

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
2. I. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., B3, 845, 1965.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
4. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.
5. Герм. пат. 399149; Chem. Zbl., 1924, II, 1403.
6. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1964, стр. 694, 964.

УДК 678.01:54:678.675

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИИМИДОВ

*С. Р. Рафикова, И. А. Архипова, Н. И. Букетова*

Среди термостойких полимерных материалов особое значение в последнее время приобретают полиимиды, обладающие хорошими механическими и диэлектрическими свойствами при температурах до 400°. Однако в некоторых областях техники требуется использование полимеров при более высоких температурах (500—600°). Известный способ повышения устойчивости полимеров к термическому и термоокислительному воздействию введением общепринятых стабилизаторов (ароматических аминов, фенолов, окискоединений и др.) не применим для полиимидов, так как органические стабилизаторы при высоких температурах менее стабильны, чем защищаемые полимеры. Ранее была показана возможность термоокислительной стабилизации теплостойких полимеров [1, 2] введением в полимерную цепь небольшого количества галоидированных ароматических фрагментов, являющихся достаточно термостойкими, но способными при высоких температурах отщеплять подвижные радикалы, которые обрывают радикальноцепные процессы деструкции.

Целью настоящей работы явилось изучение термической деструкции полиимидов, стабилизованных указанным способом, а также исследование изменений механических свойств полиимидных пленок в процессе термического старения. В качестве объектов исследования были использованы образцы поли(оксидифениленпиромеллитимидов) (в виде порошка или пленки), содержащие незначительное количество фрагментов галоидированного пиромеллитового диангидрида в середине цепи или остаток галоидированного пиромеллитового диангидрида в середине цепи или остаток галоидированного фталевого ангидрида на конце полимерной цепи. Для сравнения исследовали образцы, содержащие в качестве концевой группы фрагмент фталевого ангидрида, а также нестабилизированные образцы.

### Экспериментальная часть

4,4-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) марки «чистый» дважды рекристаллизовывали из горячей воды (после кипячения с активированным углем). Чистый продукт плавился при 186°.

Ангидриды 1,4-дихлорфталевой (I), 1,4-дигромфталевой (II), 4,5-диiodфталевой (III), 1,4-дихлорпиромеллитовой (IV), 1,4-дигромпиромеллитовой (V) и 1,4-дигидопиромеллитовой (VI) кислот были получены галоидированием соответственно фталевого и пиромеллитового ангидридов в олеуме [3]. Сырой продукт реакции осаждали из реакционной смеси водой и перекристаллизовывали из нонана. Полученные вещества идентифицировали по температуре плавления и эквиваленту нейтрализации (э.н.): I — т. пл. 194°, э.н. 108,1; II — т. пл. 206°, э.н. 153,8; III — т. пл. 198°, э.н. 200,0; IV — 268—270°, э.н. 71,0; V — т. пл. 275°, э.н. 94,0; VI — т. пл. выше 300°, э.н. 118,9.

Полиимиды. Поликсидифениленпиромеллитимиды были получены по обычной методике [4] двухстадийной поликонденсацией  $0,25 \cdot 10^{-2}$  моля ДАДФЭ с  $0,2475 \cdot 10^{-2}$  моля пиромеллитового диангидрида. В процессе синтеза в реакционную смесь добавляли  $0,25 \cdot 10^{-4}$  моля фталевого ангидрида или его галоидпроизводных (в случае введения добавки в качестве концевых групп) или галоидированного пиромеллитового диангидрида (в случае введения добавки в середину цепи). На первой стадии, проведенной в растворе в диметилформамиде в токе азота при комнатной тем-

пературе, получали полиамидокислоту, которую осаждали водой при получении порошков или наносили на пластины для получения пленок. На второй стадии полиамидокислоту подвергали имидизации в вакууме при постепенном нагревании до 300°. Порошки имидизировали при 300° в течение 3 час.; имидизацию пленок проводили по следующему режиму: 2 часа при 160° и затем 2 часа при 300°.

**Методика опытов.** Скорость термического разложения полиимидов измеряли по давлению газов, выделяющихся из полимера в процессе нагревания в вакууме. В пробирку, соединенную с вакуумной системой, помещали ~ 40 мг порошка полиимида, затем в течение 2 час. систему откачивали до  $10^{-3}$  мм. После этого пробирку помещали в специальную печку и периодически регистрировали изменение давления в замкнутой системе во времени. Измерения проводили в изотермическом режиме, температуру поддерживали с точностью до  $\pm 10$ . Для каждого образца проводили серию подобных измерений при различных температурах.

Испытание механических свойств полиимидных пленок проводили на разрывной машине РМП-50. Были определены значения прочности при растяжении и относительное удлинение исходных пленок (толщина пленки 0,02–0,04 мм), а также пленок, подвергнутых термическому старению, которое осуществляли нагреванием пленки в течение часа при 500 и 550° в инертной атмосфере.

### Обсуждение результатов

Исследование кинетики термической деструкции полиимидов проводили в интервале температур 500–630°. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые (а) и зависимость скорости термического разложения от температуры (б). Как видно из рисунка, введение добавок понижает скорость газовыделения по сравнению с нестабилизированным образцом в интервале температур 500–630°.

На рис. 2 представлена зависимость логарифма скорости термического разложения от обратной температуры. Как оказалось, для всех исследованных полиимидов аррениусовские графики имеют вид ломанных прямых. Полученные значения кажущейся энергии активации приведены в таблице. Из таблицы видно, что до 600° процесс термической деструкции всех исследованных образцов полиимидов характеризуется примерно одинаковыми значениями  $E$ , равными 31–33 ккал/моль. При температурах выше 580–600° деструктивные процессы характеризуются более высокими значениями  $E$ , причем для нестабилизированного образца и образца, содержащего на конце цепи остаток фталевого ангидрида, значения  $E$  близки между собой и равны соответственно 70 и 73 ккал/моль. Введение небольшого количества галоидсодержащих фрагментов приводит к значительному уменьшению скорости газовыделения и увеличению кажущейся энергии активации. При этом стабилизирующее действие изменяется

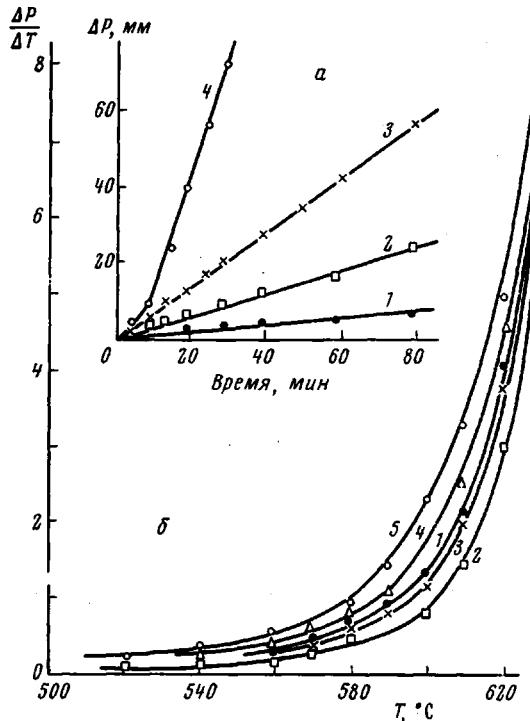


Рис. 1. а — Кинетика газовыделения при термическом разложении полипиромеллитимида в вакууме при различных температурах: 1 — 500; 2 — 560; 3 — 600; 4 — 620°; б — температурная зависимость скорости термического разложения образцов полипиромеллитимидов, стабилизированных различными галоидсодержащими добавками: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 4 — фталевый ангидрид; 5 — нестабилизированный образец

в ряду галоидов следующим образом  $\text{Cl} < \text{Br} > \text{I}$ . Наибольший стабилизирующий эффект достигается при введении бромированного фталевого ангидрида в виде концевого фрагмента или бромированного пиромеллитового диангидрида при введении его в середину цепи, причем эффект стабилизации несколько выше при введении стабилизирующего фрагмента в виде концевой группы.

На рис. 3 представлена зависимость энергий активации

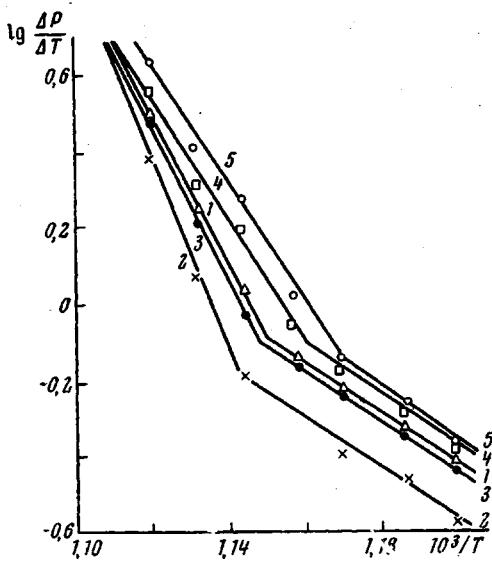


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости от  $1/T$  при термическом разложении обычного (5) и стабилизированных различными добавками образцов полипиромеллитимидов: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 4 — фталевый ангидрид

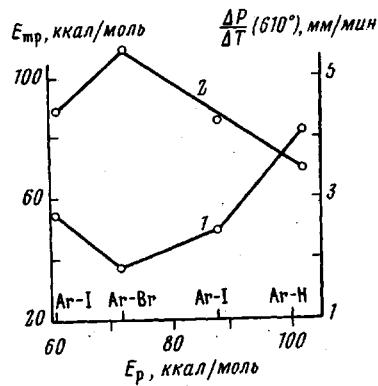


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости выделения летучих продуктов (1) и кажущейся энергии активации термического разложения ( $E_{\text{mp}}$ ) (2) полипиромеллитимидов обычного типа и стабилизированных добавками галоидфталевых ангидридов от энергии разрыва связи ( $E_p$ )  $\text{Ar} - \text{галоид}$  и  $\text{Ar} - \text{H}$

стабилизированных и нестабилизированных образцов и скоростей газовыделения при  $610^\circ$  от энергий разрыва связей  $\text{Ar} - \text{галоид}$  и  $\text{Ar} - \text{H}$ . Максимальная энергия активации и минимальная скорость термического разложения приходится на связь  $\text{Ar} - \text{Br}$ , энергия разрыва которой (72 ккал/моль) близка к значению кажущейся энергии активации распада нестабилизированного полииамида (70 ккал/моль).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в разных температурных интервалах преобладают различные механизмы термического разложения полииамидов. Большие значения  $E$  при высоких температурах и резко выраженный стабилизирующий эффект галоидсодержащих фрагментов указывают на радикальную природу деструктивных процессов. Невысокие значения энергий активации при относительно низких температурах (ниже  $580-600^\circ$ ) свидетельствуют в пользу нерадикальных реакций или, по крайней мере, радикальных процессов, маскируемых гетеролитическими реакциями. Последние могут быть связаны с гидролитическим распадом амидных групп, имеющихся в полииамиде в результате неполного превращения полиамидокислоты, а также с последующим дезаминированием и декарбоксилированием образующихся концевых аминно- и карбоксильных групп, что имеет место, как известно, при деструкции полииамидов.

Наиболее ярко стабилизирующее влияние галоидсодержащих фрагментов оказывается на механических свойствах пленок. Полученные значения прочности при растяжении и относительное удлинение пленок приведены в таблице. Из таблицы видно, что все исходные полиамидокислотные

**Прочностные характеристики полиимидных пленок и кажущаяся энергии активации полиимидов, полученных на основе ДАДФЭ и пиromеллитового диангидрида с добавками**

Добавка	Энергия активации в различных диапазонах температур				Прочностные характеристики пленок												
	до $T$ , °С	$E$ , ккал/моль	выше $T$ , °С	$E$ , ккал/моль	исходные полиамидо-кислотные пленки		пленки после имидизации		пленки после старения в течение часа при		$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	
					$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\varepsilon$ , %	500°	550°							
Без добавки	580	33	580	70	1065	6,6	945	7,9	Рассыпается								
Фталевый ангидрид	590	32	590	73	987	5,8	910	7,9	950	7,4	Рассыпается						
I	600	32	600	87	977	7,5	1350	8,0	1282	7,5	999	6,2					
II	600	33	600	110	1000	8,3	1350	8,6	1230	7,5	1050	6,1					
III	600	32	600	89	1080	7,5	1090	7,7	1140	7,3	900	5,8					
IV	600	31	600	89	1000	6,6	1200	8,0	1190	7,4	930	5,9					
V	600	33	600	105	1015	5,8	1210	8,5	1230	7,0	1015	6,2					
VI	600	31	600	83	1000	6,0	1170	7,6	1180	7,6	960	5,7					

Пленки характеризуются примерно одинаковыми значениями прочности при растяжении. После прогрева в течение 3 час. при 300° (с целью имидизации) прочность стабилизированных пленок возрастает, в то же время для пленок, не содержащих галоидных добавок, наблюдается некоторое уменьшение прочности, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов. После прогревания при 500° в течение часа нестабилизированная пленка становится хрупкой и рассыпается, в то время как прочностные характеристики стабилизированных пленок не изменяются после старения в тех же условиях. После прогревания стабилизированных пленок в течение часа при 550° прочность при растяжении уменьшается примерно на 20% по сравнению с пленками, не подвергавшимися старению. При этих же условиях нестабилизированная пленка или стабилизированная фталевым ангидридом полностью разрушается.

### Выводы

1. Изучена кинетика газовыделения при термической деструкции образцов полипиромеллитимидов, содержащих около 1% галоидированных ароматических циклов.

2. Указанные полиимиды разлагаются с меньшей скоростью и характеризуются более высокими значениями кажущейся энергии активации по сравнению с нестабилизированным образцом. Наибольший стабилизирующий эффект достигается при введении бромсодержащих фрагментов в полиимидную цепь.

3. Пленки, полученные из указанных полиимидов, отличаются высокими прочностными характеристиками, сохраняющимися после нагревания при 500° и выше.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
10 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, В. В. Родз, Докл. АН СССР, 171, 115, 1966.
- С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Н. И. Букетова, Г. И. Льдокова, Сб. Синтез и исследование полимеров, ч. III, изд-во «Наука», Алма-Ата, 1969.
- Пат. ФРГ, 1039052, 1959, РЖХим, 82018П, 1960.
- I. M. Bowe r, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.