

MODIFIKOVANÉ POLYIMIDY

VLADIMÍR ŠINDELÁŘ, RADKA HOBZOVÁ
a PETR SYSEL*

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: petr.sysel@vscht.cz

Došlo 17.1.03, přepracováno 26.2.03, přijato 9.4.03.

Klíčová slova: polyimidy, modifikace, kopolymer

Obsah

1. Úvod
2. Modifikované polyimidy
 - 2.1. Poly(imid-siloxany)
 - 2.1.1. Lineární poly(imid-siloxany)
 - 2.1.2. Síťované poly(imid-siloxany)
 - 2.2. Poly(imid-urethany)
 - 2.4. Poly(ester-imidy)
 - 2.5. Poly(amid-imidy)
 - 2.6. Poly(ether-imidy)

1. Úvod

Aromatické polyimidy (PI) patří mezi polymery s vynikajícími užitnými vlastnostmi („high-performance“ polymery), a to především pro svou velmi dobrou mechanickou, chemickou a dielektrickou odolnost, kterou si zachovávají v širokém rozmezí teplot (přibližně -150 až 250 °C). Tyto vlastnosti – spolu s dobrou adhezí k některým typům substrátů, odolností

k ionizujícímu záření a dalšími příznivými charakteristikami – vedou k aplikacím PI v mikroelektronice, elektrotechnice, leteckém průmyslu, výzkumu kosmu a v posledním období také k použití v oblasti separačních technologií využívajících polymerních membrán¹.

Nejčastěji využívaným je dvoustupňový postup přípravy PI (cit.^{1,2}), při kterém v prvním stupni vzniká reakci dianhydridu aromatické tetrakarboxylové kyseliny s aromatickým diaminem ve vhodném rozpouštědle (např. *N*-methyl-2-pyrrolidonu, NMP) polyimidový prekurzor – polyamová kyselina (polyamidkarboxylová kyselina, PAKK) (I). V druhém stupni probíhá vlivem zvýšené teploty nebo působením dehydratačního činidla imidizace PAKK za vzniku PI (II).

Ar a Ar' jsou čtyř- a dvojjaderné aromatické struktury.

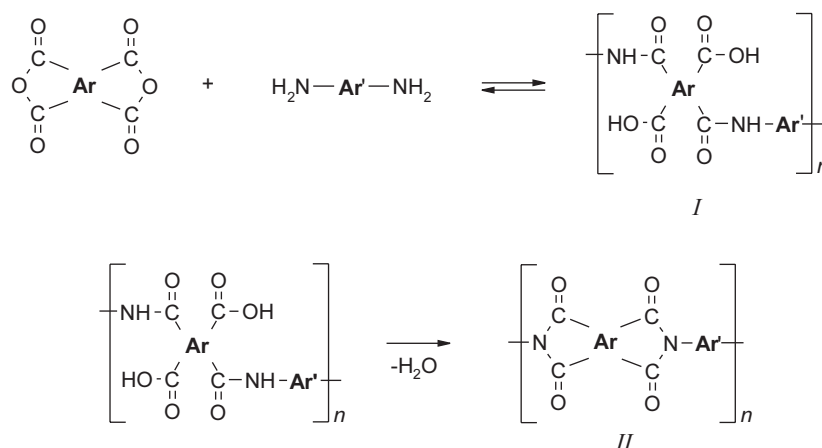
Polyimidy takto připravené jsou většinou nerozpustné a netavitelné a někdy mají i nevyhovující vlastnosti z hlediska sorpce vody, relativní permitivity, koeficientu teplotní roztažnosti a propustnosti pro plyny a páry organických látek. Polymery s řadou vynikajících vlastností PI a vlastnostmi potřebnými pro požadovanou aplikaci lze připravit vhodnou modifikací složením výchozí polymerizační směsi. Vlastnosti finálních materiálů jsou řízeny zastoupením polyimidové a nepolyimidové (modifikační) složky.

Modifikace lineárních PI spočívá:

- a) ve vytvoření kopolymerů s komponentami, které činí řetězce ohebnější, jako je tomu u poly(imid-siloxanů) a poly(imid-urethanů),
- b) v náhradě části imidových cyklů v polymerním řetězci méně rigidními strukturami, jako je tomu např. u poly(ester-imidů), poly(amid-imidů) a poly(ether-imidů).

Lineární modifikované PI mají často sníženou tepelnou a chemickou stabilitu¹.

Celková stabilita polymerů může být zvýšena propojením lineárních řetězců do trojrozměrné struktury. Síťování PI je možno zprostředkovat vzájemnou reakcí reaktivních skupin



* autor pro korespondenci

vázaných nejčastěji na koncích lineárních polyimidových řetězců¹ (nacházejí využití zejména jako polymerní matrice pro přípravu kompozitů) nebo lze k síťování použít nepolyimidové složky, a tak vytvořit síťované modifikované PI. Druhá možnost je zatím popsána pouze v nízkém počtu prací^{3–8} pocházejících většinou z několika posledních let.

Modifikované PI se nejčastěji používají v podobě tenké vrstvy jako ochranné filmy, dielektrické vrstvy a separační membrány. Ačkoliv PI, včetně modifikovaných forem, představují z kvantitativního hlediska téměř zanedbatelný podíl z celkové produkce polymerů, jsou na druhé straně v některých progresivních aplikacích téměř nezastupitelné.

V tomto příspěvku jsou uvedeny některé novější syntetické postupy vedoucí k modifikovaným PI, diskutovány jejich vlastnosti a využití. Zvýšená pozornost je věnována síťovaným modifikovaným PI, u nichž je modifikační složka využita k propojení polyimidových řetězců do trojrozměrné struktury.

2. Modifikované polyimidy

2.1. Poly(imid-siloxany)

Názvem poly(imid-siloxany) jsou označovány kopolymery, ve kterých je polyimidový řetězec modifikován oligo- nebo polysiloxanovými bloky, nejčastěji poly(dimethylsiloxany). Modifikace polyimidových řetězců polysiloxany vede nejen ke zvýšení rozpustnosti, ale navíc se zvyšuje jejich houževnatost a adheze k substrátu, snižuje se navlhavost a relativní permitivita. Ve srovnání s PI se výrazněji nemění teplotná

stabilita⁹. Mezi komerční produkty patří Siltem firmy General Electric.

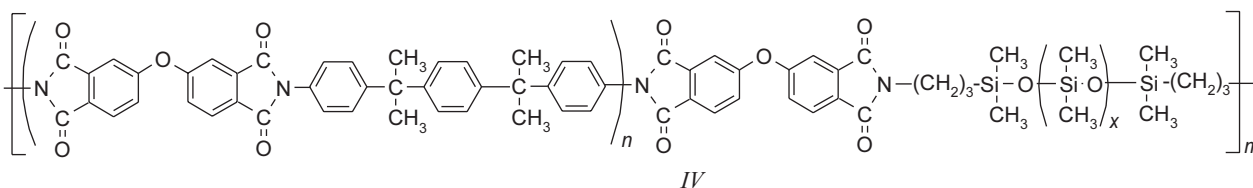
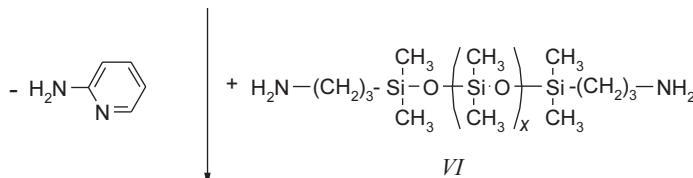
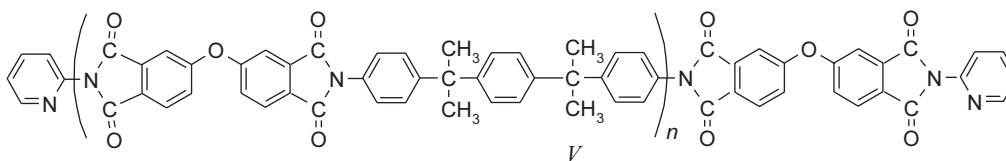
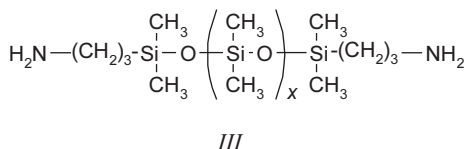
Poly(imid-siloxany) nacházejí uplatnění při přípravě teplotně odolných lepidel a speciálních krycích vrstev, jsou využitelné i jako separační membrány pro dělení plynných i kapalných směsí. Vlivem působení organických rozpouštědel může docházet u lineárních poly(imid-siloxanů) k nevratným fyzikálním změnám v jejich struktuře. V tomto případě, ale i v dalších, kde je vyžadována zvýšená celková stabilita, se jako vhodná alternativa ukazují síťované poly(imid-siloxany)^{3,4}. Samostatnou skupinu blízkou poly(imid-siloxanům) tvoří hybridní materiály PI – oxid křemičitý¹⁰.

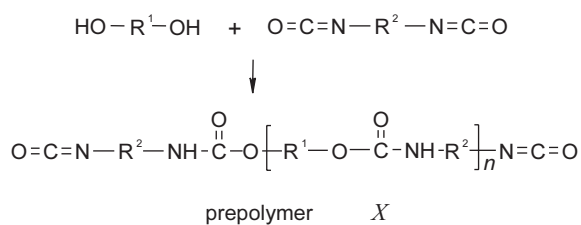
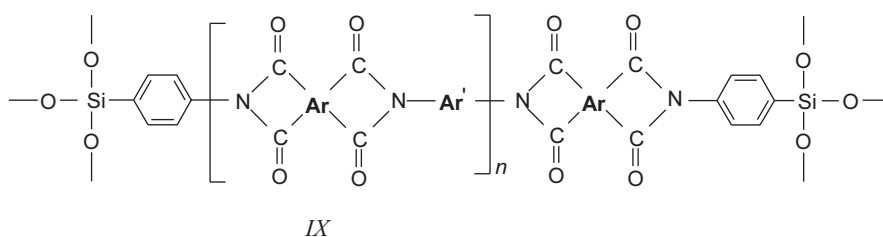
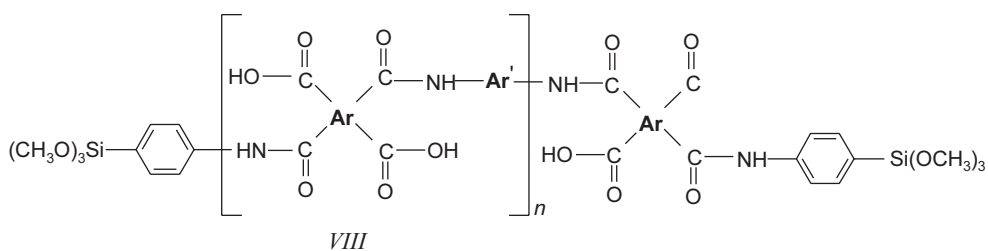
2.1.1. Lineární poly(imid-siloxany)

V současnosti se při přípravě lineárních poly(imid-siloxanů) převážně vychází z vhodně terminovaných siloxanových oligomerů s číselným průměrem molární hmotnosti v rozsahu 10^2 až 10^3 g.mol⁻¹. Příkladem jsou poly(imid-siloxany) připravené reakcí aromatického dianhydridu s poly(dimethylsiloxany) s krátkými řetězci terminovanými aminopropylovými skupinami⁹ (III).

Oligomer je často použit společně s aromatickým diaminem a jejich poměr je volen v závislosti na požadovaných vlastnostech produktu. Syntéza je prováděna obdobně jako je tomu v případě PI. V rozpouštědlech používaných při dvoustupňové přípravě PI (NMP) se siloxanové oligomery nerozpouštějí, proto se k nim často přidává určitý podíl např. tetrahydrofuranu⁹.

Kromě nahodilých (statistických) kopolymerů lze připravit blokové poly(imid-siloxany), při jejichž přípravě je nejdříve syntetizován vhodně terminovaný PI, který v druhém kroku reaguje s vhodně končeným siloxanovým oligomerem. K přípravě blokových lineárních poly(imid-siloxanů) (IV) lze využít transimidační reakci polyimidového oligomeru, nesoucího na obou koncích řetězce 2-aminopyridinovou skupinu (V), s polysiloxanem končeným aminoalkylem (VI) nebo aminoarylem⁹.



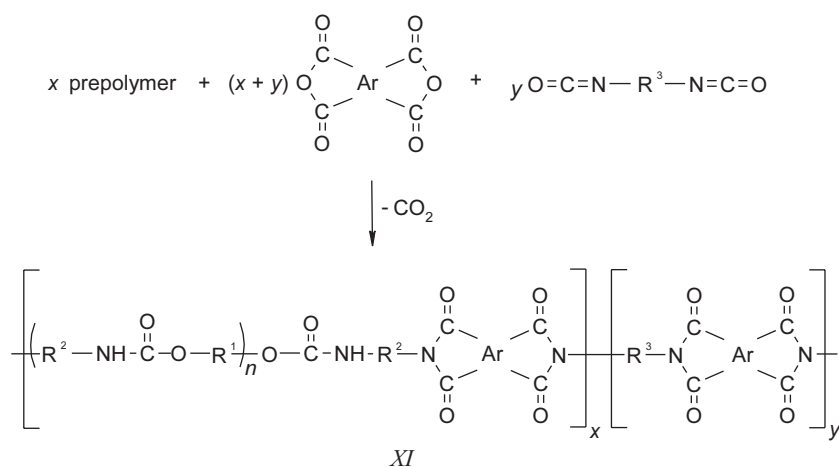


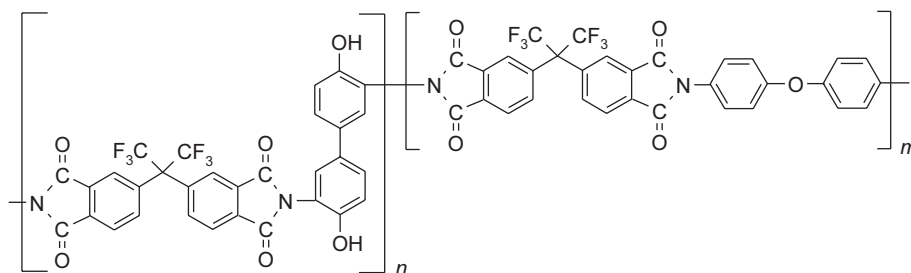
pustnost v různých organických rozpouštědlech (THF, chloroform). Produkty zesíťované TMDS ve většině rozpouštědel botnaly, na rozdíl od kopolyimidů zesíťovaných H-PSX. Dále bylo prokázáno, že síťováním lze zvýšit tepelnou stabilitu a snížit koeficient teplotní roztažnosti produktů. Nárůstu hodnot pevnosti a modulu v tahu ve srovnání s nezesíťovanými kopolyimidy bylo dosaženo u materiálů s vyšším obsahem polysiloxanové složky nesoucí vinylové skupiny (více než 30 hm.%). U těchto produktů síťovací účinek převažuje nad změkčujícím efektem polysiloxanových segmentů.

Příprava PI síťovaných krátkými –Si–O–Si– sekvencemi je popsána v práci⁴. Byla připravena PAKK terminovaná (4-aminofenyl)trimethoxysilanem (VIII). Po přidavku vypočteného množství vody probíhá hydrolyza alkokyskupin. Během následné tepelné expozice reagují hydroxyskupiny za vzniku skupin –Si–O–Si– a tvoří se imidové cykly (IX). Produkty testované jako mezivrstvá dielektrika vykazovaly vyšší tepelnou stálost a nižší koeficient teplotní roztažnosti ve srovnání s lineárními poly(imid-siloxany).

2.2. Poly(imid-urethany)

Poly(imid-urethany) jsou polymery, které obsahují ve svých řetězcích kromě imidových cyklů i urethanové skupiny. Výchozími sloučeninami pro jejich přípravu jsou vhodně terminované oligomery (polyestery a polyethery s koncovými hydroxyskupinami) a diisokyanáty, tj. komponenty používané pro přípravu polyurethanů, a aromatické dianhydridy¹¹. Reakcí oligomeru s přebytkem diisokyanátu vzniká prepolymer končený isokyanátovými skupinami (X).





XII

R^1 je esterový nebo etherový oligomer, R^2 je alkylen nebo arylen.

Prepolymer s isokyanátovými skupinami reaguje dále s dianhydridem a dalším diisokyanátem za vzniku poly(imid-urethanu) (XI).

Postup přípravy může být obměněn např. tak, že sloučenina obsahující dvě imidové skupiny končená isokyanátovými skupinami (vzniklá reakcí dianhydridu s diisokyanátem) reaguje s oligomery s koncovými hydroxyskupinami.

Obsahem imidových a urethanových struktur lze ovlivňovat strukturu a vlastnosti výsledných materiálů. Zvyšováním molární hmotnosti polyolu roste tažnost a klesá modul pružnosti materiálů.

Poly(imid-urethany) jsou vhodné pro přípravu pervaporacních membrán pro separaci směsí organických látek, zejména pro směs ethanol/*tert*-butyl(ethyl)ether¹². Poly(imid-urethany) byly též úspěšně testovány jako biomateriály pro použití v lékařství. Poly(urethany) vykazují biokompatibilitu; zavedením imidových struktur lze zvýšit celkovou odolnost materiálů¹³.

2.3. Síťované poly(imid-urethany)

První práce věnující se problematice přípravy síťovaných poly(imid-urethanů) byly publikovány až v devadesátých letech 20. století. Do této skupiny materiálů patří produkty, na jejichž zesíťování se podílí dvojné vazby maleinimidových struktur⁵. Jednu složku reakčního systému tvoří esterové a etherové oligomery končené maleinanhydridem. Ty jsou připravovány reakcí oligomerů terminovaných isokyanátovými skupinami s maleinanhydridem. Druhou složku představují nízkomolekulární bismaleinimidy. Reakce je prováděna nejdříve při teplotách do 120 °C v roztoku polárního rozpouštědla za přítomnosti organických peroxidů. Když se viskozita roztoku zvýší, je reakční směs nanášena na substrát, kde působením zvýšené teploty (okolo 230 °C) vzniká trojrozměrná struktura. Postupováno bylo i tak, že do reakční směsi byl dávkován spolu s maleinimidem oligomer, jehož řetězce byly na jednom konci ukončeny maleinimidem a na druhém isokyanátovou skupinou. Do systému bylo kromě peroxidu přidáváno síťovací činidlo (trojfunkční alkohol)⁵.

V posledních pěti letech bylo publikováno několik prací, ve kterých se při přípravě síťovaných poly(imid-urethanů) využívá polyimidový prekurzor, PAKK (cit.^{6,7}). Síťovadlem jsou oligomery na bázi polyesteru, které jsou končeny isokyanátovými skupinami. Aby bylo zabráněno spontánní reakci isokyanátových skupin s karboxylovými skupinami PAKK,

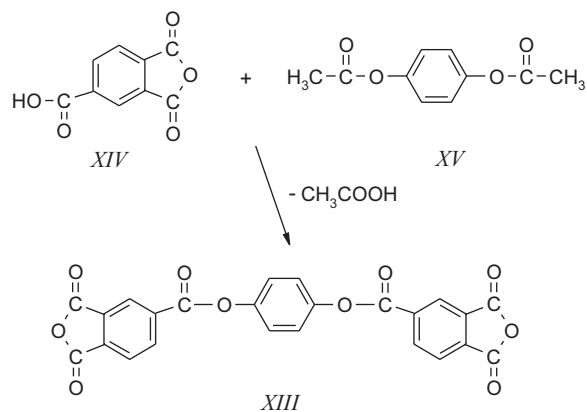
jsou isokyanátové skupiny blokovány fenolem. Síťovací reakce probíhá až po nanesení roztoku obou složek na substrát, kdy se vlivem zvýšené teploty (okolo 120 °C) uvolňuje fenol. Teplota je dále zvyšována až na 200 °C, přičemž současně probíhají síťování a přeměna PAKK na PI. V konečném produktu jsou obsaženy nejen imidové cykly a urethanové skupiny, ale i určitý počet amidových skupin vzniklých reakcí karboxylových skupin PAKK a isokyanátových skupin síťovací komponenty. Přesto jsou výsledné materiály v citovaných pracích označovány jako poly(imid-urethany). Možnost reakce amidových skupin PAKK s isokyanátovou skupinou polyesterového oligomeru není diskutována.

Síťované poly(imid-urethany) byly také připraveny z rozpustného PI nesoucího na svém řetězci hydroxyskupiny (XII). Ty reagují s polyesterovým oligomerem končeným isokyanátovými skupinami nebo s nízkomolekulárními diisokyanáty za vzniku trojrozměrné struktury⁸.

2.4. Poly(ester-imidy)

Poly(ester-imidy) jsou látky, které obsahují ve svých řetězcích kromě imidových cyklů i polyesterové skupiny. Vyznačují vyšší hodnoty tažnosti než PI, ale nedosahují jejich tepelné odolnosti. Uplatňují se především jako impregnační laky pro ochranu elektrických vodičů¹⁴.

K přípravě poly(ester-imidů) je možno použít dianhydridu aromatické tetrakarboxylové kyseliny, jehož aromatické kruhy jsou spojeny můstkem obsahujícím esterovou skupinu (XIII). Takový prepolymer lze připravit reakcí přebytku anhydridu kyseliny benzen-1,2,4-trikarboxylové (trimellitové) (XIV) s 1,4-fenylen-diacetátem (XV).



7. Zuo M., Xiang Q., Takeichi T.: *Polymer* 39, 6883 (1998).
8. Zuo M., Takeichi T.: *Polymer* 40, 5153 (1999).
9. McGrath J. E., Dunson D. L., Mecham S. J., Hedrick J. L.: *Adv. Polym. Sci.* 140, 61 (1999).
10. Ahmad Z., Mark J. E.: *Chem. Mater.* 13, 3320 (2001).
11. Okulska-Bozek M., Prot T., Szczerba J.: *Polimery (Warsaw)* 39, 641 (1994).
12. Jonquieres A., Roizard D., Lochon P.: *J. Membr. Sci.* 118, 73 (1996).
13. Lan P. N., Corneillie S., Schacht E., Davies M., Shard A.: *Biomaterials* 17, 2273 (1996).
14. Lienert K.-W.: *Adv. Polym. Sci.* 141, 45 (1999).
15. Eastmond G. C., Paprotny J.: *React. Polym.* 30, 27 (1996).

V. Šindelář, R. Hobzová, and P. Sysel (*Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Modified Polyimides**

Aromatic polyimides exhibit very good overall resistance also at elevated temperatures and are therefore employed in advanced applications. The range of their properties and potential applications can be increased by substitution of a part of polyimide backbone with other moieties. Selected procedures of the preparation of such modified polyimides, their properties and application are presented. Special attention is paid to crosslinked modified polyimides with some properties superior to linear products.

Ústav chemie pevných látek VŠCHT v Praze, v rámci přijímacího řízení na doktorské studijní programy pro rok 2004–2005, vyhláší následující témata dizertačních prací:

Řešení krystalových struktur z RTG práškových dat pro farmaceutické aplikace

(školitel: Dr. Ing. Michal Hušák)

Charakterizace vazeb arsenu v popílcích a jejich hydrotermálně alterovaných formách

(školitelka: Ing. Barbora Doušová, CSc.)

Vícesložkové směsné oxidy přechodových kovů

(školitel: Ing. František Kovanda, CSc.)

Bližší informace na <http://www.vscht.cz/min/>, na tel. číslech 224 353 798, 224 311 901
nebo na e-mailu: bohumil.kratochvil@vscht.cz