

Summary

An influence of some commercial antistatics and alkali on a change of surface electrical resistance of polyethylene films with graft polyacrylic acid has been investigated.

Литература

1. Кузнецова В. А., Кряжев Ю. Г., Торопцева Т. Н., Роговин З. А.— ЖПХ, 1964, т. 37, с. 1334—1340.
2. Бабкин И. Ю., Китаев К. Н., Ковалев Б. А., Сурнина Н. Н.— Пласт. массы, 1976, № 3, с. 13—15.
3. Даппо А.— Atomic Energy Rev., 1971, vol. 9, p. 399—412.
4. Цетлин Б. Л., Бабкин И. Ю., Власов А. В.— В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108—162.
5. Osipenko I. F., Polikarpov A. P., Prokorchuk N. R., Krul L. P.— J. Polymer Sci.: Polym. Lett. Ed., 1983, vol. 21, p. 835—838.
6. Поликарпов А. П., Круль Л. П., Осипенко И. Ф., Комаров В. С.— ДАН СССР, 1981, т. 260, с. 380—383.
7. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Прокопчук Н. Р., Круль Л. П.— ДАН БССР, 1980, т. 24, с. 625—628.
8. Василенок Ю. И. Защита полимеров от статического электричества.— Л.: Химия, 1975.— 192 с.
9. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Круль Л. П.— Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1981, № 4, с. 128.
10. Справочник по пластическим массам /Под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина.— М.: Химия, 1969, т. 2, с. 246.
11. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Герт Е. В.— ДАН БССР, 1983, т. 27, с. 1018—1021.
12. Венгерова Н. А., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С. и др.— Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 1245—1252.

НИИ физико-химических проблем
БГУ им. В. И. Ленина,
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
20.04.83

УДК 541.11

А. И. ВОЛОЖИН, Э. Т. КРУТЬКО, А. А. РОЗМЫСЛОВА, А. М. ШИШКО

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ-(4,4'-ДИФЕНИЛОКСИД)- ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Введение в полиимиды различных соединений металлов является одним из перспективных путей их модификации. Обычно ее осуществляют путем прибавления заданного количества растворимых в полярных апротонных растворителях солей металлов [1—3] или их комплексных соединений, например ацетилацетонатов [4], в раствор поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК) с последующим проведением ее термической циклизации. Однако детальные исследования процесса модификации полиимидов из-за его сложности представляют довольно трудную задачу и весьма ограничены [4]. В этой связи изучение взаимодействия ацетилацетонатов переходных металлов с растворами ПАК представляет определенный интерес для подбора условий модификации полиимидов с целью получения материалов с комплексом заданных свойств.

В качестве модификаторов ПАК нами были испытаны ацетилацетонаты различных металлов: меди (Cu^{2+}), железа (Fe^{3+}), алюминия (Al^{3+}), кадмия (Cd^{2+}), никеля (Ni^{3+}), хрома (Cr^{3+}). Как показали исследования, наиболее приемлемы в качестве модификаторов ацетилацетонаты Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Модификация ПАК ацетилацетонатами других указанных выше металлов затруднена из-за сильного гелеобразования

растворов ПАК, что практически исключает возможность получения из них пленок и волокон.

В данном сообщении приведены результаты термохимического исследования взаимодействия ацетилацетонатов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} с ПАК в растворе диметилформамида (ДМФА). Изучено также влияние используемого растворителя на тепловые эффекты образования ПАК.

Для этих исследований использован метод калориметрии. Энтальпии реакций измеряли при температуре $25 \pm 0,001^\circ\text{C}$ в изотермическом микрокалориметре, схема которого и методика измерений описаны в [5].

Таблица 1

Энтальпии взаимодействия ($-\Delta H_{298}^\circ$) 4,4'-диаминодифенилоксида с диангидридом пиромеллитовой кислоты в различных растворителях

Растворитель	ϵ	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль
ДМСО	45,0	6,1
ДМАА	37,8	3,8
ДМФА	36,7	2,96
НМП	31,5	4,90

Таблица 2

Теплоты растворения ацетилацетонатов переходных металлов в ДМФА и взаимодействия с ПАК в растворе ДМФА при 25°C

Ацетил-ацетонат	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль		Константа скорости взаимодействия с ПАК, $\text{с}^{-1} \cdot 10^2$
	растворения	взаимодействия комплекса модификатор-растворитель с ПАК	
Al^{3+}	9,65	18,9	7,2
Cu^{2+}	46,6	9,3	3,3
Fe^{3+}	67,0	8,0	5,9

Энтальпии взаимодействия ацетилацетонатов металлов с ПАК определяли в растворе ДМФА при концентрации ПАК ($\eta_{\text{уд}} = 1,87$, 0,5%-ный раствор в ДМФА, 20°C) $6 \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г растворителя и концентрации ацетилацетоната металла $6 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г растворителя. Исходные соединения и растворители подвергали тщательной очистке. Расчет энтальпий взаимодействия проводили по площадям, ограниченным дифференциальными кривыми тепловыделения, полученными в ходе эксперимента. Погрешность в определении величин энтальпий составляла не более 5%. Энтальпиями взаимного смешения и разбавления растворов пренебрегали, поскольку их величины были предельно малы.

В табл. 1 приведены результаты измерений энтальпии взаимодействия ($-\Delta H_{298}^\circ$) 4,4'-диаминодифенилоксида с диангидридом пиромеллитовой кислоты в диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилацетамиде (ДМАА), N-метилпироллидоне (НМП), ДМФА. Среднее значение энтальпий определялось из 3—4 опытов. Из таблицы видно, что значения $-\Delta H_{298}^\circ$ в указанных растворителях заметно различаются. Это указывает на сильное влияние природы растворителя на протекание реакции ацилирования при синтезе ПАК. Влияние растворителя на реакцию ацилирования 4,4'-диаминодифенилоксида диангидридом пиромеллитовой кислоты, вероятно, обусловлено различием в полярности ДМФА, ДМАА, ДМСО, НМП, характеризующейся диэлектрической проницаемостью (ϵ).

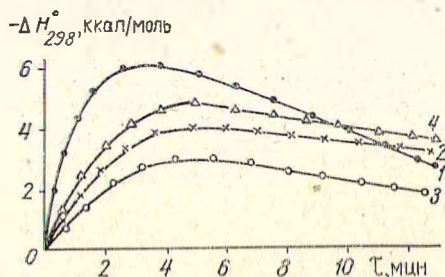


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения реакции ацилирования 4,4'-диаминодифенилоксида диангидридом пиромеллитовой кислоты: 1 — ДМСО, 2 — ДМАА, 3 — ДМФА, 4 — НМП

На рис. 1 приведены кинетические кривые тепловыделения реакции ацилирования 4,4'-диаминодифенилоксида диангидридом пиромеллитовой кислоты, из которых видно, что кривые тепловыделения во всех исследуемых растворах имеют плавный характер и не содержат перегибов. Это свидетельствует об одинаковом механизме синтеза полиамидокислот независимо от природы растворителя.

На рис. 2 представлены кинетические кривые тепловыделения при взаимодействии ацетилацетонатов металлов, предварительно растворенных в ДМФА, с ПАК. Из рисунка видно, что наибольшая скорость тепловыделения и максимум $-\Delta\dot{H}_{298}^0$ характерны для взаимодействия ПАК с ацетилацетонатом алюминия (18,9 ккал/моль), а наименьшая — для ацетилацетоната железа (8,0 ккал/моль). Константы скорости взаимодействия, рассчитанные по кинетическому уравнению первого порядка для необратимых реакций, изменяются в зависимости от модификатора почти вдвое (от $7,2 \cdot 10^{-2}$ до $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) (табл. 2). Вероятно, ацетилацетонаты металлов реагируют с ПАК с образованием полимерного координационного комплекса, строение и устойчивость которого зависят от комплексообразующей способности иона металла. Результаты измерений теплот растворения ацетилацетонатов и их взаимодействия с ПАК, приведенные в табл. 2, позволяют предположить двухстадийный механизм возникновения полимерного комплекса — на первой стадии образуется комплекс модификатор — растворитель, а на второй ПАК взаимодействует с этим комплексом. По мере возрастания энтальпии образования комплекса модификатор — растворитель антибатно изменяется энтальпия взаимодействия его с ПАК.

Представляло интерес выяснить, как влияет модификатор на стабильность растворов ПАК при хранении, поскольку эти сведения важны для подбора условий получения пленок и волокон. С этой целью было проведено вискозиметрическое исследование растворов полимеров, характеризующее относительное изменение молекулярной массы ПАК, модифицированных ацетилацетонатами меди и железа, при их хранении. На рис. 3 приведена зависимость изменения удельной вязкости ($\eta_{уд}$) 13%-ных растворов ПАК в ДМФА в процессе их хранения при $+5^\circ\text{C}$. Как

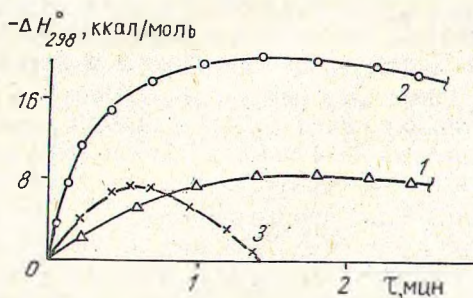


Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения при взаимодействии ацетилацетоната Cu^{2+} (1), Al^{3+} (2) Fe^{3+} (3) с ПАК в ДМФА при 25°C

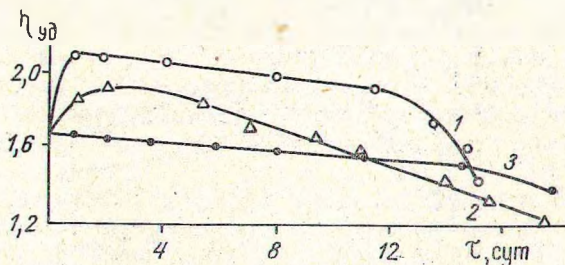


Рис. 3. Изменение удельной вязкости 13%-ного раствора ПАК в ДМФА при хранении ($+5^\circ\text{C}$) с добавкой 0,5%-ного ацетилацетоната Cu^{2+} (1), Fe^{3+} (2) и немодифицированная ПАК (3)

видно из рисунка, для растворов ПАК, модифицированных ацетилацетонатом Cu^{2+} (кривая 1), Fe^{3+} (кривая 2), до 24 ч хранения наблюдалось возрастание удельной вязкости, обусловленное образованием полимерного комплекса, а затем ее уменьшение. С течением времени вязкость исходного раствора ПАК (кривая 3) также снижается, но не так резко, как в присутствии ацетилацетонатов Cu^{2+} и Fe^{3+} . Падение вязкости ПАК во времени может быть обусловлено несколькими причинами: разрушением полимерных ассоциатов, конформационными изменениями, уменьшением молекулярной массы полимера. Для растворов исходного полимера падение вязкости, вероятно, происходит за счет деструктивных процессов. Более интенсивное снижение молекулярной массы ПАК в процессе хранения в присутствии модификаторов, по-видимому, связано не только с деструкцией макромолекул, но и с разрушением полимерных комплексов, образующихся при введении модификатора в ПАК.

Таким образом, исследования показали, что при модификации ПАК следует учитывать комплексообразующую способность ацетилацетонатов металлов, которая оказывает определяющее влияние на получение гомогенных растворов ПАК и их стабильность.

Summary

The process of modification of poly(4,4'-diphenylether)pyromellitic acid by acetylacetonates of transitional metals has been studied by calorimetry and viscosimetry methods.

Литература

1. Лидоренко Н. С., Гиндин Л. Г., Егоров Б. Н. и др.— ДАН СССР, 1969, т. 187, № 3, с. 581—588.
2. Барабанов В. П., Вяселева Г. Я., Ярошевская Х. М.— Высокомолек. соед., 1978, т. 20 Б, № 10, с. 760—762.
3. Ярошевская Х. М., Вяселева Г. Я., Барабанов В. П.— Высокомолек. соед., 1980, т. 22 Б, № 9, с. 655—659.
4. Шалабаева И. Д., Жубанов Б. А., Леонова М. Б.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 50—54.
5. Олейник Б. Н. Точная калориметрия.— М.: Изд-во стандартов, 1973.—206 с.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
05.08.83