

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 541.64:678.675:538.113

И. И. УГОЛЕВ, А. И. ВОЛОЖИН, Э. Т. КРУТЬКО,
Н. Р. ПРОКОПЧУК, А. К. ПОТАПОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ ЖЕЛЕЗА

Металлсодержащие полимеры, среди которых особое место занимают полиимиды, представляют большой научный и практический интерес, поскольку позволяют создавать на их основе материалы, обладающие комплексом специальных свойств [1, 2].

Одним из возможных путей получения металлсодержащих полиимидов является химическая модификация полиамидокислот металлсодержащими соединениями [3] с последующим проведением их термической циклизации. Однако детальные исследования процесса термической циклизации из-за его сложности представляют довольно трудную задачу и весьма ограничены [4]. В этой связи изучение термической циклизации поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного ацетилацетонатом железа (Fe^{3+}), представляет определенный интерес для подбора условий модификации с целью получения материалов с заданными свойствами. Для проведения данного исследования нами использован метод ЭПР, позволяющий контролировать изменения, происходящие в процессе термической циклизации полимера в присутствии модификатора за счет образования в системе свободных радикалов.

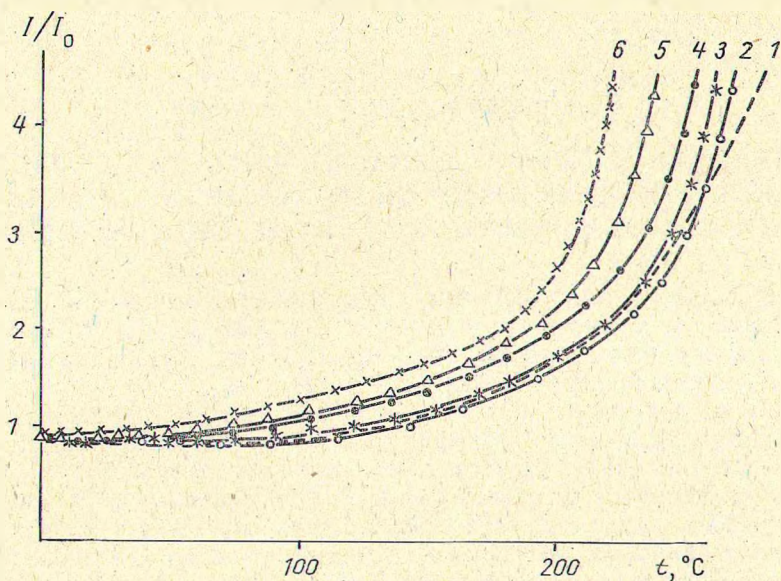
Модификацию осуществляли путем введения в раствор поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК), синтезированной низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилоксида и диангирида пиромеллитовой кислоты в диметилформамиде [5] раствора ацетилацетоната железа $Fe(AA)_3$ в полярном апротонном растворителе, получаемого обработкой хлорида железа избытком ацетилацетона в щелочном растворе. При этом происходит образование полимерного комплекса, сопровождающееся тепловыделением [3].

Из растворов полимерного комплекса формовали пленки толщиной 20—25 мкм методом полива на стеклянные подложки с последующей сушкой до удаления растворителя. Затем пленки снимали с подложки и подвергали термической циклизации в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 350 °С. Предварительными опытами установлено, что пленкообразующие свойства полимера сохраняются при введении в раствор ПАК не более 3 мас. % $Fe(AA)_3$. Поэтому исследования проводили на образцах пленок ПАК, содержащих от 0,1 до 3 мас. % модификатора.

Спектры ЭПР записывали на приборе ERS-230, $\lambda=3$ см. Эталоном служил Mn^{2+} . За ходом процесса термической твердофазной циклизации полимерного комплекса, осуществляемого непосредственно в резонаторе спектрометра, следили по изменению интенсивности сигнала ЭПР полиимида в интервале температур 20—300 °С.

На рисунке представлены зависимости изменения интенсивности

сигналов ЭПР полимерных радикалов как от температуры, так и от содержания модификатора в полиимидной пленке. Интенсивность сигнала ЭПР полимерных радикалов на начальных участках (20—150 °С) для образцов пленок ПАК как без модификатора, так и содержащих от 0,1 до 1,0 мас. % $\text{Fe}(\text{AA})_3$ идентична и практически не изменяется вплоть до 150 °С. С увеличением температуры прогрева образцов выше 150 °С наблюдается возрастание интенсивности сигналов ЭПР как для исходных пленок ПАК, так и для полимерных комплексов,



Зависимость изменения интенсивности сигнала полимера от температуры и от содержания модификатора: 1 — исходный полимер без модификатора, 2 — ПАК, содержащая 0,1 мас. % $\text{Fe}(\text{AA})_3$, 3 — 0,5, 4 — 1,0, 5 — 1,5, 6 — 3,0 мас. % $\text{Fe}(\text{AA})_3$

получаемых при введении в ПАК до 1,0 мас. % модификатора (кривые 1—4): С увеличением содержания модификатора в ПАК (кривые 5, 6) до 3 мас. % скорость накопления свободных радикалов при прогреве от 20 до 150 °С возрастает. По-видимому, это свидетельствует о том, что с увеличением содержания ионов железа в полимере проявляется их каталитическое действие, выражающееся в ускорении процесса образования свободных радикалов в полимере. Следует отметить, что скорость исчезновения радикалов в полимерных комплексах, прогретых до 300 °С и охлажденных до 20 °С, содержащих ионы железа, выше, чем в образцах немодифицированной ПАК. По-видимому, присутствие в полиимиде определенных количеств ионов железа (до 1 мас. % $\text{Fe}(\text{AA})_3$) ускоряет процессы рекомбинации полимерных радикалов, при этом сами ионы железа выступают в роли радикальных ловушек, стабилизируя полимер.

Полученные данные хорошо коррелируют с результатами кинетических исследований термоокислительной деструкции полиимидов, модифицированных ацетилацетонатом железа, приведенными в таблице.

Исследования термических свойств полиимидных пленок, модифицированных $\text{Fe}(\text{AA})_3$, а также изучение кинетики их термоокислительной деструкции проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) типа ОД-103 в динамических условиях со скоростью нагрева образца 5 град/мин в интервале температур 20—1000 °С. Навески полиимидных пленок толщиной 20—30 мкм составляли 100 мг. Максимальная ошибка массы и температуры не более 1 %.

Кинетические параметры реакций разложения рассчитывали мето-

Термические характеристики пленок поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного ацетилацетонатом железа

Полимер, содержащий модификатор, мас. %	Температура, °С			Энергия активации термоокислительной деструкции E_d , кДж/моль
	T_5	T_{10}	T_d	
—	490	520	500	146
0,1	420	490	510	153
0,5	465	520	530	167
1,0	390	430	435	112
1,5	375	420	410	108
3,0	350	400	390	99

дом Райха — Фуосса [6, 7]. Математическую обработку термогравиметрических кривых (ТГ) проводили на ЭВМ серии ЕС по программе, составленной на алгоритмическом языке Фортран.

Как видно из экспериментальных данных по термической устойчивости образцов модифицированного полиимида, представленных в таблице, температуры 5- и 10%-ной потери массы (T_5 и T_{10}) с увеличением количества вводимого модификатора несколько снижаются. Поскольку температуры 5- и 10%-ной потери массы полимера не являются однозначной характеристикой термостойкости полимерного материала, нами была проведена оценка температур деструкции основной цепи полимера (T_d) и произведен расчет энергии активации термоокислительной деструкции полиимидов E_d . Из данных таблицы следует, что T_d модифицированного полиимида существенно зависит от количественного содержания модификатора. Так, введение в полимер до 0,5 мас.% Fe(AA)₃ на 10—30 °С повышает T_d исходного полиимида. Аналогичная закономерность наблюдается и для энергии активации термоокислительной деструкции — для образцов, содержащих 0,1—0,5 мас.% модификатора, она максимальна и превышает эту характеристику для немодифицированного полиимида. С увеличением содержания ионов железа наблюдается существенное снижение как энергии активации термоокислительной деструкции, так и всех остальных температурных характеристик полимера.

Таким образом, исходя из полученных данных, установлено, что оптимальным содержанием модификатора, обеспечивающим повышение термостойкости полиимида, является 0,1—0,5 мас.%, что, вероятно, можно объяснить каталитическим действием присутствующих в полиимиде ионов железа на процессы рекомбинации полимерных радикалов.

Summary

The formation of iron-containing poly-(4,4'-diphenyloxy)pyromellitimide and thermal properties of polyimide films have been investigated by the ESR method.

The presence of Fe³⁺ ions in the polyamic acid has been found to catalyze the formation and recombination of polymer radicals during solid phase cyclization that results in polymer structurization.

Литература

1. Барабанов В. П., Вяселева Г. Я., Ярошевская Х. М. // Высокомолек. соед. 1978. Т. 20Б, № 10. С. 760—762.
2. Ярошевская Х. М., Вяселева Г. Я., Барабанов В. П. // Высокомолек. соед. 1980. Т. 22Б, № 9. С. 655—659.
3. Воложин А. И., Крутько Э. Т., Розмылова А. А., Шишко А. М. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 4. С. 86—89.
4. Шалабаева И. Д., Жубанов Б. А., Леонова М. Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1975. № 5. С. 50—54.
5. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 210 с.

6. Fuoss R. M., Salyer J. O., Wilson H. S. // J. Polymer Sci. 1964. Vol. 2A. P. 3147—3151.

7. Reich L., Lee H. T., Levi D. W. // J. Polymer Sci. 1963. P. B. Vol. 1. P. 535—538.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
22.05.86

УДК 541(64+24):532.77

Т. А. КОРШУНОВА, В. А. АРТАМОНОВ

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ КАПРОНА

В работе [1] было изучено влияние температуры и качества растворителя на вязкость разбавленных растворов капрона, что позволило рассчитать гидродинамические характеристики макромолекул полимера: характеристическую вязкость, размер клубка и т. д. Между разбавленными растворами полимеров, где макромолекулы могут рассматриваться как изолированные друг от друга, и более концентрированными растворами существует качественное различие. С ростом концентрации макромолекул в растворе расстояние между ними уменьшается, при этом гидродинамическое взаимодействие полимерных клубков приводит к тому, что макромолекула движется в среде с вязкостью η , а не η_0 [2]. Такое сближение макромолекул влечет за собой увеличение сил отталкивания между их сегментами. Особенно это относится к хорошим растворителям, где исключенный объем макромолекул отличен от нуля. Взаимное отталкивание приводит к уменьшению размеров полимерного клубка, т. е. к его «сжатию», и зависимости коэффициента набухания α от концентрации [2—5]. Существующие теории описывают в первом приближении изменение размеров полимерной цепи при увеличении концентрации раствора, связанное с тем, что увеличение концентрации сегментов в растворе сопровождается изменением термодинамических условий вне полимерного клубка. По мере концентрирования раствора в хорошем растворителе набухающая цепь полимера сжимается и приобретает размеры, характерные для θ -условий. В θ -растворителе не происходит сжатия клубка с ростом концентрации [2].

В настоящей работе использован ряд методов обобщения экспериментальных данных по концентрационной зависимости вязкости растворов капрона в бинарных растворителях муравьиной кислоты — вода. Целью работы является выяснение влияния гидродинамических свойств полимерного клубка на вязкость умеренно концентрированных растворов.

Экспериментальная часть. Методика измерения вязкости растворов капрона с $M=33\ 000$ подробно описана ранее [1]. Изучен концентрационный интервал полимера 0—5 г/дл. В качестве растворителей использованы водные растворы муравьиной кислоты следующих концентраций: 64,5 (θ -растворитель), 70, 75, 81, 84, 91 и 98,5 мас. %.

Обсуждение результатов. В табл. 1 представлены величины коэффициентов сжатия γ макромолекул капрона, рассчитанные по уравнению, предложенному в [3]:

$$\gamma = \frac{(d \ln \eta_{\text{отн}}/dC)^{-1} - [\eta]^{-1}}{C} \quad (1)$$

Величины $[\eta]$ взяты из [1]. Из таблицы видно, что с ростом концентрации полимера и улучшением качества растворителя (увеличением содержания муравьиной кислоты в смеси) происходит рост коэффициентов γ ,