ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 501, с. 20-26

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГОМОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ[§]

© 2021 г. А. В. Чучалов^{1,2,*}, Б. А. Байминов¹, Ю. В. Биличенко², А. Ф. Косолапов³, С. Л. Семенов³, Е. Г. Кононова¹, М. И. Бузин¹, Е. М. Чайка¹, Е. С. Афанасьев¹, Д. А. Сапожников¹, Я. С. Выгодский¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 15.11.2021 г. Поступило 30.09.2021 г. После доработки 12.11.2021 г. Принято к публикации 15.11.2021 г.

Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в *N*-метил-2-пирролидоне получены карбоксилсодержащие гомополиимиды на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и диангидридов различных тетракарбоновых кислот. Изучено влияние строения диангидрида на свойства формируемых полимеров и показана возможность их применения *in situ* при изготовлении высокотермостабильных первичных покрытий кварцевых световодов.

Ключевые слова: полиимиды, 3,5-диаминобензойная кислота, покрытия световодов **DOI:** 10.31857/S2686953521060054

введение

Ароматические полиимиды (ПИ) обладают качествами, востребованными в современных высокотехнологичных областях: термостойкостью, высокими механическими характеристиками при повышенных и пониженных температурах (вплоть до криогенных), радиационной стойкостью, а доступность сырьевой базы делает их одними из наиболее перспективных термостойких полимеров. На основе полиимидов изготавливают лаки и пленки электроизоляционного назначения (пазовая изоляция, изоляция проводов и кабелей, ленточные провода и кабели и т.п.). Они используются также в качестве мембран, пен, связующих в производстве стекло- и углепластиков, высокомодульных композиционных

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия материалов и т.д. ПИ также находят все большее применение и в роли защитных покрытий световодов [1–6].

Ранее была показана возможность применения органорастворимых ПИ в качестве защитных покрытий световодов [4, 5, 7, 8]. Для достижения необходимой адгезии ПИ-покрытия к поверхности световода и его стабильности во время термических и механических испытаний в раствор ПИ добавляют аппрет, однако раствор с аппретом нестабилен и образует гель через непродолжительное время [9].

Другим известным способом улучшения адгезии является введение в полимер дополнительных функциональных групп, формирующих, например, водородные связи с субстратом. Показано [8–10], что использование 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК) позволяет добиться удовлетворительной адгезии ПИ к поверхности кварцевого световода без добавления аппрета. Однако в данных работах описываются, как правило, сополиимиды на основе дорогостоящих кардовых и других мономеров, а ДАБК используется как сомономер.

Перспективность карбоксилсодержащих полиимидов (КПИ) не ограничивается их применением в роли защитных покрытий. Они представляют значительный интерес для газоразделения [11, 12], электрохимических устройств [13, 14], аэрогелей [15] и создания композиционных материалов различного назначения [16–18]. Основным способом синтеза КПИ в указанных публи-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН".

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

³ Научный центр волоконной оптики

им. Е.М. Дианова РАН — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119333 Москва, Россия

^{*}E-mail: soul551@rambler.ru

кациях является двухстадийный метод, имеющий ряд существенных недостатков [7].

Настоящая работа посвящена одностадийному синтезу гомополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и диангидридов различных тетракарбоновых кислот, в том числе недорогих и многотоннажных, в N-метил-2-пирролидоне, изучению их свойств и исследованию возможности применения полученных растворов КПИ *in situ* в изготовлении защитных покрытий кварцевых световодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения очищали сублимацией в вакууме (20 Па) при температуре, близкой к температуре плавления (в скобках приведены значения *T*_{пл} по данным каталога Aldrich): 3,5-диаминобензойная кислота $T_{\pi\pi} = 235 - 238^{\circ}C (235 - 238^{\circ}C);$ 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)диангидриды 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана $T_{III} = 244-245^{\circ}C$ (244–247°С), бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоно-вой кислоты $T_{\pi\pi} = 218-221$ °С (218–222°С), бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты $T_{\text{пл}}$ 3,3',4,4'-тетра- $= 218 - 221^{\circ}C$ (218–222°C), карбоксидифенилоксида $T_{\pi\pi} = 229 - 230^{\circ}$ C (225-229°С) и 3,3-бис-(3,4-дикарбоксифенил)фталида $T_{\text{TIT}} = 259 - 260^{\circ} \text{C} (260 - 261^{\circ} \text{C}).$

N-метил-2-пирролидон (N-МП) перегоняли над CaH₂ в вакууме. *N*,*N*-Диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), хлороформ (ХЛФ) и циклогексанон (ЦГН) использовали без предварительной очистки.

Синтез полиимидов. (Со)полиимиды синтезировали высокотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств диангидридов тетракарбоновых кислот и 3,5-диаминобензойной кислоты в N-MП. Концентрация полимера в растворе 0.25 г мл⁻¹. Реакцию проводили при 180°С в течение 5–6 ч в среде аргона. Полимеры выделяли осаждением из полученных после синтеза растворов в метанол. Образцы полимеров промывали метанолом в приборе Сокслета в течение двух дней, после чего сушили в вакууме при 200°С до постоянной массы. Выход ПИ близок к количественному.

Изготовление пленок и покрытий. Пленки полимеров получали поливом растворов в N-МП на стеклянную подложку и нагревании при 50– 70°С. Полученные образцы толщиной 20–30 мкм сушили в вакууме при 200°С.

Полиимидные покрытия световодов формовали из растворов полимеров в N-MП ($C = 0.25 \, \text{г мл}^{-1}$) на 9 м вытяжной башне по описанной ранее методике [4, 5].

Методы исследования. Логарифмическую вязкость η_{ln} растворов 0.05 г полимера в 10.0 мл N-МП определяли в вискозиметре Оствальда при 25°С.

ИК-спектры снимали на спектрометре BRUKER "Tensor 37" (Германия), образцы прессовали с KBr.

Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости нагревания 5° С мин⁻¹ на дериватографе Q1500 (фирма MOM, Венгрия) на образцах массой ~15 мг.

Термомеханические кривые снимали на приборе ТА Instruments ТМА Q400 (США): диаметр зонда 2.54 мм, сила нагружения 1Н (100 г), скорость нагревания 5°С мин⁻¹.

Деформационно-прочностные испытания пленок проводили на динамометре типа "Поляни" (Венгрия). Форма образцов – полоски. Размер рабочего участка: 10 × 2.2 мм, толщина 30–50 мкм. Скорость растяжения 0.0186 мм сек⁻¹.

Прочность кварцевых световодов с полиимидным покрытием измеряли методом двухточечного изгиба [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью установления влияния природы диангидрида тетракарбоновой кислоты на свойства КПИ методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации синтезированы полимеры различного строения (рис. 1).

Выбор исходного диангидрида был обусловлен стремлением придать полимеру повышенную тепло- и термостойкость, гибкость или жесткость, органорастворимость, коммерческую доступность и т.д. Синтез КПИ проводили в *N*-метил-2-пирролидоне без традиционно используемого при одностадийном способе катализатора кислотного или основного типа с целью дальнейшего применения раствора ПИ in situ, минуя энерго- и трудозатратные стадии выделения и очистки полимера. Строение синтезированных полимеров подтверждали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полученных КПИ присутствуют характерные для полиимидов полосы поглощения в области 1760 и 1710 см⁻¹, отвечающие анти- и симметричным колебаниям карбонильной группы имидного цикла, а также полосы в области 720 и 1380 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связи N-C имидного цикла.

КПИ-1 и КПИ-2 на основе наиболее коммерчески доступных диангидридов бензол-1,2,4,5тетракарбоновой кислоты и бензофенон-3,3',4,4'тетракарбоновой кислоты выпадали в осадок на начальной стадии синтеза и нерастворимы в N-МП, *м*-крезоле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, циклогексаноне и хлороформе (табл. 1).



Рис. 1. Строение синтезированных КПИ.

Одним из способов улучшения растворимости ПИ является введение мостиковых "шарнирных" групп в основную цепь макромолекул. Так, включение простой эфирной связи в **КПИ-3** придает полимеру растворимость в N-МП. Однако при хранении раствор **КПИ-3** склонен к гелеобразованию (рис. 2а), что, по-видимому, связано с ориентацией макромолекул и созданием физической сетки зацеплений. При этом образующийся гель не разрушается при продолжительном нагревании или охлаждении. Выделенный после синтеза **КПИ-3** сохраняет растворимость в N-МП (табл. 1). Полученный **КПИ-3** обладает логарифмической вязкостью $\eta_{ln} = 1.0 \text{ дл } \text{г}^{-1}$ и характеризуется высокими значениями температуры стеклования и температуры 10%-й потери массы ($T_c = 330^{\circ}\text{C}$, $T_{10\%} = 520^{\circ}\text{C}$), а также образует прочные пленки с весьма высокой деформируемостью ($\sigma = 140 \text{ МПа}$, E = 1.2 ГПа, $\varepsilon = 15\%$), что важно при изготовлении покрытий световодов.

На основе 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-*бис*-(фталевого ангидрида) синтезирован КПИ-4. Такой полимер растворим уже в широком круге органических растворителей: N-MП, *N*,*N*-диметилформамиде, диметилсульфоксиде, циклогексаноне и хлороформе. Однако получен-

Полимер	Растворитель							
	N-МП	ДМСО	ДМФА	Циклогексанон	Хлороформ			
КПИ-1	a	—	—	—	—			
КПИ-2	—	—	—	—	—			
КПИ-3	$+^{\delta}$	—	—	—	—			
КПИ-4	+	+	+	+	+			
КПИ-5	+	+	+	+	+			
КПИ-6	+	+	+	+	—			

Таблица 1. Растворимость КПИ

 a Не растворяется при комнатной температуре; $^{\textit{6}}$ растворяется.



Рис. 2. Фотографии геля на основе **КПИ-3** (а) и стабильного раствора **КПИ-4** в N-МП (б).

ный высокомолекулярный КПИ-4 ($\eta_{ln} = 0.6 \text{ дл r}^{-1}$) характеризуется меньшими значениями тепло- и термостойкости ($T_c = 270^{\circ}$ С, $T_{10\%} = 470^{\circ}$ С), по сравнению с КПИ-3, что, очевидно, обусловлено наличием в основной цепи макромолекул значительной доли алифатических фрагментов и простых эфирных связей. При этом относительно невысокая T_c и хорошая растворимость позволяют существенно облегчить его переработку.

Для улучшения термических характеристик и сохранения растворимости синтезирован **КПИ-5** на основе диангидрида 2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Полиимид имеет более высокую теплостойкость ($T_c = 340^{\circ}$ С, $T_{10\%} = 470^{\circ}$ С), чем **КПИ-4**, а благодаря объемным гексафторизопропилиденовым группам, растворим в широком круге органических растворителей (табл. 1). Механические свойства формируемых **КПИ-5** пленок оказались ниже, чем у других карбоксилсодержащих полиимидов. Вероятно, это является следствием невысокого значения логарифмической вязкости полученного **КПИ-5**,

которая составила 0.4 дл г⁻¹. Отметим, что более высокомолекулярный **КПИ-5** можно получить в среде *м*-крезола ($\eta_{in} = 0.6$ дл г⁻¹). Однако такой полимер все равно формирует пленки с невысоким разрывным удлинением ($\sigma = 60$ МПа, E = 0.9 ГПа, $\varepsilon = 7\%$), что исключает его использование в качестве покрытий.

Синтезирован **КПИ-6**, который растворим в органических растворителях (табл. 1) за счет объемной фталидной группы в ангидридном фрагменте и, как и **КПИ-5**, обладает высокой теплостойкостью ($T_c = 340^{\circ}$ С), а также термостойкостью, превышающей другие исследованные КПИ ($T_{10\%} = 520^{\circ}$ С). Однако невысокая прочность и хрупкость формируемых им пленок препятствуют его применению.

Согласно данным табл. 1, КПИ-3 и КПИ-4 с гибкой простой эфирной связью формируют более деформируемые и прочные пленки. Поэтому полученные после синтеза растворы КПИ-З и КПИ-4 использовали для нанесения покрытий на кварцевые световоды (рис. 3) [4, 5, 8]. Результаты измерений прочности световодов до и после испытаний представлены в виде графиков Вейбулла на рис. 4. Каждая точка на графике соответствует прочности на изгиб отдельного участка световода, а количество точек отвечает числу проведенных испытаний для каждого образца [19]. Термические испытания световодов с первичными защитными покрытиями необходимы для оценки возможности изготовления вторичного высокотемпературного кожуха и прогнозирования срока службы световода [20].

Наилучшие результаты были достигнуты для световода с покрытием из **КПИ-4** (рис. 3, 4): усредненная исходная прочность световода равна 5.6 ± 0.1 ГПа, после выдержки при 300°С в течение 72 ч прочность световода возросла на 5% (рис. 4а), что обусловлено удалением остаточного растворителя [4].

Полимер	η _{ln} , дл г ⁻¹ (N-МП)	$T_{\rm c}$, °C	<i>T</i> _{10%} , °С (на воздухе)	Свойства пленок		
				σ, МПа	<i>Е</i> , ГПа	ε, %
КПИ-3	1.0	330	520	140	1.2	15
КПИ-4	0.6	270	470	100	0.9	14
КПИ-5	0.4	340	470	хрупкая		
КПИ-5	0.6	340	470	60	0.9	7
(<i>м</i> -крезол) ^{<i>a</i>}						
КПИ-6	0.4	370	520	70	0.9	7

Таблица 2. Свойства ПИ

η_{ln} – логарифмическая вязкость; *T*_c – температура стеклования; *T*_{10%} – температура 10%-ной потери массы; σ – прочность на разрыв, *E* – модуль упругости при растяжении, ε – относительное удлинение при разрыве. ^{*a*} Свойства **КПИ-5**, синтезированного в *м*-крезоле.



Рис. 3. Кварцевый световод с покрытием из КПИ-4.



Рис. 4. Прочность образцов световодов с покрытием из **КПИ-4** до и после термических испытаний при 300°С (а) и 350°С (б), а также до и после гидролитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла. *F* – накопленная вероятность разрушения световода.

Несмотря на невысокую T_c КПИ-4, равную 270°С, световод с покрытием из него способен длительно (72 ч) выдерживать температуру 300°С (рис. 4а). Появление дефектов в покрытии, при-

водящее к значительному снижению прочности световода, зафиксировано после 1 ч выдержки при 350°С (рис. 4б). Кроме того, покрытие на основе данного КПИ проявляет гидролитическую

устойчивость и сохраняет высокую прочность после 7 сут выдержки в воде (рис. 4в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что гомополиимиды на основе 3,5-диаминобензойной кислоты могут быть как нерастворимыми при применении диангидридов тетракарбоновых кислот, формирующих жесткоцепную структуру полимера, так и растворимыми в различных органических растворителях при использовании диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих мостиковые "шарнирные" или объемные "кардовые" фрагменты. Исследовано влияние строения КПИ на их свойства и свойства получаемых из них покрытий. Установлена значительная термическая устойчивость покрытия световода, изготовленного из карбоксилированного полиимида на основе 3.5-диаминобензойной кислоты и 4.4'-(4.4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевого ангидрида) (72 ч при 300°С без потери прочности световодом). Полученные покрытия имеют сопоставимую с коммерческим аналогом CeramOptecTM (Латвия) термостабильность и превосходят его по гидролитической устойчивости [4, 7].

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть аналитических исследований выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА. Диангидрид 3,3-бис-(3,4дикарбоксифенил)фталида предоставлен ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-17035 мк. Исследования свойств полимеров были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chang K.-C., Hsu C., Lu H., Ji W., Chang C., Li W., *Chuang T., Yeh J., Liu W., Tsai M.* // Express Polym. Lett. 2014. V. 8. № 4. P. 243–255. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.28
- Mater. 2004. V. 52. № 2. P. 475-486. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.031
- № 10. P. 4242–4248. https://doi.org/10.1021/cm0202310
- 2. Yu Y.-H., Yeh J.-M., Liou S.-J., Chang Y.-P. // Acta
- 3. Chang C.-C., Chen W.-C. // Chem. Mater. 2002. V. 14.
- 4. Косолапов А., Пластинин Е., Семенов С., Байминов Б., кие сообщения по физике физического института им. П.Н. Лебедева РАН. 2017. V. 44. № 6.

- 5. Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Ерин Д.Ю., Забегаева О.Н., Куштавкина И.А., Нищев К.Н., Выгодский Я.С., Дианов Е.М. // Квантовая электроника. 2015. V. 45. № 4. P. 330-332.
- 6. Zhang Y., Qu L., Liu J., Wu X., Zhang Y., Zhang R., Qi H., Zhang X. // J. Coat. Technol. Res. 2019. V. 16. № 2. P. 511-520. https://doi.org/10.1007/s11998-018-0129-5
- 7. Сапожников Д., Байминов Б., Чучалов А., Семенов С., Косолапов А., Забегаева О., Выгодский Я. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2020. V. 62. № 1. Р. 44-52. https://doi.org/10.31857/S2308113920010076
- 8. Сапожников Д., Байминов Б., Выгодский Я. // Высокомолек. соед. Сер. С. 2020. V. 62. № 2. Р. 166-173. https://doi.org/10.31857/S2308114720020132
- 9. Sapozhnikov D.A., Bavminov B.A., Zabegaeva O.N., Alexeeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Buzin M.I., Vygodskii Y.S. // High Perform. Polym. 2017. V. 29. № 6. P. 663–669. https://doi.org/10.1177/0954008317696567
- 10. Сапожников Д., Чучалов А., Байминов Б., Шибаева П., Чайка Е., Бузин М., Косолапов А., Семенов С., Выгодский Я. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. Р. 1486-1491.
- 11. Liu Z., Liu Y., Qiu W., Koros W.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 35. P. 14877-14883. https://doi.org/10.1002/anie.202003910
- 12. Liu Y., Liu Z., Liu G., Qiu W., Bhuwania N., Chinn D., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 2020. V. 593. P. 117430. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117430
- 13. Panangala S.D., Karunaweera C., Jayawickramage R., Balkus K.J. Jr., Ferraris J.P. // ACS Appl. Polym. Ma-ter. 2019. V. 1. № 11. P. 3203–3209. https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00873
- 14. *Pham H.Q., Kim G., Jung H.M., Song S.W.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 2. P. 1704690. https://doi.org/10.1002/adfm.201704690
- 15. Pei X., Zhai W., Zheng W. // Langmuir. 2014. V. 30. № 44. P. 13375–13383. https://doi.org/10.1021/la5026735
- 16. Zheng X., Liu J., Wang K., Liu R., Yuan Y., Liu X. // Prog. Org. Coat. 2018. V. 124. P. 122-128. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.002
- 17. Huang F., Rad A.T., Zheng W., Nieh M.-P., Cornelius C.J. // Polymer. 2017. V. 108. P. 105-120. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.046
- 18. Huang F., Cornelius C.J. // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. P. 110-122. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.003
- 19. Matthewson M.J., Kurkjian C.R., Gulati S.T. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 11. P. 815-821. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07366.x
- 20. Stolov A.A., Simoff D.A. // J. Therm. Anal. Calorim. https://doi.org/10.1007/s10973-020-10146-7

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF HOMOPOLYIMIDES BASED ON 3,5-DIAMINOBENZOIC ACID

A. V. Chuchalov^{a,b,#}, B. A. Bayminov^a, Y. V. Bilichenko^b, A. F. Kosolapov^c, S. L. Semjonov^c, E. G. Kononova^a, M. I. Buzin^a, E. M. Chaika^a, E. S. Afanasyev^a, D. A. Sapozhnikov^a, and Y. S. Vygodskii^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation ^b Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation ^c Fiber Optics Research Center, Russian Academy of Sciences, 119333 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: soul551@rambler.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 15.11.2021

Carboxyl-containing homopolyimides based on 3,5-diaminobenzoic acid and various tetracarboxylic acid dianhydrides were synthesized by one-step high-temperature polycondensation in *N*-methyl-2-pyrrolidone. Effect of the dianhydride structure on the obtained polymers properties has been studied. The possibility of their use *in situ* in manufacture of the highly thermostable primary coatings of silica fibers has been shown.

Keywords: polyimides, 3,5-diaminobenzoic acid, optical fiber coatings