

УДК 541.64.:542.954

## ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ СОМОНОМЕРОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЦЕПИ ПРИ СИНТЕЗЕ СОПОЛИИМИДОВ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

Цегельская А.Ю.<sup>1</sup>, Кузнецов А.А.<sup>1</sup>, Носова В.М.<sup>2</sup>, Кисин А.В.<sup>2</sup>

*1 Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)*

*117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70. Лаборатория термостойких термопластов*

*E-mail: kuznets@ispm.ru. тел: (495)332-58-39*

*2 ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС*

*111123, Москва, ш. Энтузиастов, 38. Лаборатория №3*

*E-mail: kuznets24@yandex.ru. тел: (495)673-49-53*

Методом ЯМР <sup>13</sup>C исследована микроструктура цепи сополиимидов, полученных в расплаве БК при 140<sup>0</sup>С сополиконденсацией 2,2-бис-[(3,4- дикарбоксифенокси)-фенил]-пропана (диангидрида А, интермономер) и двух диаминов (сомономеров): ароматического (4,4'-оксидианилин, ОДА) и алифатического (1,6-гексаметилендиамин, ГМДА). Установлено, что как при одновременном, так и при последовательном введении сомономеров формирующаяся цепь имеет статистический порядок распределения звеньев, а при дробном введении интермономера структура сополимера близка к блочной ( $K_M=0,51$ ) с примесью фрагментов статистического сополимера.

**Ключевые слова:** Polyimides, synthesis, copolyimides, chain microstructure, <sup>13</sup>C-NMR

В наших предыдущих работах, посвященных изучению процесса синтеза полиимидов (ПИ) в активной среде - расплаве бензойной кислоты (БК) было показано, что благодаря катализу реакции ацилирования средой и смене скоростьюопределяющей стадии процесс становится слабо чувствительным к строению исходных сомономеров. Это дает возможность расширить круг мономеров для синтеза сополиимидов (СПИ) по сравнению с синтезом в инертных растворителях [1].

В настоящей работе исследована микроструктура цепи сополиимидов, полученных в расплаве БК при 140<sup>0</sup>С сополиконденсацией 2,2-бис-[(3,4- дикарбоксифенокси)-фенил]-пропана (диангидрида А, интермономер) и двух диаминов (сомономеров): ароматического (4,4'-оксидианилин, ОДА) и алифатического (1,6-гексаметилендиамин, ГМДА). Указанные диамины по показателю основности  $pK_b$  различаются на 6 единиц. Микроструктуру цепи исследовали для разных вариантов (1-3) введения сомономеров и интермономера в реакционную систему, а именно:

1) Сомомеры и интермономер вводили в реакционную смесь одновременно;

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке Программы ОХНМ-2 РАН.

2) В реакцию вводили 1,0 моль интермономера и 0,5 моля ГМДА, второй сомономер (ОДА) вводили в реакцию через 30 минут после начала процесса. Реакцию продолжали 1 час. Соотношение ГМДА: ОДА составляло 1:1.

3) К смеси ГМДА и ОДА в расплаве БК дробно добавляли интермономер в течение 40 мин, реакцию продолжали 1 час.

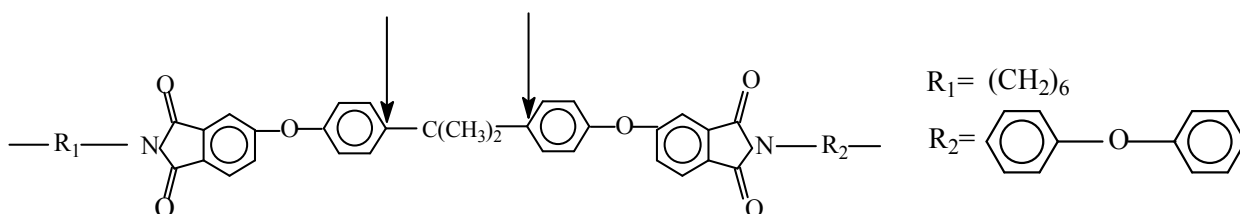
Для количественного описания характера распределения звеньев подобных сополимеров, полученных интербиополиконденсацией, удобно использовать терминологию, введенную Васневым и Кучановым, выражая его через мольные доли гомо- и гетеродиад  $P_{aa}$ ,  $P_{bb}$ ,  $P_{ab}$  [2]. В рамках этого подхода микроструктура цепи определяется коэффициентом микрогетерогенности,  $K_M$ .

$$K_M = P_{ab} [P_{ab} + 2P_{aa}] + P_{ab} [P_{ab} + 2P_{bb}],$$

где  $P_{aa}$ ,  $P_{bb}$ ,  $P_{ab}$  – содержание соответствующих диад. Для смеси двух гомополимеров  $P_{ab} = 0$ ,  $P_{aa} = P_{bb} = 1$ ,  $K_M = 0$ ; для сополимера со строгим чередованием звеньев  $P_{ab} = 1$ ,  $P_{aa} = P_{bb} = 0$ ,  $K_M = 2$ ; для статистического сополимера  $P_{ab} = 0,5$ ,  $P_{aa} = P_{bb} = 0,25$ ,  $K_M = 1$ .

Содержание диад можно определить по спектрам  $^{13}\text{C}$ -ЯМР высокого разрешения. Подобный подход ранее успешно был использован Я.С.Выгодским с сотр. при анализе сополиимидов, полученных в других условиях [3].

В настоящей работе содержание диад в СПИ определяли с использованием спектрометра ЯМР Bruker, AVANCE-600. Отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  к конкретным атомам углерода проводили с использованием методик АРТ, а также путем анализа двумерных (2D-) ЯМР- спектров COSY (гомоядерная корреляция), HSQC (гетероядерная корреляция). Структурно чувствительные четвертичные атомы углерода в молекуле диангидридного фрагмента, по которым рассчитывали мольное содержание диад в цепи, показаны стрелками на структурной формуле сополимера:



Отнесение сигналов к конкретным диадам (табл.1) проведено путем сравнения спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР сополимеров и соответствующих гомополимеров.

Таблица 1.

Отнесение характеристических сигналов ЯМР к диадам в СПИ на основе ГМДА и ОДА.

aa	ab	bb
147,373	147,343; 147,590	147,562

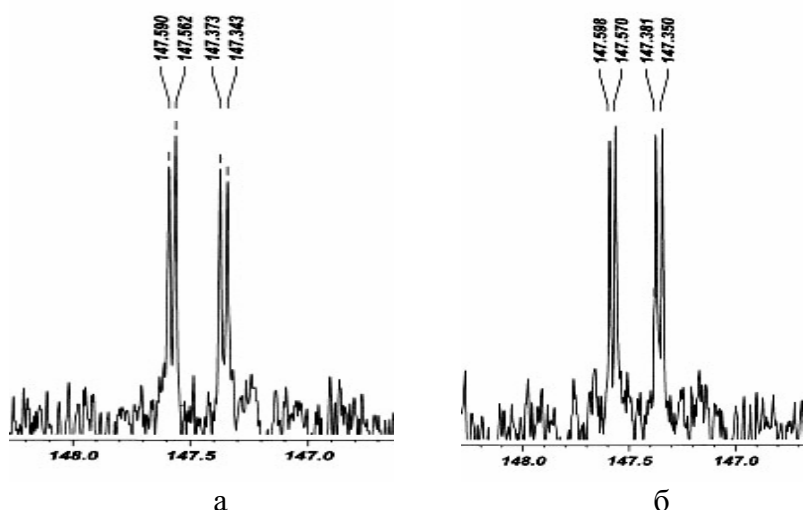


Рис. 1.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектры сополиимидов на основе диангидрида А и диаминов ГМДА и ОДА, полученных при: а – одновременной загрузке (эксперимент 1); б – загрузке в два приема (эксперимент 2).

На рис. 1 представлены экспериментальные данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  для сополимеров, полученных при одновременном (а) и последовательном (б) введении ГМДА и ОДА в реакцию. Можно видеть, что спектры СПИ в своей структурно-чувствительной области (140-150 м.д.) содержат по 4 сигнала одинаковой интенсивности и практически полностью идентичны друг другу.

Результаты анализа микроструктуры приведены в таблице 2. Коэффициент  $K_M$  в экспериментах 1 и 2 практически равен 1.

Таблица 2.

**Микроструктура цепи сополиимида ГМДА/ ОДА/ диангидрид А (0,5:0,5: 1,0) по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  150 МГц**

Обр №	Порядок введения мономеров	Соотношение содержания диад aa/ab/bb	$K_M$
1	Единовременная загрузка обоих сомономеров и интермономера	1:2:1	0,97
2	Весь интермономер и первый сомономер (ГМДА) введены сразу, второй (ОДА) через 30 минут	1:2:1	0,99
3	ГМДА и ОДА введены сразу, а интермономер - постепенно в течение 40 минут	1:0,6:1	0,51

Таким образом, как при одновременном, так и при последовательном введении сомономеров формирующаяся цепь имеет статистический порядок распределения звеньев.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  СПИ, полученного в эксперименте 3, приведен на рис. 2. В этом случае гомоиады “aa” и “bb” преобладают над диадами “ab”; структура сополимера близка к блочной ( $K_M=0,51$ ) с примесью фрагментов статистического сополимера. Обращает на себя внимание, что, согласно теории сополи-

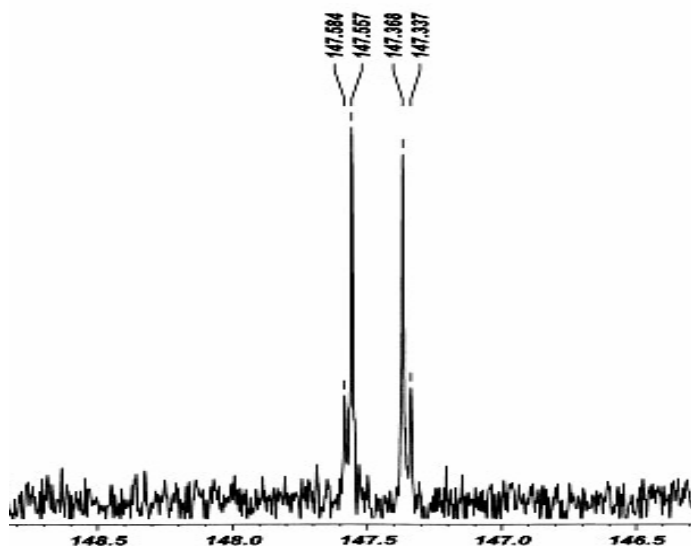


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектры сополиимида на основе диангида А и диаминов ГМДА и ОДА, полученного при дробном введении интермономера (эксперимент 3).

конденсации, получение блок-сополимера при такой загрузке характерно для процессов неравновесной сополиконденсации без обменных реакций.

Таким образом, в экспериментах с загрузкой второго сомономера и интермономера получены результаты, на первый взгляд, взаимно противоречащие друг другу.

Образование статистического сополимера вместо чередующегося в опыте 2 предполагает наличие интенсивно протекающих обменных реакций. Образование блок-сополимера в опыте 3 с дробным введением интермономера,

напротив, предполагает отсутствие обменных реакций. Объяснением кажущегося противоречия может служить то, что при добавлении всего сомономера – диамина сразу выделяется большое количество воды, которая увеличивает скорость обменных реакций.

## Литература

1. Кузнецов, А.А. Одностадийный высокотемпературный синтез полиимидов в расплаве в бензойной кислоте: кинетика реакций, моделирующих стадии поликонденсации и циклизации./ А.А. Кузнецов, А.Ю. Цегельская, П.В. Бузин // Высокомолек. соед. - 2007. - Т. 49. - №11. - С. 1895-1904.
2. Виноградова, С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры./ С.В. Виноградова, В.А. Васнев. - М.: Наука, 2000. - 373 с.
3. Korshak, V.V. Synthesis and investigation of the properties of cardo-copolyimides with different microstructure./ V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, Ya.S. Vygodskii, Z.M. Nagiev, Ya.G. Urman, S.G. Alekseeva, I.Ya. Slonim //Makromolekular chemie. - 1983. - Bd 184. - S. 235-252.

## THE INFLUENCE OF THE ORDER OF COMONOMERS LOADING ON THE MICROSTRUCTURE OF POLYMER CHAIN OF COPOLYIMIDES OBTAINED IN ACTIVE MEDIUM

Tsegelskaya A.Yu<sup>1</sup>, Kuznetsov A.A.<sup>1</sup>, Nosova V.M.<sup>2</sup>, Kisin A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Enikolopov's Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, 70, Profsoyuznaya ul., Moscow, Russia, 117393, Lab. of thermostable plastics  
E-mail: [kuznets@ispm.ru](mailto:kuznets@ispm.ru). Tel.num: +7(495)332-58-39*

<sup>2</sup>*State Scientific Center RF Institute of Chemistry and Technology of Element-organic Synthesis, 38, shos. Entuziastov, Moscow, Russia, 111123, Lab. of spectroscopy ,  
E-mail: [kiso@nmr.center.ru](mailto:kiso@nmr.center.ru) Tel.num: +7(495)673-49-53*

Polymer chain microstructure of copolyimides obtained by direct polycondensation of 2,2-bis-[(3,4-carboxyphenoxy)-phenyl]-propane dianhydride (intermonomer) and two diamines (comonomers): aromatic one (4,4'-oxydianiline) and aliphatic one (1,6-hexamethylene diamine) in "active" medium (molten benzoic acid) was analyzed by means of the high resolution <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. It is established that the two-step loading of both the comonomers to solution of intermonomer as well as the one-step (simultaneously) loading leads to the random copolymer with the composition irregularity coefficient equal  $K_M=1,0$ . The dropwise loading of intermonomer to the mixture of diamines leads to the chain microstructure of block copolymer with the smaller fraction of random copolymer ( $K_M=0,51$ ).

**Key words:** benzoic acid, polyimides, synthesis, copolyimides, random copolymers, block copolymers, chain microstructure, <sup>13</sup>C-NMR.

### Сведения об авторах

№ №	Ф.И.О.	Должность и место работы	Телефон рабочий E-mail
2.	Цегельская Анна Юрьевна	научный сотр., лаборатория термостой- ких термопластов, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН	+7(495)332-5839 <a href="mailto:Kuznets@ispm.ru">Kuznets@ispm.ru</a>
1.	Кузнецов Александр Алексеевич	Заведующий лабораторией термостой- ких термопластов Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН	+7(495)332-5839 <a href="mailto:Kuznets@ispm.ru">Kuznets@ispm.ru</a>
4.	Носова Валентина Мелентьевна	научный сотр. Лаборатории спектро- скопии ГНИИХЭОС	(495)673-49-53 <a href="mailto:kiso@nmr.center.ru">kiso@nmr.center.ru</a>
3.	Кисин Александр Вадимович	Начальник лаборатории спектроскопии	<a href="mailto:kiso@nmr.center.ru">kiso@nmr.center.ru</a>