

EUGENIUSZ HAŁASA

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-329 Rzeszów

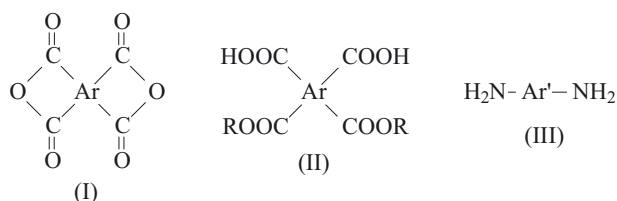
Synteza poliimidów z poli(kwasów amowych) i ich estrów

SYNTHESIS OF POLYIMIDES FROM POLY(AMIC ACIDS) AND THEIR ESTERS

Summary — Methods of synthesis and general characteristics of polyimides (PI) prepared with use of poly(amic acids) (PAmA), poly(amic acids' alkyl diesters) (PAmE) or oligoimides containing nonbornene groups (PMR-15) as prepolymers. Criterion of usefulness of these prepolymers to the further processing is hydrolytic stability (Fig. 2, 3) increasing this way: PAmA < PAmE < PMR-15. Dependence of mechanical properties (elongation at break, tensile modulus, stress at break, tensile strength) on molecular weight of prepolymer (Fig. 4, 5) has been also discussed. It has been found that optimal PI properties were reached when prepolymers of \overline{M}_w in the range 30 000—80 000 were used to imidization. Additionally PI applications dependently on the oligomers used for their preparations were described. Special attention was paid to prepolymers showing the highest hydrolytic stability — PMR-15. Because of end unsaturated bonds they can undergo crosslinking, what give them character of hardening plastics. Mechanisms of these compounds' synthesis were presented [Scheme B, equations (14)—(16)].

Key words: poly(amic acids), poly(amic acids' alkyl diesters), oligoimides containing nonbornene groups, hydrolytic stability, synthesis, polyimides, mechanical properties.

Spośród bardzo dużej liczby opisanych w literaturze poliimidów (PI) największe znaczenie praktyczne mają tylko nieliczne, syntetyzowane na drodze polikondensacji dibezwodników aromatycznych (I) lub dialkilowych



estrów kwasów tetrakarboksylowych (II) oraz odpowiednich diamin aromatycznych (III) i dalszej imidyzacji otrzymanych na pierwszym etapie prepolimerów.

Uzyskuje się dzięki temu z topliwych półproduktów nierozpuszczalne i nietopliwe produkty końcowe stosowane jako duro- lub termoplasty.

Wspomniane prepolimery mogą stanowić poli(kwasy amowe) (PAmA), liniowe poli(di)estry kwasów amowych (PAmE) bądź też oligoimidy z końcowymi grupami norbornenowymi (PMR-15).

PAmA występują z reguły w postaci lepkich, nietrwałych roztworów łatwo ulegających hydrolytycznej

degradacji, którą ogranicza się chłodząc je do temp. -15°C , co jednak utrudnia ich przetwórstwo [1—7]. Stosuje się je do produkcji folii, lakierów, klejów, proszków do spiekania i napyłania. Na drodze imidyzacji PAmA uzyskują łańcuchową strukturę heterocykliczną, która decyduje o wysokiej temperaturze zeszklenia i topnienia i związanych z tym dobrych właściwościach mechanicznych w podwyższonej temperaturze.

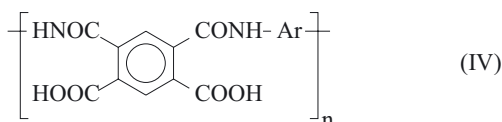
Zastosowanie PAmE zamiast PAmA ułatwia proces przetwarzania PI, bowiem PAmE wykazują hydrolytyczną stabilność w roztworze oraz nie wymagają skomplikowanego i kosztownego chłodzenia.

Trzecim wariantem syntezy PI, który zostanie omówiony w niniejszej publikacji, jest wykorzystanie do tego celu wspomnianych już topliwych PMR-15 z grupami norbornenowymi, otrzymywanych na podstawie estrów alkilowych kwasów karboksylowych. Oligoimidy te dzięki obecności na obu końcach cząsteczki wiązań podwójnych mogą być utwardzane podobnie jak duroplasty. Charakteryzują się one niewielkim wydzielaniem (lub wręcz brakiem wydzielania) lotnych składników podczas utwardzania, a po utwardzeniu — dużą odpornością na termooksydację. Stosuje się je głównie do produkcji kompozytów konstrukcyjnych.

POLI(KWASY AMOWE)

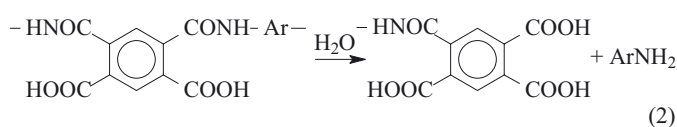
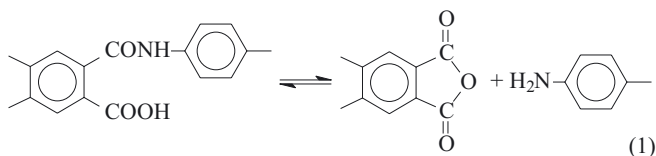
Synteza i charakterystyka

Spośród poli(kwasów amowych) najbardziej znany to kwas o wzorze (IV) otrzymywany z dibezwodnika piromelitowego (PMDA) i 4,4'-oksydianiliny (ODA) w



roztworze *N*-metylopirolidonu (NMP) w niskiej temperaturze i w krótkim czasie [1]; charakteryzuje się on dużym ciężarem cząsteczkowym $M = 90\,000\text{--}110\,000$.

Wspomniana już niestabilność PAmA [równanie (1)] wywołuje znaczne zmniejszenie lepkości ich roztworów w czasie, nawet w temp. 0 °C, wskutek hydrolytycznej



degradacji [równanie (2)], katalizowanej wolnymi grupami karboksylowymi występującymi w położeniu *orto*.

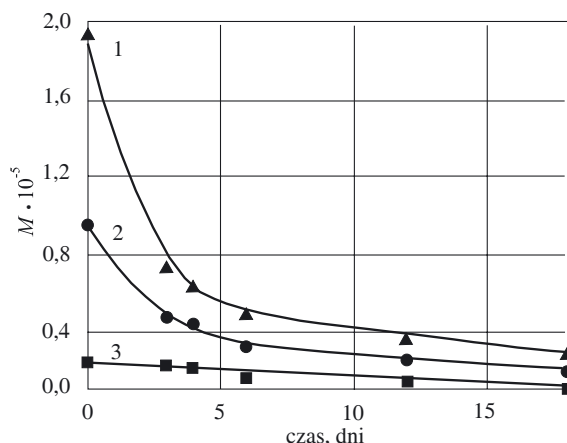
Lepkość roztworu PAmA maleje w roztworach zarówno rozcieńczonych, jak i stężonych, zwłaszcza w obecności wody [5].

Zmiany lepkości roztworów PAmA [1—4] można kontrolować z dużą dokładnością metodą wiskozymetryczną. Metoda ta pozwala na określenie ciężaru cząsteczkowego (\overline{M}_w) wg wzoru [2] [rozpuszczalnik dimetyloacetamid (DMAc), temp. 25 °C].

$$[\eta] = 2,01 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_w^{0,79} \quad (3)$$

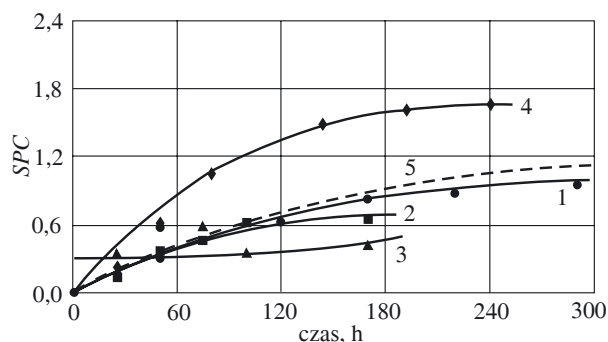
Zaobserwowane początkowe nagłe zmniejszenie lepkości stężonych roztworów PAmA (20—30 %) jest nie tylko efektem hydrolyzy, lecz także wynika z ustalenia się równowagi ciężarów cząsteczkowych: \overline{M}_z , \overline{M}_w , \overline{M}_n (GPC) [2, 3]. Ciężar cząsteczkowy \overline{M}_w ulega znacznemu zmniejszeniu, natomiast wartość \overline{M}_n pozostaje prawie niezmienną [3] (rys. 1). Zatem podstawowe właściwości mechaniczne PI w dużym stopniu zależą od równowagi M , którą można regulować odpowiednim chłodzeniem roztworu PAmA.

Hydrolytyczna stabilność PAmA [liczona na jedno rozszczepione wiązanie w łańcuchu polimerowym — *scission per chain* (SPC)] otrzymanych na podstawie różnych bezwodników i diamin jest w zasadzie zbliżona do



Rys. 1. Zmiany średnich ciężarów cząsteczkowych w funkcji czasu po zmieszaniu dwóch roztworów PAmA o stopniu polimerizacji 150 i 10 w stosunku 3:1 [3]: 1 — \overline{M}_z , 2 — \overline{M}_w , 3 — \overline{M}_n

Fig. 1. Changes of molecular weights versus time, after mixing of two solutions of PAmA of polymerization degrees 150 and 10, in ratio 3:1 [3]: 1 — \overline{M}_z , 2 — \overline{M}_w , 3 — \overline{M}_n



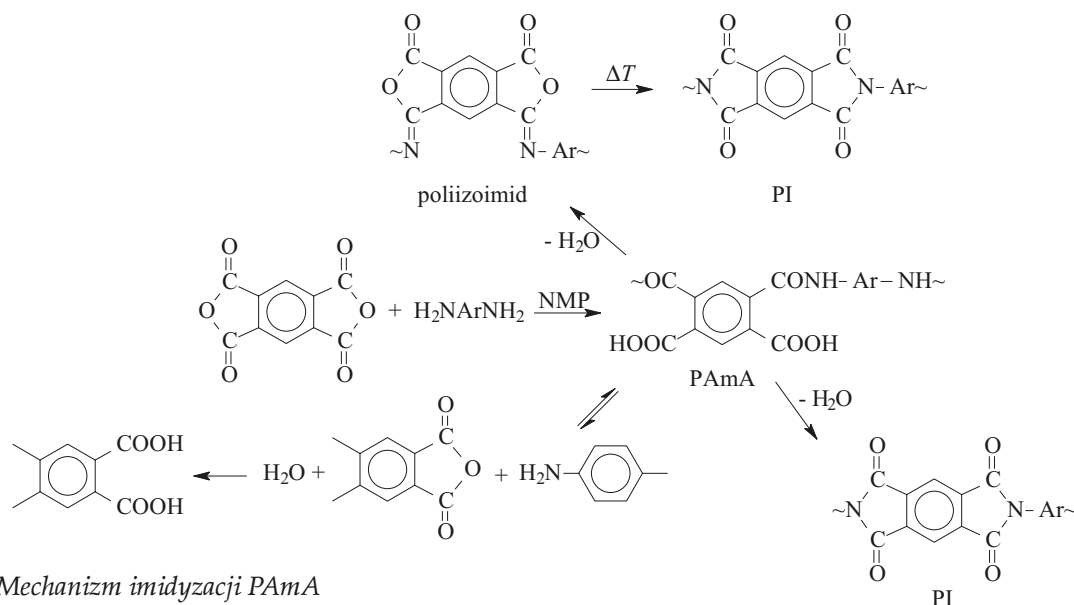
Rys. 2. Rozszczepienie łańcucha polimerowego (SPC) w wyniku hydrolyzy PAmA na podstawie 4,4'-oksydianiliny (ODA) oraz różnych rodzajów dibezwodników [5]: 1 — bezwodnik kwasu bifenylotetrakarboksylowego (BPDA), 2 — dibezwodnik kwasu benzofenonetetrakarboksylowego (BTDA), 3 — perfluoropropylideno-bis(bezwodnik ftalowy) (6FDA), 4 — dibezwodnik oksydifталowy (ODPA), 5 — dibezwodnik piromelitowy (PMDA)

Fig. 2. Scission of polymer chain (SPC) as a result of hydrolysis of PAmA based on 4,4'-oxydianiline (ODA) and on several dianhydrides [5]: 1 — biphenyltetracarboxylic acid anhydride (BPDA), 2 — benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride (BTDA), 3 — perfluoro-propylidene-bis-phthalic anhydride (6FDA), 4 — oxydiphthalic dianhydride (ODPA), 5 — piromellitic dianhydride (PMDA)

hydrolytycznej stabilności PAmA na podstawie PMDA i ODA [5] (rys. 2).

Imidyzacja

Proces termicznej imidyzacji PAmA jest dość skomplikowany [8—13] (schemat A).



Schemat A. Mechanizm imidyzacji PAmA
Scheme A. Mechanism of PAmA imidization

Może więc tworzyć się przejściowo bezwodnik (co prowadzi do degradacji cząsteczki) oraz poliizoimid. W rzeczywistości istnieje wiele jeszcze innych możliwych reakcji prowadzących albo do fragmentacji łańcucha albo do sieciowania fizycznego i chemicznego. Szczegółowo mechanizm imidyzacji PAmA opisano w pracy [13].

Przebieg procesu imidyzacji PAmA zależy w dużym stopniu zarówno od warunków jego prowadzenia (temperatura, czas), jak i od struktury PAmA (konformacja łańcucha, izomery *meta* i *para*) oraz od rodzaju rozpuszczalnika.

Spośród amidowych rozpuszczalników najbardziej efektywne są wspomniane wcześniej NMP i DMAc [8]. Wpływ rozpuszczalnika szeroko opisano w pracach [8–10]. Zaobserwowano silne oddziaływanie między strukturą poli(kwasów amowych) a rozpuszczalnikiem amidowym w wyniku wiązań wodorowych biorących udział w procesie imidyzacji [10].

Feger [9] badał wpływ rozpuszczalnika w procesie imidyzacji w funkcji zmiany właściwości mechanicznych metodą DMTA. Stwierdził, że na początku procesu w temp. 110 °C następuje gwałtowne pogorszenie wytrzymałości mechanicznej folii PMDA/ODA, a wraz ze wzrostem temperatury wytrzymałość folii zwiększa się. Zjawisko to jest wynikiem dekompleksacji NMP/PAmA i zależy od zawartości NMP w folii. Imidyzacja i dekompleksacja wiąże się z dyfuzją NMP i wody, których szybkie usuwanie decyduje o właściwościach folii.

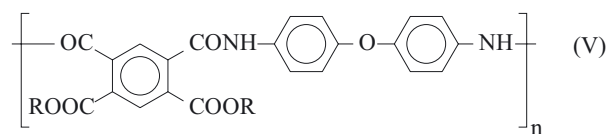
Niezależnie od sposobu przeprowadzania procesu termicznej imidyzacji ciężar cząsteczkowy poli(kwasów amowych), najpierw w temp. 110–170 °C zmniejsza się w wyniku fragmentacji łańcucha, a następnie w temp. >200 °C ponownie zaczyna wzrastać. Prawdopodobnie odbywa się to kosztem grup bezwodnikowych i aminowych we fragmentach cząsteczek powstałych w wyniku degradacji PAmA.

Stopień imidyzacji PAmA można łatwo kontrolować i ilościowo wyznaczać metodą FT-IR lub ramanowską [8, 10, 11]. Pasma absorpcji 1730 cm⁻¹ i 1780 cm⁻¹ w widmach IR są charakterystyczne dla drgań grupy C=O pierścienia imidowego, a pasmo 720 cm⁻¹ — pierścienia bezwodnikowego. Na te pasma mogą nakładać się efekty chemiczne i morfologiczne, co obserwuje się jako przesunięcia pasm [11].

POLI(ALKILOWE DIESTRY KWASÓW AMOWYCH)

Synteza i charakterystyka

Linijowe alkiłowe poli(diestry kwasów amowych) (PAmE) można zapisać wzorem:



gdzie: R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃.

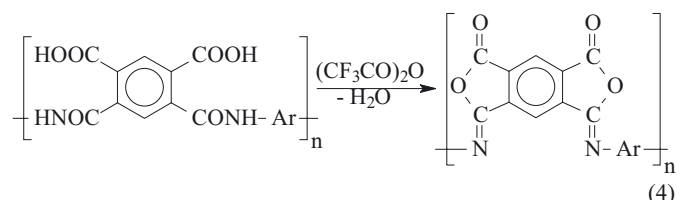
Do korzystnych cech PAmE w porównaniu z PAmA należy zaliczyć [14, 15]:

- wzrost hydrolytycznej stabilności w roztworze, nawet bez chłodzenia;
- rozpuszczalność w niskowrzących rozpuszczalnikach, np. THF;
- przesunięcie reakcji imidyzacji do obszaru wyższej temperatury, co z kolei umożliwia lepsze usuwanie rozpuszczalnika i tym samym ogranicza do minimum porowatość produktu;
- pełniejszą imidyzację.

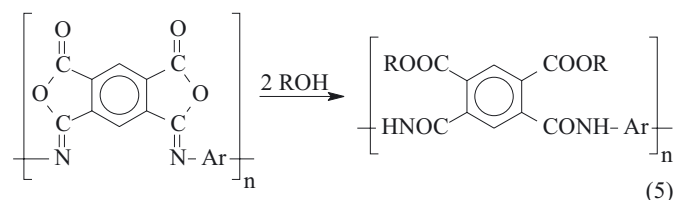
Powstającą w wyniku syntezy mieszaninę izomerów *meta* i *para* PAmE można rozdzielić na drodze frakcjonowanej krystalizacji [15]. Umożliwia to porównanie przebiegu procesu imidyzacji z zastosowaniem czystych izo-

merów lub ich mieszaniny oraz określenie szybkości i temperatury ich cyklizacji.

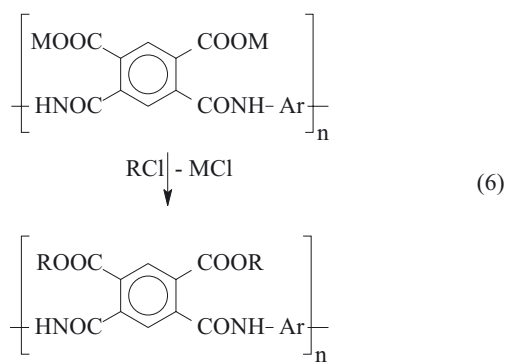
Alkilowe poli(diester kwasów amowych) można otrzymywać kilkoma metodami. Jedną z nich jest metoda, której pierwszy etap polega na dehydratacji PAmA za pomocą bezwodnika trifluoroctowego do poliizomidu [16]:



Poliizomidy, w odróżnieniu od poliimidów, są niezwykle reaktywne, gdyż pierścień izomidowy łatwo ulega otwarciu pod wpływem różnych nukleofilowych czynników, np. alkoholi [16], z utworzeniem odpowiednich diestrów:

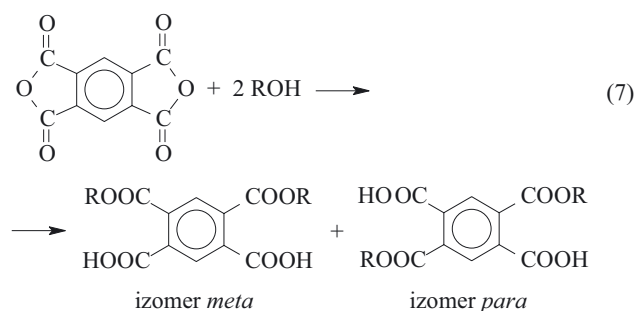


Inną metodą syntezy PAmE jest kondensacja soli PAmA z chlorkami alkilowymi [17]:



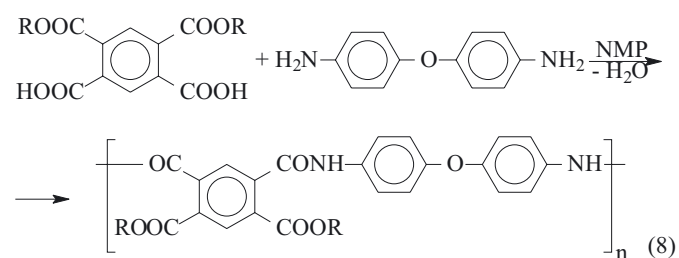
gdzie: R = CH₃, C₂H₅; M = K, Na, Li.

Sole PAmA rozpuszczają się w wodzie, amoniaku oraz w rozcieńczonych roztworach zasad, nie rozpuszczają się natomiast w organicznych rozpuszczalnikach i stężonych zasadach.



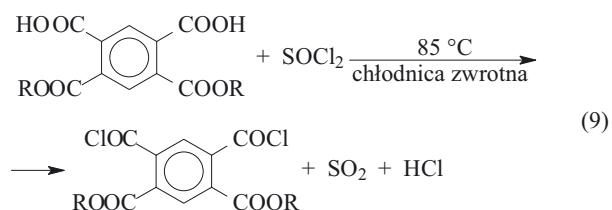
Znaną metodą syntezy PAmE jest też postępowanie zgodnie z którym najpierw otrzymuje się diestry alkilowe z jednej cząsteczki dibezwodnika i dwu cząsteczek alkoholu (równanie 7).

Podczas otwierania pierścienia bezwodnikowego tworzą się tu izomery *meta* i *para*, które można rozdzielać na drodze frakcjonowanej krystalizacji. W wyniku ich polikondensacji z diamina aromaticzną w roztworze NMP powstaje PAmE [18]:

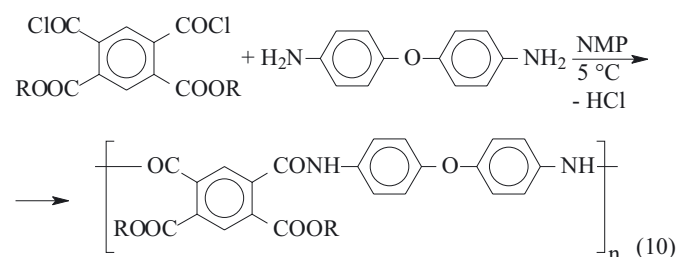


Na pierwszym etapie tej reakcji tworzy się sól aminy, która następnie ulega konwersji z wydzieleniem wody i utworzeniem grup amidowych. Wodę ze środowiska reakcji usuwa się na drodze azeotropowej destylacji z toluenem. Mogą przebiegać tu również reakcje uboczne. Jednak przyjmuje się, że szybkość reakcji grupy karboksylowej z grupą aminową z pośrednim utworzeniem soli jest największa. W ten sposób otrzymuje się PAmE o ciężarze cząsteczkowym 15 000—20 000. Aby uzyskać PAmE o większym ciężarze cząsteczkowym, czas reakcji polikondensacji tych diestrów z diamina aromaticzną należy przedłużyć do kilkunastu godzin, aż do osiągnięcia konwersji soli $\geq 99\%$. Zaletą tego sposobu syntezy PAmE jest prostota i niekorodujące środowisko reakcji.

Kolejnym sposobem syntezy PAmE jest proces, w którym na pierwszym etapie z diestru otrzymuje się chlorek acylowy:



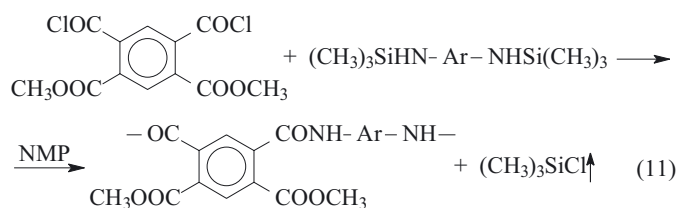
Nadmiar chlorku tionyłu usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość krystalizuje z heksanu. Następnie 3,5-diester metaftaloilu (DEMF) polikondensuje się z diamina aromaticzną w roztworze NMP z dodatkiem trietyloaminy:



Na wydajność tego sposobu syntezy PAmE bardzo niekorzystnie wpływa obecność związanego i wolnego HCl w roztworze oraz konieczność jego usuwania z roztworu, a także podatność na hydrolizę DEMF i korodujące środowisko reakcji. W najprostszym przypadku PAmE wytrąca się z roztworu, przemywa wodą w celu usunięcia HCl i suszy proszek pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymane i oczyszczone PAmE są stabilne w ciągu bardzo długiego okresu czasu [19]. Po rozpuszczeniu w odpowiednim rozpuszczalniku są poddawane termicznej imidyzacji albo stosowane w postaci proszku.

Tą metodą uzyskuje się PAmE o ciężarze cząsteczkowym ok. 70 000 pod warunkiem efektywnego wiązania HCl powstającego w reakcji. Zaletą tej syntezy jest niska temperatura i krótki czas polikondensacji, wadą zaś wieloetapowość reakcji i obecność w PI chlorków, bardzo niepożądanych w przypadku ich stosowania do enkapsulacji elementów mikroelektronicznych.

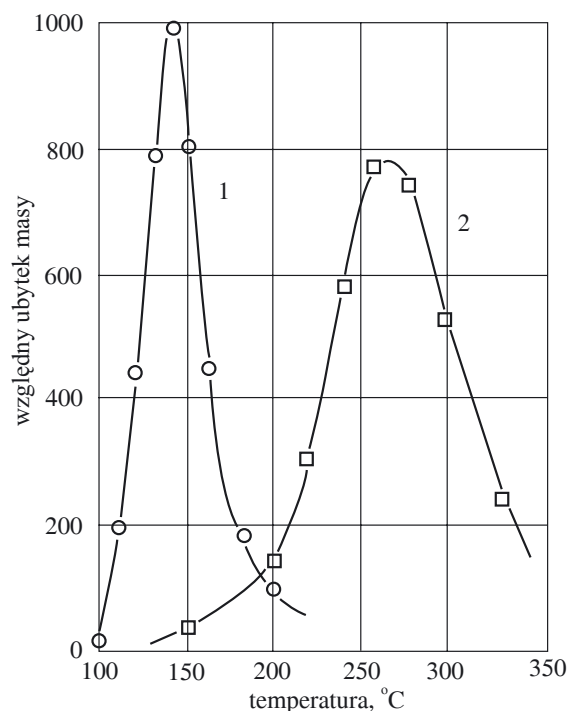
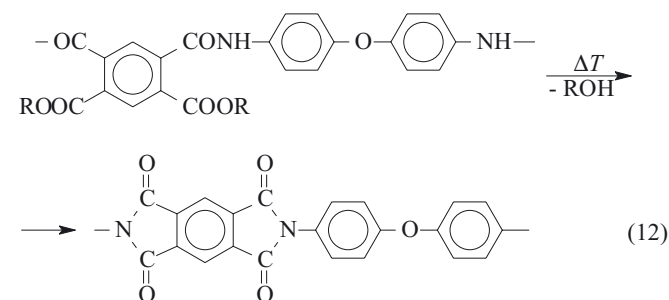
Jeszcze inną metodą syntezy PAmE jest zastosowanie zamiast diamin aromatycznych, *N,N*-bis(trimetylosililo) pochodnych tych amin i DEMF [20–22]:



Reakcję prowadzi się w temp. ok. 0 °C w ciągu 1 h i następnie w temp. 40 °C w ciągu 4 h w obecności azotu [20]. Uzyskany roztwór PAmE można stosować bezpośrednio bez oczyszczania do odlewania folii, ponieważ nie zawiera chlorowodoru.

Imidyzacja

Imidyzacja termiczna alkilowych poli(estrów kwasów amowych) z reguły przebiega w wyższej temperaturze niż imidyzacja poli(kwasów amowych) [19]. Na rysunku 3 widoczne jest przesunięcie maksimum imidyzacji PAmE o ponad 100 °C w stosunku do maksimum imidyzacji PAmA. Imidyzacja w temp. ok. 280 °C umożliwia lepszą separację lotnych składników. Ogólnie biorąc, reakcję imidyzacji PAmE można zapisać poniższym równaniem:



Rys. 3. Zależność stopnia imidyzacji (względnego ubytku masy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i H_2O) PAmA (krzywa 1) i poli(etylowego estru kwasu amowego) (PAmEE) (krzywa 2) od temperatury [19]

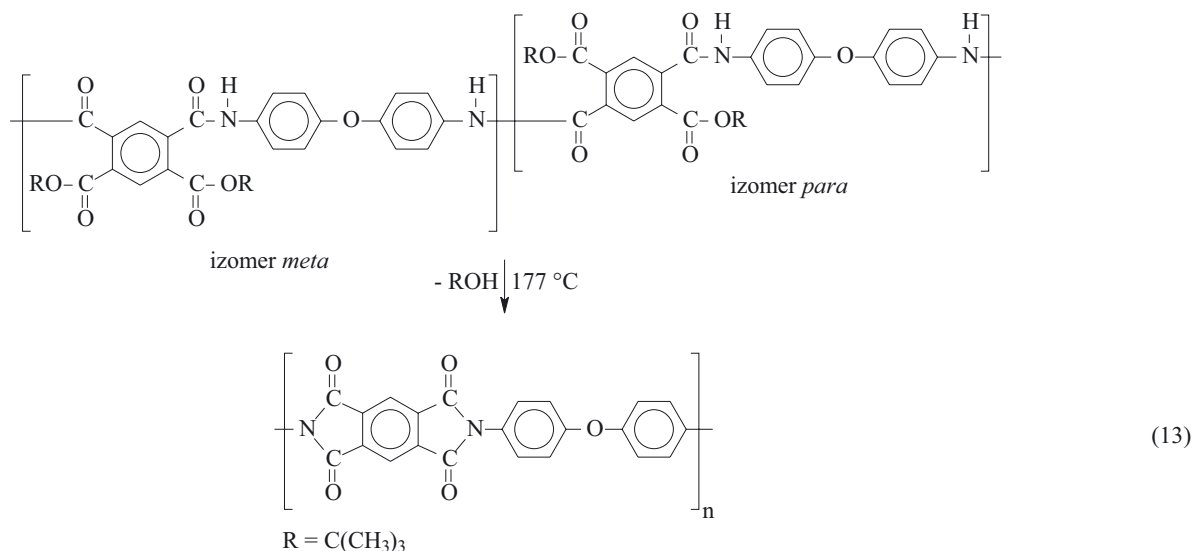
Fig. 3. Temperature dependence of imidization degree (relative weight loss of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O) of PAmA (curve 1) and poly(amic acid ethyl ester) (PAmEE) (curve 2) [19]

Najniższą temperaturą imidyzacji charakteryzują się estry *tert*-butylowe (193 °C), trochę wyższą estry etylowe (255 °C), a najwyższą estry izopropylowe (269 °C) [14]; PAmE z grupami *tert*-butylowymi wykazują doskonałą stabilność hydrolityczną.

W pracy [14] stwierdzono, że grupy *tert*-butylowe PAmA (PMDA/ODA) ulegają szybkiej termicznej eliminacji w temp. ok. 200 °C z wydzielaniem izobutenu i konwersji do poli(kwasów amowych), które również szybko cyklizują. Zaobserwowano, że eliminacja grup *tert*-butylowych w izomerach *meta* lub *para* otrzymanych z bezwodnika piromelitowego i alkoholu *tert*-butylowego przebiega w różnej temperaturze, odpowiednio w temp. 180 °C i 210 °C. Natomiast w przypadku PAmE (PMDA/ODA) otrzymanych z mieszaniny tych izomerów w stosunku 50/50 eliminacja grup *tert*-butylowych następuje w temp. 177 °C [równanie (13)].

Wysoki stopień imidyzacji PAmE osiągnąć cyklizację w mieszaninie NMP i *ortho*-dichlorobenzenu [18].

Stopień termicznej imidyzacji poli(etylowych estrów kwasów amowych) (PAmEE) z PMDA/ODA badano metodą IR (pasma 720 cm^{-1}) [16]. Stwierdzono, że maksimum imidyzacji takich PAmEE następuje w temp. 175–310 °C, natomiast samych PAmA z PMDA/ODA w temp. 150–270 °C, a izomerizacja poliizomidów do poliimidów przebiega w temp. 150–350 °C.



Przeanalizowano także kinetykę termicznej imidyzacji PAmE w warunkach izotermicznych. Na podstawie tych badań ustalono, że szybkość reakcji imidyzacji gwałtownie maleje, gdy stopień konwersji wynosi 68–89 %, a następnie bardzo powoli zbliża się asymptotycznie do wartości ok. 100 % [16]. Stąd uważa się, że w procesie imidyzacji PAmE występują podobne utrudnienia jak podczas imidyzacji wolnych PAmA [23].

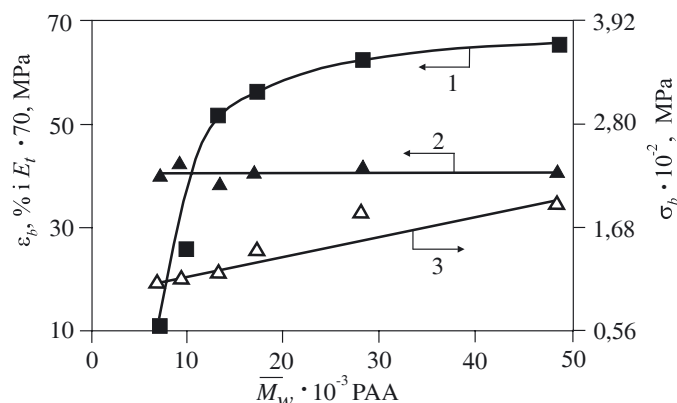
Reaktywność fragmentów amowych porównywano z reaktywnością modelowych kwasów karboksylowych i stwierdzono, że maleje ona wraz ze zmniejszaniem się dodatniego ładunku na atomie węgla: $\text{COOH} > \text{COOR} > \text{COO}^-$.

Rozważano zagadnienie kierunku i szybkości reakcji podczas termicznej imidyzacji w fazie stałej i w roztworze PAmE. Z danych doświadczalnych wynika, że podczas imidyzacji PAmE w roztworze nitrobenzenu następuje tylko nieznaczne zmniejszenie \overline{M}_w , a polidispersyjność niemal nie zmienia się. Natomiast imidyzacja w fazie stałej prowadzi do zmniejszenia się \overline{M}_w i zwiększenia polidispersyjności [24, 25].

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE PI NA PODSTAWIE PAmA i PAmE

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu PI są funkcją ciężaru cząsteczkowego prepolimerów. Optymalne właściwości mechaniczne uzyskuje się w zakresie \overline{M}_w 30 000–80 000 [26, 27]. W celu uzyskania tak dużych ciężarów cząsteczkowych PAmA i PAmE należy ich syntezę prowadzić przy użyciu czystych reagentów w ilościach stechiometrycznych oraz w warunkach zapewniających pełną imidyzację.

Wpływ ciężaru cząsteczkowego PAmA z PMDA/ODA na właściwości mechaniczne PI szczegółowo opisano w pracach [26, 27] (rys. 4). Na przykład folie z takich PAmA charakteryzują się początkowym wyraźnym wzrostem wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_b) wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, natomiast po prze-



Rys. 4. Wpływ ciężaru cząsteczkowego (\overline{M}_w) PAmA (PMDA/ODA) na właściwości mechaniczne PI w temp. 300 K; 1 — wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_b), 2 — moduł przy rozciąganiu (E_t), 3 — naprężenia zrywające (σ_b) [26]

Fig. 4. Effect of PAmA (PMDA/ODA) molecular weight \overline{M}_w at temp. 300 °C on PI mechanical properties: 1 — unit elongation at break (ϵ_b), 2 — tensile modulus (E_t), 3 — stress at break (σ_b) [26]

kroczeniu wartości $\overline{M}_w = 30\ 000$ ϵ_b zmienia się już tylko nieznacznie. Zależność wydłużenia przy zerwaniu od \overline{M}_w najlepiej oddaje wpływ ciężaru cząsteczkowego na inne właściwości mechaniczne.

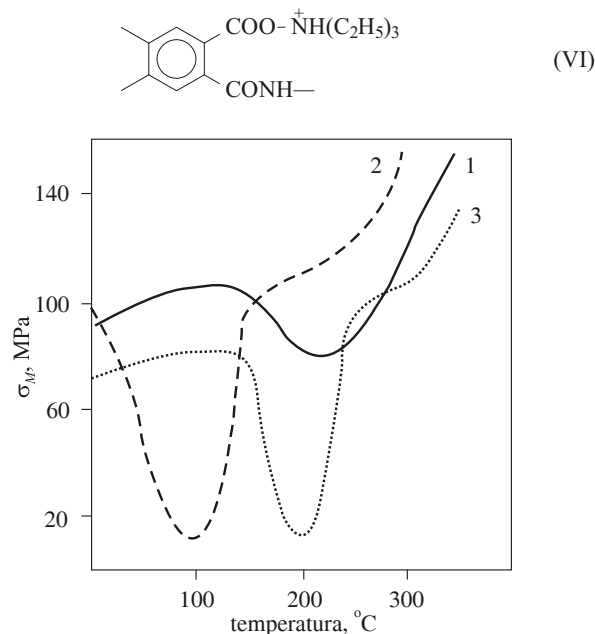
Jak widać z rys. 4, naprężenie zrywające (krzywa 3) folii wzrasta liniowo wraz ze wzrostem \overline{M}_w i gdy $\overline{M}_w = 30\ 000$ wynosi ono 196 MPa. Natomiast moduł przy rozciąganiu (krzywa 2) prawie nie zależy od ciężaru cząsteczkowego. Na podstawie badań doświadczalnych przyjęto, że graniczny ciężar cząsteczkowy PAmA to 10 000; gdy wartość \overline{M}_w jest mniejsza, PI tracą swoje korzystne właściwości mechaniczne [26].

Przyjmuje się, że ciężar cząsteczkowy PI jest niewiele mniejszy od ciężaru cząsteczkowego wyjściowych prepolimerów PAmE i PAAm.

Podobne badania dotyczące PAmE (PMDA/ODA) przedstawiono w pracy [18]. Potwierdziły one również

wyraźną zależność pomiędzy ciężarem cząsteczkowym prepolimeru a właściwościami mechanicznymi PI.

Zmian wytrzymałości na rozciąganie zachodzących w trakcie imidyzacji PAmA wolnego, soli PAmA z Et₃N [wzór (VI)] oraz PAmEE dotyczy publikacja [16]. Z krzywych na rys. 5 widać, że w początkowej fazie imidyzacji



Rys. 5. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie (σ_M) folii z PAmA (PMDA/ODA) podczas imidyzacji [16]: 1 — PAmA wolny, 2 — sól PAmA z trietyloaminą, 3 — PAmEE

Fig. 5. Changes of tensile strength (σ_M) of PAmA (PMDA/ODA) film during imidization [16]: 1 — PAmA, 2 — PAmA salt with triethylamine, 3 — PAmEE

PAmEE (PMDA/ODA) w temp. 150–200 °C wytrzymałość na rozciąganie gwałtownie maleje (minimum na krzywych 2 i 3) wskutek odwracalnych reakcji alkoholizy i hydrolizy. Interesujące jest, że zmiany wytrzymałości PAmA z PMDA/ODA są znacznie mniejsze (krzywa 1). Po przekroczeniu temp. ok. 200 °C następuje szybki wzrost wytrzymałości produktu. Prawdopodobnie odbywa się to kosztem łączenia się fragmentów cząsteczek pochodzących z alkoholizy i hydrolizy.

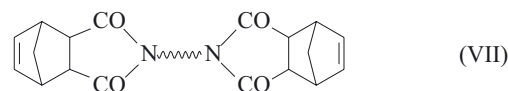
Podobny charakter mają zmiany wytrzymałości wspomnianej już soli trietyloaminowej PAmA o wzorze (VI) (krzywa 2 na rys. 5).

Zmiany wytrzymałości na rozciąganie podczas izomeryzacji poliizomidów do poliimidów w temp. 150–350 °C przebiegają liniowo.

OLIGOIMIDY Z KOŃCOWYMI GRUPAMI NORBORNENOWYMI

Synteza i charakterystyka

Wyjściowymi monomerami stosowanymi w syntezie poliimidów z topliwych oligoimidów o końcowych gru-



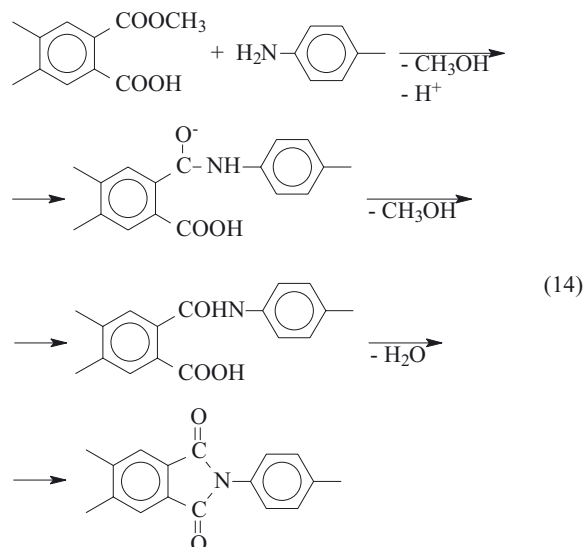
pach norbornenowych (PMR-15) [wzór (VII)] są diestry i diaminy aromatyczne. W handlu omawiane tu produkty są dostępne w dwóch postaciach użytkowych: proszkowej („Hysol”) i roztworów w metanolu („NASA”).

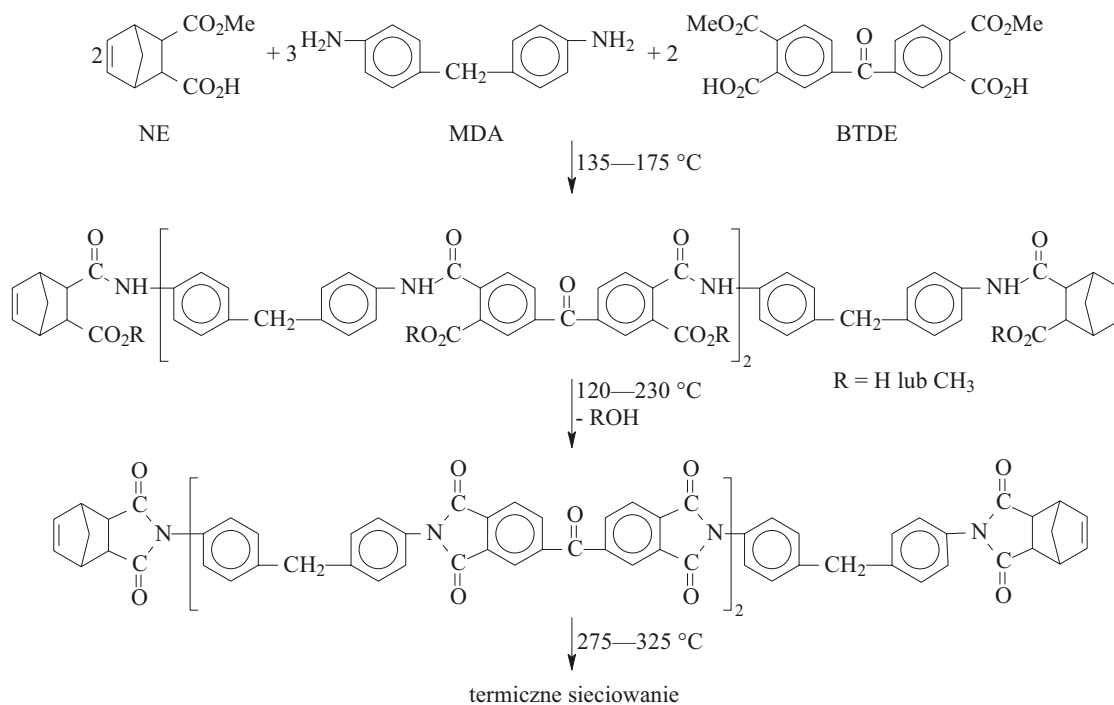
Pierwszą z nich otrzymuje się w reakcji mieszaniny trzech monomerów: bezwodnika kwasu 5-norborneno-2,5-dikarboksylowego (NA), dibezwodnika kwasu benzofenonotetrakarboksylowego (BTDA) i 4,4'-metylenodianiliny (MDA) w roztworze NMP [28]. Oligokwasy amowe wyodrębnia się z roztworu na drodze suszenia rozpyłowego. W celu pełnej imidyzacji dodatkowo jeszcze ogrzewa się je w temp. 200 °C w strumieniu azotu. W ten sposób otrzymuje się proszek o $\bar{M}_w = 1300$, temperaturze topnienia = 220 °C i małej lepkości w stanie stopionym. Podczas utwardzania w temp. 316 °C nie wydzielają się lotne składniki. Ten w pełni zimidyzowany oligoimid stosuje się m.in. do otrzymywania kompozytów metodą napyłania.

Drugi typ oligoimidów otrzymuje się z monoestru kwasu 5-norborneno-2,5-dikarboksylowego (NE) i diestru kwasu benzofenonotetrakarboksylowego (BTDE), które następnie razem z MDA rozpuszcza się w metanolu w stosunku molowym ok. 2 NE:2 BTDE:3 MDA i uzyskuje roztwór 50-proc. (schemat B). Oligoimidy w tej postaci stosuje się do otrzymywania kompozytów metodą impregnacji, suszenia i utwardzania. Wykorzystywanie tego roztworu do produkcji kompozytów jest z punktu widzenia technologicznego i ekonomicznego bardziej korzystne niż stosowanie proszków.

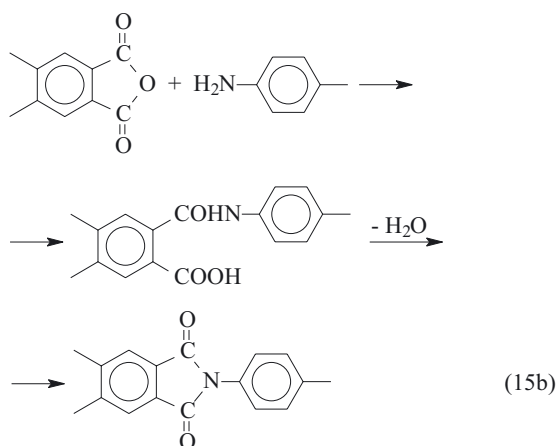
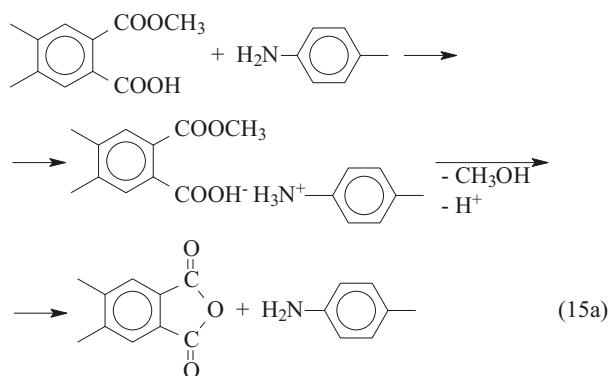
Podobnie przebiega opisany uprzednio proces otrzymywania oligomerów proszkowych z NA zamiast NE.

Mechanizm reakcji monomerów NE i BTDE z MDA jest nadal przedmiotem wielu badań [29]. W odniesieniu do reakcji diestru BTDE z diamina aromatyczną rozwa-





Schemat B. Mechanizm otrzymywania w postaci roztworu oligoimidów z końcowymi grupami norbornenowymi [17]
 Scheme B. Mechanism of oligoimides with nonbornene end groups formation in solution [17]

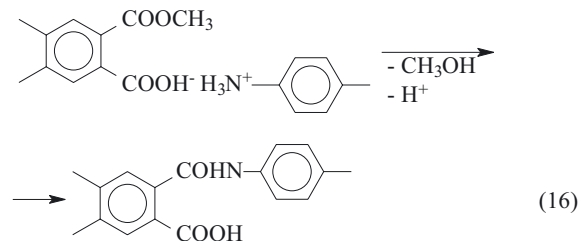


żane są na przykład dwa mechanizmy przebiegu [29, 30]. Według jednego może następować atak nukleofilowy na atom węgla grupy estrowej z udziałem aminy i konwersja do grupy imidowej [30] (równanie 14).

Według innego bardziej prawdopodobnego mechanizmu najpierw tworzy się sól grupy karboksylowej

z aminą po czym następuje przekształcenie do bezwodnika [30] (równanie 15).

Przyjmuje się, że sól ta w stanie stopionym ulega szybko konwersji do grupy amidowej [17]:



Wymienione powyżej reakcje mogą przebiegać w trakcie imidyzacji prepolimeru bądź ewentualnego suszenia zawierającego go prepregu.

Imidyzacja

Proces imidyzacji prepolimeru PMR-15 odbywa się w istocie od samego początku w fazie stałej. Powoduje to pewne trudności w osiągnięciu pełnej imidyzacji, ze względu na ograniczenie ruchliwości grup funkcyjnych i wzrost temperatury zeszklenia prepolimeru w czasie.

Najwięcej informacji o przemianach strukturalnych w trakcie imidyzacji dostarczają badania metodami IR i NMR [17]. Na podstawie analizy widm NMR uzyskujemy dane (półilościowe) o konwersji grup aminowych i estrowych oraz fragmentów bezwodnikowych i soli do grup amidowych lub imidowych. Natomiast widma IR pozwalają na ilościowe wyznaczenie stopnia imidyzacji.

Wykorzystując widma NMR [17] stwierdzono, że optymalna temperatura imidyzacji prepolimeru PMR-15

wynosi 175—190 °C. W tym przedziale temperatury obserwuje się największy ubytek masy, ale, biorąc ilośćowo, zawartość fragmentów bezwodnikowych jest stosunkowo największa. Zanikają one zupełnie dopiero w temp. 205 °C. Natomiast grupy aminowe występują w całym badanym zakresie temperatury 175—205 °C, jednak najmniejszą ich ilość obserwuje się w temp. 190 °C.

Podsumowując te wyniki można stwierdzić, że optymalna temperatura procesu imidyzacji prepolimeru PMR-15 mieści się w przedziale 175—190 °C, jego szybkość jest zbliżona do szybkości imidyzacji liniowych, wielkocząsteczkowych kwasów amonowych, a stopień imidyzacji osiąga największą wartość w ciągu 0,5 h. Utwardzanie kosztem wiązań podwójnych zimidyzowanego prepolimeru następuje najszybciej w temp. 280—315 °C, nawet bez obecności inicjatora rodnikowego.

Ocena właściwości oligomerów w postaci roztworów

Do zalet stosowania omawianych w tym punkcie oligoimidów w postaci roztworów w metanolu należą:

— bardzo mała reaktywność NE i BTDE z diaminą (MDA) w temperaturze pokojowej, a zatem możliwość przechowywania roztworu przez kilka miesięcy bez chłodzenia;

— bardzo mała lepkość 50-proc. roztworu, z czego wynika dobre przesycanie włókien i korzystne właściwości kompozytu;

— możliwość przechowywania wysuszonego prepregu w ciągu długiego okresu czasu.

Do wad należy zaliczyć złożoność reakcji zachodzących *in situ* podczas imidyzacji oraz możliwość występowania produktów lotnych w procesie utwardzania prepregu, co może wpływać na pogorszenie jakości kompozytu; dlatego też w procesie technologicznym należy uwzględnić etap ścisłej kontroli czasowo-temperaturowej imidyzacji prepolimeru oraz suszenia prepregu.

PODSUMOWANIE

Przedstawiono przegląd metod otrzymywania poli(kwasów amonowych) i ich estrów, a także właściwości i zastosowania tych związków jako prepolimerów w syntezie poliimidów.

W każdym przypadku zwrócono szczególną uwagę na stabilność hydrolityczną, która stanowi kryterium wyboru prepolimeru do przetwórstwa. Na podstawie badań zależności właściwości mechanicznych PI od ciężaru cząsteczkowego prepolimerów stwierdzono, że optymalne właściwości uzyskuje się w przypadku M_w w zakresie 30 000—80 000.

LITERATURA

1. Pyun E., Mathisen R. J., Sung C. S. P.: *Macromolecules* 1979, **22**, 1174.

2. Walker C. C.: *J. Polym. Sci., Part A* 1988, **26**, 1649.
3. Cotts P. M., Volksen W., Ferline S.: *J. Polym. Sci., Part B* 1992, **30**, 373.
4. Miwa T., Numata S.: *Polymer* 1989, **30**, 893.
5. Kreuz J. A.: *J. Polym. Sci., Part A* 1990, **28**, 3787.
6. Belnikovich N. G., Denisov V. M., Korzhavin L. N., Frankel S. Y.: *Vysokomol. Soed.* 1981, **A23**, 1268.
7. Sroog C. E.: *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 1976, **11**, 161.
8. Johnson C., Wunder S. L.: *J. Polym. Sci., Part B* 1993, **31**, 677.
9. Feger C.: *Polym. Eng. Sci.* 1989, **29**, 347.
10. Brekner M. J., Feger C., Watson T. J.: *J. Polym. Sci., Part A* 1987, **25**, 2005.
11. Pryde C. A.: *J. Polym. Sci., Part B* 1989, **27**, 711.
12. Laius L. A.: *Vysokomol. Soed.* 1974, **A16**, 2101.
13. Grenier-Loustalot M., Gillard M., Joubert F., Grenier Ph.: *J. Polym. Sci., Part A* 1993, **31**, 2839.
14. Johnson C., Xu H., Wunder S. L., Houlihan F. M., Chin E.: *J. Polym. Sci., Part B* 1992, **30**, 1409.
15. Houlihan F. M., Bachman B. J., Wilkins Jr. C. W., Pryde C. A.: *Macromolecules* 1989, **22**, 4477.
16. Kudryavcev V. V., Koton M. M., Meleshko T. K., Skliskova V. P.: *Vysokomol. Soed.* 1975, **A17**, 1974.
17. Praca zbiorowa: „Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization” (red. Feger C., Khojasteh M. M., McGrath J. E.), Elsevier, Amsterdam 1989, str. 279 i 305.
18. Praca zbiorowa: „Advances in Polyimide Science and Technology” (red. Feger C., Khojasteh M. M., Htoo M. S.), Technomic, Lancaster, PA 1993, str. 201 i 336.
19. Volksen W., Yoon D. Y., Hendrick J. L.: *IEEE, Trans. Components Hybrids Manuf. Technol.* 1992, **15**, 107.
20. Oishi Y., Itai K., Kakimoto M., Imai Y.: *Polym. J.* 1980, **21**, 771.
21. Oishi Y., Padmanaban M., Kakimoto M., Imai Y.: *J. Polym. Sci., Part A* 1987, **25**, 3387.
22. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y.: *J. Polym. Sci., Part A* 1991, **29**, 1925.
23. Korshak V. V., Berestneyva G. L., Bragina P. P.: *Vysokomol. Soed.* 1972, **A14**, 1036.
24. Moldtsova E. D., Timofeyeva G. I., Pavlova S. S., Vygodski I. S., Vinogradova S. V., Korshak V. V.: *Vysokomol. Soed.* 1977, **A19**, 346.
25. Eskin V. Ye., Baranovskaya Y. A., Koton M. M., Kudryavcev V. V., Sklizkova V. P.: *Vysokomol. Soed.* 1976, **A18**, 2362.
26. Volksen W., Cotts P., Yoon D. Y.: *J. Polym. Sci., Part B* 1987, **25**, 2487.
27. Wallach M. L.: *J. Polym. Sci.* 1968, **A-2**, nr 6, 953.
28. Hartness J. T.: *32nd Int. SAMPE Symp. Exh. Proc.* 1987, **2**, nr 6—9 kwietnia, str. 154—168.
29. Garcia D., Serafini T. T.: *J. Polym. Sci., Part B* 1987, **25**, 2275.
30. Johnston J. C., Meador M. A., Alston B.: *J. Polym. Sci., Part A* 1987, **25**, 2175.

Otrzymano 5 XII 2003 r.