

УДК [547.463-312:547.553]:66.095.261.2
DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-70-74

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. В. Михайлина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ПРИВЕДЕННУЮ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИИМИДОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: brunilin@vstu.ru

Изучены закономерности получения полиимидов методом высокотемпературной полициклизации в различных растворителях. Показано, что использование в качестве растворителя сульфолана позволяет получать полимеры с более высокой приведенной вязкостью и соответственно лучшим потенциальным комплексом характеристик.

Полиимиды на основе вицинальнозамещенных бициклических диаминов отличаются более высокой молекулярной массой по сравнению с полиимидами на основе 9,9-бис-(4-аминофенил) флуорена.

Ключевые слова: полиимиды, поликонденсация, сульфолан, приведенная вязкость, среднечисловая молекулярная масса.

Полиимиды (ПИ) являются классом термостойких полимеров, широко применяемых в различных областях техники благодаря уникальному сочетанию термических, электрических и физико-механических свойств.

Наиболее распространенным способом получения полиимидов является реакция взаимодействия диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с диаминами. Эта реакция может проводиться как двухстадийным, так и одностадийным методами [1; 2]. В промышленности наиболее распространенным является двухстадийный метод с получением на первой стадии полиаминокислоты и ее последующей дегидроциклизацией термическим или химическим путем. Однако полиимиды, получаемые этим методом, как правило, являются нерастворимыми, что существенно ограничивает возможности их переработки и области применения.

Одной из перспективных сфер применения полиимидов является их использование в микроэлектронике и оптике, в частности, при изготовлении дисплеев электронных устройств. Поэтому большое значение приобрело наличие у полимеров таких свойств как прозрачность, светопропускание и низкое значение диэлектрической постоянной, а также растворимость в органических растворителях при сохранении высокой термо- и термостойкости. В связи с этим поиск новых мономерных структур и изучение закономерностей получения поли-

имидов на их основе по-прежнему является актуальным. При этом при разработке новых химических технологий большое внимание в последнее время уделяется вопросам экологии. Одним из направлений повышения экологичности химических процессов является отказ от использования токсичных растворителей и реагентов и их замена на менее опасные.

Экспериментальная часть

Диангидрид 3,4,3',4'-тетракарбосифенилоксида (ДФО). Очищали сублимацией в вакууме при 220–230 °C / 266 Па.

Диангидрид 3,4,3',4'-тетракарбосифенила (ДФ). Очищали сублимацией в вакууме при 255–265 °C / 266 Па.

9,9-бис-(4-аминофенил) флуорен (АФ). Очищали сублимацией в вакууме при 240–250 °C / 266 Па.

4-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]-гепт-3-ил]-анилин (п-АМБЦГА) получали и очищали в соответствии с методикой [3].

Растворители квалификации «хч» использовали без дополнительной очистки.

Синтез полиимидов (общая методика)

В реактор емкостью 10 мл, снабженный барботером для подвода инертного газа и гидрозатвором, загружают реагирующие вещества в строго эквимольных соотношениях и рассчитанное количество растворителя (концентрация мономеров 0,2–0,8 моль/л.). Реакционную массу

© Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунилин Р. В., Михайлина Е. В., 2023.

* Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

нагревают в течение 1 ч. от 20 до 150–200 °С (в зависимости от используемого растворителя), непрерывно продувая инертным газом для отвода реакционной воды, и выдерживают в этих условиях еще 12 ч. После охлаждения реакционную массу растворяют в небольшом количестве хлороформа и высаживают полимер в ацетон, выпавший осадок полиимида отфильтровывают, промывают ацетоном, сушат и пересаживают из хлороформа.

Приведенную вязкость 0,5 %-ных растворов полиимидов в тетрахлорэтаноле определяли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 при $25 \pm 0,1$ °С. Диаметр капилляра 0,56 мм.

ИК-спектры полученных полиимидов снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700. Строение полученных полиимидов подтверждали наличием полос поглощения в области 750 и 1380 см^{-1} , характерных для пятичленного имидного цикла, а также в области 1740 и 1780 см^{-1} , отвечающих колебаниям карбонильной группы имидного цикла.

Среднечисловую молекулярную массу полимеров определяли криоскопически в нитробензоле [4].

Обсуждение результатов

В качестве растворителей в одностадийном синтезе обычно используют м-крезол и нитробензол. Эти растворители хорошо растворяют как исходные мономеры, так и образующиеся в ходе поликонденсации полиимиды. Кроме

этого, они имеют высокую полярность, что обеспечивает эффективную поляризацию химических связей исходных мономеров и достаточно высокие температуры кипения, что позволяет эффективно удалять воду из зоны реакции током инертного газа при высоких температурах, приводя к дополнительному смещению равновесия в направлении процесса полимерообразования. В тоже время указанные растворители достаточно токсичны и относятся ко второму классу опасности [5].

Для повышения экологичности синтеза авторами была изучена возможность получения полиимидов методом высокотемпературной полициклизации в растворе с использованием менее токсичных растворителей. При выборе растворителей использовали следующие критерии: наличие высокой температуры кипения, низкий класс опасности и доступность. После анализа для более подробного изучения были выбраны 3 высококипящих растворителя 4-го класса опасности: диметилсульфоксид, о-дихлорбензол и сульфолан. Общие сведения об исследованных растворителях приведены в табл. 1.

Было изучено влияние природы растворителя на вязкость полимеров. В качестве модельных использовали ароматические полиимиды на основе диангидридов ДФО,ДФ и АФ. Условия синтеза и характеристики полученных полиимидов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Общие сведения о растворителях

Растворитель	ПДК, мг/м ³ (Класс опасности) [5]	T _{кип} / T _{пл} , °С [6]	Стоимость по каталогу хим. реактивов, \$ [7]
1	2	3	4
м-Крезол	0,5 (2)	202,27 / 12,24	250 г – 18,4 1 кг – 42,4 5 кг – 180
Нитробензол	3 (2)	210,8 / 5,7	500 г – 17,8 2,5 кг – 37,2 10 кг – 99,2
ДМСО	20 (4)	189 / 17,89	500 г – 17,70 2,5 кг – 59,30 10 кг – 202,06
о-Дихлорбензол	20 (4)	179 / –17,6	500 г – 17,10 2,5 кг – 43 10 кг – 154
Сульфолан	40 (4)	287,3 / 27,6	250 г – 22,6 1 кг – 58,3 5 кг – 200

Таблица 2

Условия синтеза и характеристики полученных полиимидов

Номер полимера	Диамин	Диангидрид	Растворитель	Концентрация мономеров, моль/л	Т _{синтеза} , °С	Выход, %	η _{пр} , дл/г
1	2	3	4	5	6	7	8
1	АФ	ДФО	м-Крезол	0,60	190	колич.	0,80
2			Нитробензол	0,60	200	колич.	0,62
3			ДМСО	0,20	150	65	0,6
4				0,40	150	75	0,76
5			о-Дихлорбензол	0,25	170	72	0,94
6			Сульфолан	0,20	190	колич.	0,76
7				0,40	190	колич.	0,85
8				0,60	190	колич.	0,94
9		ДФ	м-Крезол	0,40	190	колич.	1,22
10			Нитробензол	0,35	200	колич.	0,73
11			Сульфолан	0,40	190	колич.	1,25
12				0,60	190	колич.	1,59
13	п-АМБцГА	ДФО	м-Крезол	0,45	190	колич.	0,55
14			Сульфолан	0,40	190	колич.	0,81
15		ДФ	м-Крезол	0,40	190	колич.	0,68
16			Сульфолан	0,40	190	колич.	0,94

Для полиимидов на основе диангидрида ДФО наибольшее значение приведенной вязкости было получено при использовании в качестве растворителей о-дихлорбензола и сульфолана. Однако при использовании о-дихлорбензола синтез осложнялся гелеобразованием, что, вероятно, связано с меньшей сольватирующей способностью о-дихлорбензола по сравнению с сульфоланом. В свою очередь, это приводит к заметному снижению выхода полимера. Кроме этого, низкая растворимость полиимидов в о-дихлорбензоле приводит к необходимости снижения концентрации мономеров и, как следствие, увеличению расхода растворителя. Самые низкие показатели выхода и приведенной вязкости получаемых полимеров наблюдались при использовании в качестве растворителя ДМСО, это, на взгляд авторов, может быть связано с недостаточной температурой синтеза (150 °С), что снижает степень имидизации получаемого полиимиды. В свою очередь, наличие большого количества полиамидокислотных звеньев приводит к заметному снижению растворимости полиимидов в хлорорганических растворителях (хлороформе и тетрагидрофуране), которые применяются при переосаждении и определении вязкости. Таким образом, в ряду

рассмотренных растворителей наиболее перспективным для одностадийного синтеза полиимидов, на взгляд исследователей, является сульфолан, который обладает самой высокой температурой кипения и хорошей растворяющей способностью как исходных мономеров, так и получаемых на их основе полиимидов.

С использованием сульфолана были получены полиимиды на основе диангидридов ДФО, ДФ и вицинальнозамещенного бициклического диамина – п-АМБцГА. Для сравнения эффективности также получены аналогичные полиимиды с использованием традиционного растворителя – м-крезола (табл. 2, полимеры 13–16).

Анализ полученных данных также показывает, что приведенная вязкость полиимидов на основе диангидрида ДФ выше, чем для аналогичных полимеров на основе диангидрида ДФО, а приведенная вязкость полиимидов на основе бициклических диаминов ниже, чем на основе полностью ароматического диамина. Значения приведенной вязкости растворов полимеров определяются различными факторами, в частности молекулярной массой, которая зависит в том числе от реакционной способности мономеров. С другой стороны, приведенная вязкость растворов полимеров зависит также

и от гибкости макромолекул, на которую влияет наличие или отсутствие шарнирных атомов в макромолекулах.

Для анализа вклада вышеназванных факторов в приведенную вязкость получаемых по-

лимеров авторами были определены молекулярные массы ряда полученных полиимидов. Результаты определения среднечисловой молекулярной массы полимеров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Среднечисловая молекулярная масса полиимидов на основе диангидридов ДФ и ДФО, АФ и п-АМБцГА

Диамин	Диангидрид	$\eta_{\text{пр}}$ 0,5 %-ных растворов полимеров в ТХЭ при 25 °С, дл/г	Среднечисловая молекулярная масса M_n	Степень поликонденсации
АФ	ДФ	1,22	41667	68
	ДФО	0,80	43214	69
п-АМБцГА	ДФ	0,68	50756	107
	ДФО	0,55	49522	101

Анализ данных, представленных в табл. 3, свидетельствует, что молекулярные массы синтезированных полимеров находятся в пределах 40000–50000 и мало зависят от природы диангидрида в ряду аналогичных полиимидов. Таким образом, более высокая приведенная вязкость полиимидов на основе диангидрида ДФ по сравнению с аналогичными полимерами на основе диангидрида ДФО, вероятно, в большей степени определяется гибкостью макромолекул. Кроме этого, следует отметить, что M_n для полиимидов с бициклическим фрагментом выше аналогичных величин для полностью ароматических полиимидов. Это хорошо коррелируется с более высокой реакционной способностью бициклических диаминов по сравнению с АФ. При этом менее высокие значения приведенной вязкости для полиимидов, содержащих бициклические фрагменты, очевидно связаны с образованием более плотных макромолекулярных клубков за счет большей гибкости макромолекул таких полимеров по сравнению с полностью ароматическими полиимидами.

Выводы

Таким образом, изучены закономерности получения полиимидов методом высокотемпературной полициклизации в растворе с использованием м-крезола, нитробензола, ДМСО, одихлорбензола и сульфолана. Установлено, что использование в качестве растворителя сульфолана позволяет получать полимеры с более высокой приведенной вязкостью и соответственно лучшим потенциальным комплексом характеристик по сравнению с традиционными растворителями, а также и проводить синтез с большой концентрацией полимера, что приво-

дит к снижению расхода растворителя и повышению экологичности процесса.

В ряду исследованных полиимидов приведенная вязкость растворов полимеров в тетрачлорэтаноле в большей степени определяется гибкостью макромолекул, чем молекулярной массой полимера. Кроме этого, среднечисловая молекулярная масса определяется в основном природой диамина и мало зависит от природы используемого диангидрида. Использование для синтеза полиимидов вицинальнозамещенных бициклических диаминов позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой по сравнению с полностью ароматическим диамином, взятым для сравнения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры; пер. с нем. / К.-У. Бюллер; под ред. Я. С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
3. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicyclo[2.2.1]heptanes / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунелин, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, No. 3. – P. 761–763.
4. Куренков, В. Ф. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. пособие / В. Ф. Куренков. – М.: Химия, 1990. – С. 199–215.
5. Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны : Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 13.02.2018 г. № 25. – Москва, 2018. – 205 с.
6. Handbook of Chemistry and Physics / Editor-in-Chief J. R. Rumble. – London : Taylor & Francis Group, 2019. – 1532 p.
7. Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific. [Electronic resource]: official website. – Germany, 2020. – Mode of access : <https://www.alfa.com>.

REFERENCES

1. Byuller, K.-U. Teplo- i termostojkie polimery; Per. s nem./ Pod red. YA. S. Vygodskogo.- M.: Khimiya, 1984. – 1056 s., il.
2. Poliimidy – klass termostojkikh polimerov / Bessonov M. I. [i dr.], – L.: Nauka, 1983. – 328 s.
3. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicyclo[2.2.1]heptanes / Novakov I. A., Orlinson B. S., Brunilin R. V., Bakshaeva A. A., Sorokina E. V. // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, No. 3. – P. 761–763.
4. Kurenkov, V. F. Praktikum po khimii i fizike polimerov: ucheb. Posobie. – M.: Khimiya, 1990. – S. 199–215.
5. Ob utverzhdenii gigienicheskikh normativov GN 2.2.5.3532-18 «Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) vrednykh veshchestv v vozdukhke rabochej zony : Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 13.02.2018 g. № 25. – Moskva, 2018. – 205 s.
6. Handbook of Chemistry and Physics / Editor-in-Chief J. R. Rumble. – London : Taylor & Francis Group, 2019. – 1532 r.
7. Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific. [Electronic resource] : official website. – Germany, 2020. – Mode of access : <https://www.alfa.com>.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, E. V. Mikhailina

**RESEARCH OF INFLUENCE OF SOLVENT NATURE
ON REDUCED VISCOSITY OF POLYIMIDES OBTAINED
BY HIGH-TEMPERATURE POLYCYCLIZATION IN SOLUTION**

Volgograd State Technical University

Abstract. The regularities of obtaining polyimides by high-temperature polycyclization in various solvents have been studied. It is shown that the use of sulfolane as a solvent makes it possible to obtain polymers with a higher reduced viscosity and, accordingly, a better potential set of characteristics.

Polyimides based on vicinally substituted bicyclic diamines have a higher molecular weight compared to polyimides based on 9,9-bis-(4-aminophenyl) fluorene.

Keywords: polyimides, polycondensation, sulfolane, reduced viscosity, number average molecular weight.