

Синтез и свойства полиимидов на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида

Synthesis and properties of polyimides based on 4,4'-diaminotriarylmethanes and pyromellite dianhydride

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ², З.Л. БЕСЛАНЕЕВА¹

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. SALAMOV², Z.L. BESLANEEVA¹

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Ингушский государственный университет, Магас, Россия

¹ Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkar state University, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Синтезированы полиимиды на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида. Изучены их растворимость, термические и механические свойства. Показано, что растворимость полиимидов связана со свободным внутренним вращением триарилметанового фрагмента вокруг центрального атома углерода метановой группы и с эффектом объемного бокового фенильного заместителя в исходном диамине. Установлено, что термические и механические свойства полиимидов зависят от строения исходного диамина.

Ключевые слова: полиимиды, 4,4'-диаминотриарилметаны, пиромеллитовый диангидрид, синтез, свойства

Polyimides based on 4,4'-diaminotriarylmethanes and pyromellitic dianhydride have been synthesized. Their solubility, thermal and mechanical properties have been studied. It is shown that the solubility of polyimides is associated with the free internal rotation of the triarylmethane fragment around the central carbon atom of the methane group and with the effect of the bulky side phenyl substituent in the initial diamine. It has been established that the thermal and mechanical properties of polyimides depend on the structure of the initial diamine.

Keywords: polyimides, 4,4'-diaminotriarylmethanes, pyromellitic dianhydride, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-30-33

Введение

Ароматические полиимиды (ПИ) обладают рядом ценных физико-химических и эксплуатационных характеристик, что определяет их широкое применение в различных отраслях промышленности [1–3]. Однако данные полимеры трудно перерабатываются, что ограничивает объемы их применения [4]. В связи с этим внимание исследователей привлекают полиимиды, структуры макромолекул которых состоят не только из ароматических фрагментов, но и включают объемные боковые, шарнирные и другие группы. Такое сочетание различных жестких, объемных, шарнирных фрагментов в цепи макромолекулы ПИ позволит придать полимеру одновременно высокие физико-механические показатели и необходимую технологичность, т.е. растворимость в органических растворителях и плавкость [4]. В этом плане достаточно интересными соединениями являются 4,4'-диаминотриарилметаны, которые были эффективно использованы в конденсационных процессах при получении различных полимеров, в частности, полиамидов [5].

Известны ароматические ПИ, полученные на основе N,N'-диаминотрифениламина и N,N'-диаминотетрафенилметана, которые обладают хорошей растворимостью в органических растворителях [6, 7]. Однако использование данных диаминов сопряжено с определенными проблемами, т.е. синтез их достаточно сложный и носит многоступенчатый характер. В отличие от вышеуказанных диаминов, для синтеза 4,4'-диаминотриарилметанов используют доступные соединения, процесс одностадийный, легкий, а выход продукта достаточно высокий.

Настоящая работа посвящена синтезу ароматических ПИ поликонденсацией 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида и исследованию их основных свойств: растворимости, термических и механических свойства.

Экспериментальная часть

В настоящей работе для синтеза 4,4'-диаминотриарилметанов использовали предварительно очищенный анилин, бензальдегид и его производные. Альдегиды использовали без очистки. Очистку пиромеллитового диангидрида проводили двукратным сублимированием при 245°C и давлении 10⁻⁴ мм рт.ст. Все растворители очищали перегонкой в вакууме при соответствующих рекомендуемых для них условиях.

Использованные в работе 4,4'-диаминотриарилметаны получали по известной методике [8] конденсацией анилина с соответствующими бензальдегидами при 140°C в атмосфере азота. Полученные 4,4'-диаминотриарилметаны очищали перекристаллизацией из бензола с последующей сублимацией при 110°C (10⁻⁴ мм рт.ст.). Результаты спектрального и элементного анализов диаминов хорошо согласуются со структурами мономеров.

Ароматические ПИ получали следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, при токе инертного газа загружали 1,25 ммоль диамина, добавляли N-метилпирроллидон (МП) (содержание твердых веществ 15%) и перемешивали до растворения диамина. Затем в раствор добавляли по частям 1,25 ммоль пиромеллитового диангидрида, и реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2–3 ч до получения вязкого раствора полиамидной кислоты (ПАК). После в реакционную массу добавляли 15 мл ксилола, и смесь нагревали до температуры 170–180°C с обратным холодильником и ловушкой Дина–Старка в течение 12 ч. После удаления воды реакционную массу нагревали до удаления остаточного ксилола. Затем вязкий раствор ПИ охлаждали, растворяли в достаточном количестве МП и высаживали в ацетон. Продукт отфильтровывали, промывали ацетоном несколько раз и сушили при 120°C в вакууме. Выход ПИ – количественный.

Приведенную вязкость ($\eta_{пр}$, дл/г) определяли с использованием вискозиметра типа Уббелюде в растворе диметилформамида (ДМФА) при 25°C и атмосферном давлении. Для приготовления раствора использовали 0,5 г полимера и 10 мл ДМФА.

Строение ПИ подтверждали с помощью ИК-спектров, которые снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin Elmer (США) в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Рентгеновские спектры полимеров получали на дифрактометре Siemens D – 500 (Siemens AG, Германия) с CuK.

Термогравиметрический анализ ПИ проводили на приборе DuPont 2950 (TA Instruments, США) в инертной среде (азот) при скорости нагрева 5°C/мин. Температуру стеклования полимеров (T_g) определяли из результатов термомеханического анализа на приборе DuPont 2950 в атмосфере азота при скорости нагревания 5°C/мин с использованием техники ориентированных пленок [9].

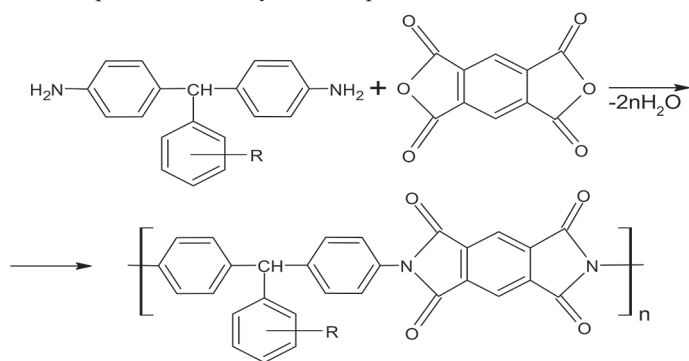
Пленочные образцы получали из разбавленного раствора ПИ в МП методом полива на стеклянную подложку с последующей термической сушкой при температуре 100°C до содержания остаточного растворителя 0,5%.

Механические испытания ПИ пленок (образцы 150×10 мм и толщиной 25 мкм) проводили на разрывной машине Instron – 1122 (Instron Engineering Corporation, США) в соответствии с ГОСТ 14236-81. Скорость растяжения пленок составляла 5 мм/мин.

Расчет структурно-конформационных показателей макромолекул ПИ, связанных с наличием в основной цепи триарилметановых фрагментов, проводили молекулярным методом ММХ-89 [10].

Результаты и обсуждение

Как выше было отмечено, ароматические ПИ получали поликонденсацией 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида в растворе МП в токе инертного газа. Схему реакции можно представить следующим образом:



где: R = H; –CH₃; –NO₂.

Рис. 1. Схема получения ароматических полиимидов.

Строение полученных ароматических ПИ подтверждали с использованием ИК-спектроскопии.

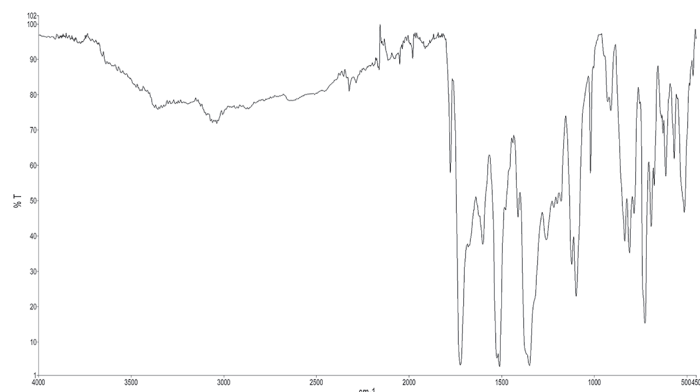


Рис. 2. ИК-спектр ПИ на основе 4,4'-диамино-3''-нитротрифенилметана и пиромеллитового диангидрида.

Как показал анализ ИК-спектров полученных полимеров, характерным для всех является наличие полос поглощения в области 1780 и 1720 см⁻¹, отвечающих анти- и симметричным колебаниям карбонильных групп имидных циклов, полосы в области 1350 и 750 см⁻¹, соответствующие –N-C- связям имидных циклов, а

также полосы, отвечающие 1,4-дизамещенных бензольных колец (полосы 785, 1015, 1225 и 1320 см⁻¹) (рис. 2, пример). На ИК спектрах ПИ на основе 4,4'- диамино-4''-метилтрифенилметана и 4,4'-диамино-3''-нитро-трифенилметана отсутствовали пики монозамещенного бензольного кольца, в остальном характеры спектров практически одинаковы.

Полученные ароматические ПИ достаточно хорошо растворяются в органических растворителях (табл. 1). Это обусловлено строением макромолекул полимеров, т.е. их конформационными возможностями. Так, структурные параметры и энергетические барьеры вращения на центральном углеродном атоме были рассчитаны для 4,4'-диаминотриарилметанов, чтобы оценить возможность вращения фрагментов полимерной цепи вокруг мостиковой группы 4,4'-диаминотриарилметана. Полученные данные показывают, что SP³-гибридизация центрального углеродного атома приводит к пирамидальной структуре молекулы 4,4'-диаминотриарилметана. Расчетные значения угла C₂C₁C₃ в молекулах составляют около 112,07°. Найдено, что энергетический барьер вращения вокруг центрального атома в 4,4'-диаминотриарилметанах составляет 5,89–5,91 ккал/моль, что достаточно близко аналогичным показателям 4,4'-диаминодифенилметана или 4,4'-диаминодифенилоксида [11].

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными о гибкости ПИ цепей на основе 4,4'-диаминодифенилметана [6]. Равновесная гибкость макромолекул полученных ПИ составила менее 1,10. При этом при использовании замещенных диаминов при синтезе ПИ равновесная гибкость макромолекул полимеров сохраняется. Такое значение гибкости структуры ПИ указывает на практически свободное внутреннее вращение (с точки зрения термодинамики) полимерных цепей, что будет способствовать их хорошей растворимости. В частности, в таблице 1 представлены данные растворимости ароматических ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида в различных органических растворителях при комнатной температуре. Необходимо заметить, что полимеры подобной структуры на основе известных диаминов типа 4,4'-диаминодифенилметана или 4,4'- диаминодифенилоксида нерастворимы в органических растворителях, а растворимость ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов может быть объяснена эффектом объемного фенильного кольца в молекулах диаминов. Такое строение исходных диаминов позволяет отнести их к соединениям, имеющим «каркасное» строение [12], которые часто используют для получения растворимых ПИ.

Таблица 1. Растворимость* ПИ на основе 4,4'- диаминотриарилметанов.

Полимер	Время выдержки	Растворитель				
		ДМФА	МП	пиридин	тетрагидрофуран	ацетон
	3 ч	+	+	+	–	–
	1 д.	+	+	+	–	ч. р.
	7 д.	+	+	+	–	ч. р.
	3 ч.,	+	+	+	–	–
	1 д.,	+	+	+	–	ч. р.
	7 д.	+	+	+	–	ч. р.
	3 ч.	+	+	+	–	–
	1 д.	+	+	+	–	ч. р.
	7 д.	+	+	+	–	ч. р.

* – растворимость проверяли после трёх часов, одного дня и семи дней при комнатной температуре;

(+) – полностью растворим, (–) – нерастворим, (ч. р.) – частично растворим.

Как видно из таблицы 1, полученные ПИ легко растворимы в амидных растворителях (максимальная концентрация 15–20 масс. %), в пиридине, и набухают в дихлорэтано. Необходимо отметить, что ранее было сообщено о нерастворимости политрифениламин-пиромеллитимидов [6], и похоже, что синтезированные нами ПИ

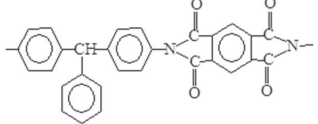
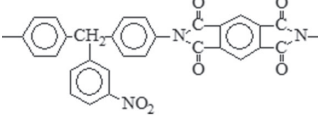
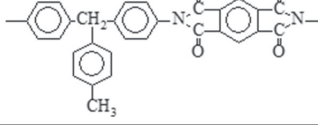
на основе 4,4'-диаминотриарилметанов – одни из немногих, которые растворимы в органических растворителях.

Следует отметить, что растворимость образца ПИ, полученного термической имидизацией ПАК, который отобран из реакционной массы до ее химической имидизации в процессе синтеза полимеров, значительно хуже. Так, приготовленные при температуре 270°C в течение 30 мин (дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению степени имидизации, которая близка к 100%) образцы ПИ пленок только частично растворимы в ДМФА или МП и инертны по отношению к другим растворителям. Количество нерастворимой фракции возрастает при повышении температуры или увеличении времени термической обработки.

Аналогичный эффект наблюдали при отжиге выше температуры 270°C полностью растворимых ПИ, синтезированных путем химической имидизации. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов подвергаются термической сшивке при температуре выше 270°C, подобно тому, как наблюдали авторы работы [13] для других ароматических ПИ.

В таблице 2 приведены термические свойства синтезированных на основе 4,4'-диаминотриарилметанов ароматических ПИ. Термо-механический анализ полученных ПИ показал, что все полимеры демонстрируют четко выраженные различия в температурах стеклования. В частности, значение температуры стеклования увеличивается в ряду 4,4'-диамино-3''-нитро трифенилметан – пиромеллитовый диангидрид, 4,4'-диамино-4''-метил-трифенилметан – пиромеллитовый диангидрид и 4,4'-диаминотрифенилметан – пиромеллитовый диангидрид. Такое изменение температуры стеклования полученных ПИ обусловлено тем, что боковые заместители в трифенилметане разрыхляют упаковку макромолекул полимеров. Найденные значения температуры стеклования очень близки к опубликованным ранее в литературе значениям температуры стеклования ПИ, полученных на основе известных ароматических диаминов [14].

Таблица 2. Термические свойства ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида.

№ п/п	Полимер	Температура стеклования, °C	Температура потери массы, °C*	
			5%	10%
1		356	538	564
2		331	498	522
3		342	520	545

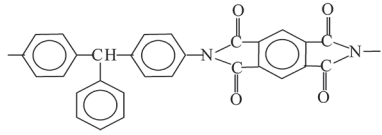
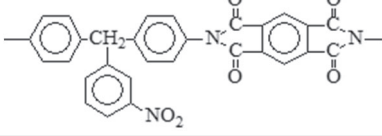
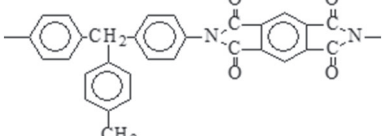
* – потерю веса полимеров определяли в атмосфере азота при скорости нагрева 5°C/мин.

По данным ТГА, термическая деструкция синтезированных на основе 4,4'-диаминотриарилметанов ПИ в атмосфере азота начинается при температуре выше 400°C (табл. 2). Наибольшая термостойкость из всех полученных ПИ наблюдается для полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и пиромеллитового диангидрида. Меньшую термостойкость ПИ на основе замещенных диаминов можно объяснить низкой термостабильностью метильной группы и лабильностью нитрогруппы, которая разрушается с температурой.

Следует заметить, что приведенные в табл. 2 значения температур, при которых наблюдается 5 и 10% потери веса ПИ в инертной атмосфере, незначительно ниже по сравнению с промышленной ПИ пленкой KARTON HN (для KARTON эти значения составляют 545 и 573°C, соответственно) [15].

Результаты механических испытаний ПИ пленок толщиной 25 мкм приведены в таблице 3. Исследования показали, что полученные ПИ пленки обладают высокими механическими характеристиками. При этом от полиимида на основе незамещенного диамина к замещенным значения модуля упругости и разрушающего напряжения уменьшаются.

Таблица 3. Механические свойства ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметана (толщина пленок 25 мкм).

№	Полимер	$\eta_{\text{лр}}$, дЛ/г	E_p , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , %
1		1,1	1,81	158	28
2		1,0	1,57	128	30
3		1,1	1,65	135	32

Обнаруженное изменение модуля упругости и разрушающего напряжения в ПИ пленках обусловлено некоторым снижением жесткости цепей макромолекул за счет дополнительных заместителей в бензольном ядре. В свою очередь, такое снижение жесткости структур цепей макромолекул приводит к незначительному увеличению их деформационных возможностей, что мы и наблюдаем (табл. 3).

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа пленок на основе синтезированных ПИ свидетельствуют о том, что все полимеры являются аморфными. Значительные различия в положении и форме аморфного гало в ПИ наблюдали между образцами, приготовленными путем химической и термической имидизации. Подобное влияние метода имидизации на упаковку ароматических ПИ отмечалось в предыдущих сообщениях для полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенила [16].

Заключение

Таким образом, синтезированы полностью ароматические ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида. Полученные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. При этом растворимость ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов заметно уменьшается после термообработки при температуре 270°C и выше (или образцов, полученных путем термической имидизации), что может быть объяснено протеканием процесса сшивки полимеров. Обнаружено, что по термическим и механическим характеристикам полученные полимеры близки известным ароматическим ПИ с мостиковой группой.

Литература

- Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных материалов // Высокомолек. соед. 2003. Серия Б. Т 45, №6. С. 984–1036.
- Liaw D.J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., He C.-S. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications // Prog. Polym. Sci. 2012. Vol. 37, N7. P. 907–974. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005.
- Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S., Moghades – si A., Matsuura T., Van der Bruggen B. Polyimides in membrane gas separation: Monomers molecular design and structural engineering // Prog. Polym. Sci. 2019. Vol. 91. P. 80–125. DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2019.02.001.
- Ghosh A., Sen S.K., Banerjee S., Voit B. Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering // RSC Advances. 2012. Issue 14. N2. P. 5900–5926. DOI: 10.1039/C2RA20175E.

5. Борукаев Т.А., Саламов А.Х. Ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи // *Пласт. массы*. 2024. №4. С. 16–19.
6. Носова Г.М., Якиманский А.В., Соловская Н.А. и др. Синтез и электрооптические свойства трифениламин- и оксодиазолсодержащих полимеров // *Высокомолек. соед. Серия Б*. 2011. Т. 53. №1. С. 111–120. DOI: 10.1134/S1560090411010039.
7. Cvetkov V.N., Stennikova I.N., Lavrenko P.N. Konformation und Gleichgewichts-Flexibilität von Poly(tetraphenylmethan-terephthalamid)-Molekülen in Lösung // *Acta Polymerica – Weinheim*: 1980. Vol. 31. N7. P. 434–438.
8. Вишнева Н.А., Борукаев Т.А., Тленкопачев М.А., Васильева О.В., Микитаев А.К. Синтез ароматических полиазометинов на основе 4,4'-диаминотрифенилметанов // *Высокомолек. соед. Серия А*. 1993. Т. 35, N9. С. 1418–1420.
9. Clair T.L. st., Clair A.K., st., Smith E. N. Structure –Solubility Relationships in Polymers. Eds. Harris F. W., Academic Press. 1997. P. 199–210.
10. Sprague J.T., Tai J.C., Yuh Y., Allinger N.L., Stewart J.P. The MMP2 calculational method // *Comput. Chem*. 1987. P. 581–603.
11. Бирштейн Т.М., Горюнов А.И. Теоретический анализ гибкости полиимидов и полиамидокислот // *Высокомолек. соед. Серия А*. 1979. Т. 21, №9. С. 1990–1997.
12. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Савельев Е.Н. и др. Каркасные диамины – перспективные мономеры для поликонденсационных полимеров // *Известия ВолгГТУ*. 2017. Т. 199, №4. С. 7–15.
13. Harvey B.G., Yandek G.R., Lamb J.T., Eck W.S., Garrison M.D., Davis M.C. Synthesis and characterization of a high temperature thermosetting polyimide oligomer derived from a non-toxic, sustainable bisaniline // *RSC Advances*. 2017. N7. P. 23149–23156. DOI: 10.1039/C7RA02182H.
14. Tharakan S.A., Muthusamy S. The effects of long and bulky aromatic pendent groups with flexible linkages on the thermal, mechanical and electrical properties of the polyimides and their nanocomposites with functionalized silica // *RSC Advances*. 2021. N11. P. 16645–16660. DOI: 10.1039/D0RA08561H.
15. Du Pont High Performance Films: Summury of Properties 1993. 231302 A. USA.
16. Chang J., Qiyang Ge Q., Zhang M., Weiwei Liu W., Li Cao L., Niu H., Suib G., Dezheng Wu D. Effect of pre-imidization on the structures and properties of polyimide fibers // *RSC Advances*. 2015. N11. P. 69555–69566. DOI: 10.1039/C5RA10943D.