, 1977.
11. Л. Е. Утевский, Пласт. массы, 1978, № 1, 60.
12. Н. Р. Прокопчук, В. И. Веттерень, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B20, 388, 1978.