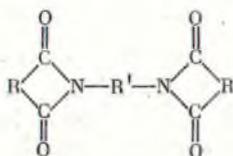


А.И. ВОЛОЖИН, Л.Б. ЯКИМЦОВА, Э.Т. КРУТЬКО,
Н.Р. ПРОКОПЧУК, академик АН БССР Я.М. ПАУШКИН

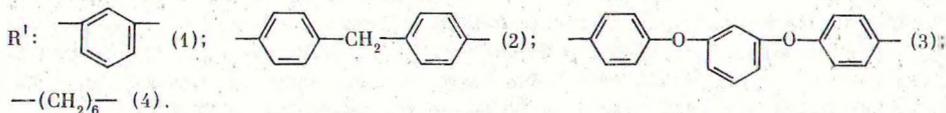
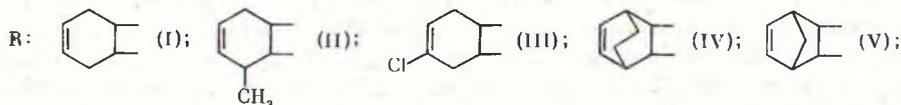
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД) ПИРОМЕТИЛЛИТИМИДА
N,N'-БИС-ИМИДАМИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Модификация поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида (ПИ) N,N'-бис-малеинимидами, которую осуществляют в процессе формирования и термической обработки пленок, позволяет получать пленочные материалы с улучшенными деформационно-прочностными свойствами [1].

Цель настоящего исследования — изучение возможности использования в качестве модификаторов ПИ N,N'-бис-имидов (БИ) ненасыщенных циклических дикарбоновых кислот, различающихся химическим строением как дикарбоновой кислоты, так и диамина:



где

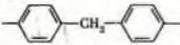
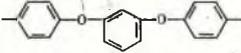


В то время как реакционная способность указанных бис-имидов при термической полимеризации в расплаве изучена [2] и показано, что она в значительной степени определяется строением остатка дикарбоновой кислоты R, сведения о реакциях нуклеофильного присоединения к БИ в этих условиях в литературе отсутствуют. В этой связи представляло интерес исследовать взаимодействие ряда БИ, обладающих различной реакционной способностью двойной связи в остатках дикарбоновой кислоты R и отличающихся строением диаминоного остатка R', с поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислотой (ПАК) в процессе ее твердофазной циклизации.

Бис-имиды, синтезированные по методике, описанной в [3], охарактеризованы по температурам плавления ($T_{пл}$), элементному составу и ИК-спектрам. В раствор ПАК с удельной вязкостью 1,76–1,80 (0,5%-ный раствор в диметилформамиде, 20 °С) при перемешивании вводили расчетное количество БИ, выдерживали до полного растворения модификатора и формовали пленки методом полива на стеклянные подложки с последующей сушкой до удаления растворителя. Затем пленки снимали с подложек и циклизовали в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 350 °С, толщина пленок составляла 20–25 мкм. Испытания деформационно-прочностных свойств изотропных пленок проводили на приборе УМИВ-3, погрешность измерений составляла 2–5%. Полученные значения прочности (σ), удлинения при разрыве (ϵ_p) и модуля упругости (E) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства пленок поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида, модифицированного N,N'-бис-имидами ненасыщенных циклических дикарбоновых кислот

Обозначение БИ	R	R'	T _{пл} БИ, °C	Кол-во БИ, мас.%	σ, МПа	ε _p , %	E, МПа
V-1			244	5	100 119	55 54	1900 2090
V-2	"		244 242	10 5	121 124	53 54	2210 2220
V-3	"		242 223	10 5	125 122	50 53	2290 2215
V-4	"		142 142	5 10	108 122	60 68	1730 1720

Предварительными опытами установлено, что пленкообразующие свойства композиций сохраняются при введении в раствор ПАК не более 10–12 мас.% БИ, а оптимальное количество введенного модификатора, независимо от его химического строения, составляет 5 мас.%. Исследования механических свойств пленок, модифицированных 5 и 10 мас.% БИ I-2, II-2, III-2, IV-2, показали, что по прочности, удлинению и модулю упругости они незначительно отличаются от немодифицированных образцов, что обусловлено, по-видимому, низкой реакционной способностью двойной связи кислотной составляющей БИ ненасыщенных циклических дикарбоновых кислот к термической полимеризации [2] и реакциями нуклеофильного присоединения, т.е. малой вероятностью образования межмолекулярных химических связей в условиях термической циклизации пленок ПАК. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, модификация ПИ бис-имидами бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (5 и 10 мас.%) различного строения приводит к значительному повышению прочности и модуля упругости. При термической обработке пленок, полученных из растворов ПАК, содержащих 5 или 10 мас.% соединений V-1 – V-4, возможно одновременное протекание следующих реакций: полимеризации БИ по двойным связям [4], нуклеофильное присоединение амидных и концевых аминогрупп ПАК [5], ретродиеновый синтез [6], приводящий к образованию активных маленимидных циклов, способных к взаимодействию с макромолекулами ПАК. Это в совокупности приводит к увеличению молекулярной массы полиимида за счет присоединения по концевым группам и к образованию межмолекулярных химических связей и фрагментов сетчатой структуры, что и отражается на деформационно-прочностных свойствах модифицированных пленок.

Таким образом, подбирая БИ различного строения и изменяя условия твердофазной циклизации пленок ПАК, можно регулировать деформационно-прочностные свойства пленок ПИ и получать материалы с заданными механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. и др. – Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1983, № 5, с. 90–93. 2. Воложин А.И., Солнцев А.П., Нежвицкая Г.Б. и др. – Докл. АН БССР, 1976, т. 20, № 11, с. 1004–1006. 3. Солнцев А.П., Майстров И.И., Крутько Э.Т. и др. – Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1974, № 1, с. 98–100. 4. Дзамукашвили В.Г., Жаров А.А., Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. – ДАН, 1972, т. 203, № 3, с. 620–623. 5. Шереметьева Т.В., Ромашкова К.А. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1474–1477. 6. Serafini T.T., Delvigs P. – Appl. Polymer Symp., 1973, № 22, p. 89–100.

УДК 541.539.374

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И.Я. ДОРФМАН, А.Н. КРЮЧКОВ, Э.В. ПРУТ, академик Н.С. ЕНИКОЛОПЯН ЯВЛЕНИЯ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ ПОЛИМЕРОВ

В работе [1] нами была предложена модель экструзии аморфно-кристаллических полимеров в твердой фазе, позволившая объяснить экспериментальные результаты по экструзии полипропилена (ПП). При этом на выходе из фильеры получали бездефектные прозрачные цилиндрические экструдаты с гладкой поверхностью и высокими ориентационно-прочностными свойствами [2]. Однако оказалось, что такие образцы можно получать только в определенном диапазоне температур экструзии T_3 и скоростей перемещения поршня V_n . При уменьшении T_3 и (или) увеличении V_n экструдат меняет внешний вид: образуются дефекты. Поэтому были поставлены эксперименты по исследованию дефектообразования при экструзии ПП в твердой фазе, результаты которых и приведены в настоящей статье.

Методика экструзии ПП в твердой фазе описана в [1]. Эксперименты проводили при $T_3 = 100\text{--}160^\circ\text{C}$ и $V_n = 0,5\text{--}100$ мм/мин на фильерах с тремя различными степенями вытяжки $\lambda_{\max} = R^2/r^2 = 4,9; 6,25; 8,2$ (R, r – радиусы входного и выходного отверстий конуса соответственно). Угол входа во всех фильерах один и тот же, $2\psi = 20^\circ$.

Было установлено, что в зависимости от T_3 , V_n и λ_{\max} возникают дефекты преимущественно двух типов: 1) резкое помутнение вдоль оси экструдата, периферийные слои при этом остаются прозрачными, а поверхность – гладкой; 2) цилиндрическая форма экструдата искажается и на его поверхности появляются спиральные трещины, чему обычно предшествует появление на поверхности мелких дефектов типа "рыбьей чешуи". При дальнейшем изменении внешних параметров экструзии дефекты становятся нерегулярными, материал мутнеет по всему объему и разрушается.

Для количественного описания явления при заданном значении T_3 находилось наименьшее значение скорости V_n , при котором впервые возникают дефекты. Полученные данные представлены на рис. 1 в координатах $\ln c - 1/T_3$, где $c = V_n \lambda_{\max}^{3/2}$ – величина, пропорциональная средней скорости деформации в направлении течения в устье фильеры $\dot{\epsilon}_{11} = \frac{2 \operatorname{tg} \psi}{R} V_n \lambda_{\max}^{3/2}$. Штриховой линией изображены дефекты типа 1, сплошной – спиральные (тип 2). Видно, что при небольших степенях вы-