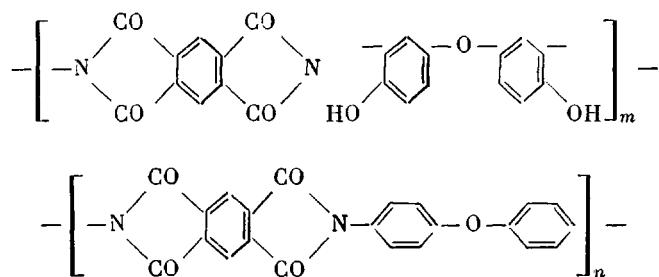


НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ

*B. B. Коршак, A. B. Виноградов, Зияд Тарик Аль-Хайдар,
Г. М. Цейтлин, B. B. Родэ*

Комплекс физико-химических, диэлектрических и механических свойств полипиромеллитимидов обуславливает тот повышенный интерес, который продолжают проявлять к ним на протяжении последних нескольких лет. Однако нерастворимость большинства из исследованных полимеров этого класса все еще создает трудности для их практического использования. В связи с этим значительный интерес представляют работы по получению полиимидов с функциональными группами в цепи, наличие которых может привести к резкому повышению растворимости полимеров, что открывает новые возможности их переработки [1, 2]. Вместе с тем важно, чтобы основные физико-химические свойства таких модифицированных высокомолекулярных соединений, в особенности их термостойкость, изменялись незначительно.

В связи с этим представляло интерес исследовать растворимость и основные характеристики термоустойчивости ряда полипиромеллитимидов строения



с различным содержанием звеньев m и n .

Для синтеза таких полимеров была использована смесь 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилового эфира и 4,4'-диаминодифенилового эфира, соотношение между которыми составляло 1 : 0 (полимер I), 0,8 : 0,2 (полимер II), 0,7 : 0,3 (полимер III), 0,6 : 0,4 (полимер IV) и 0,5 : 0,5 (полимер V).

Синтез полиимидов осуществляли в две стадии. Соответствующие полиамидокислоты (ПАК) получали на основе пиромеллитового диангидрида и соответственно 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилового эфира (ДОА) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДА), в результате низкотемпературной поликонденсации в среде диметил-ацетамида (ДМАА) в инертной атмосфере. Затем ПАК подвергали циклодегидратации в вакууме, последовательно поднимая температуру за 1 час до 100°, а затем за 1 час до 200° и выдерживали полимеры при этой температуре в течение 4 час. Полученные полимеры дважды переосаждали хлороформом из раствора в диметилформамиде (ДМФА) (полимер V очищали экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета в течение 24 час.), а затем сушили в вакууме при 110—120° в течение 2 суток. Структуры синтезированных полимеров подтверждены результатами элементного анализа и ИК-спектроскопией. Содержание влаги в полимерах не превышало 0,2—0,3% (по Фишеру). Деструкцию полимеров изучали на воздухе на венгерском дериватографе фирмы «МОМ» в интервале температур 0—900° при скорости подъема температуры 4,5 град/мин, а также на весах непрерывного взвешивания в области температур 300—500° (через 25°).

Исследование синтезированных полимеров показало, что их растворимость в органических растворителях закономерно падает при уменьшении мольной доли бис-*o*-аминофенола в смеси аминных компонентов. Если полимеры I — III легко растворяются в таких растворителях как ДМАА, ДМФА, диметилсульфоксид (ДМСО), тетраметиленсульфон (ТМС), гексаметилфосфортиамид (ГМФТА), N-метилпирролидон (МП), а также в

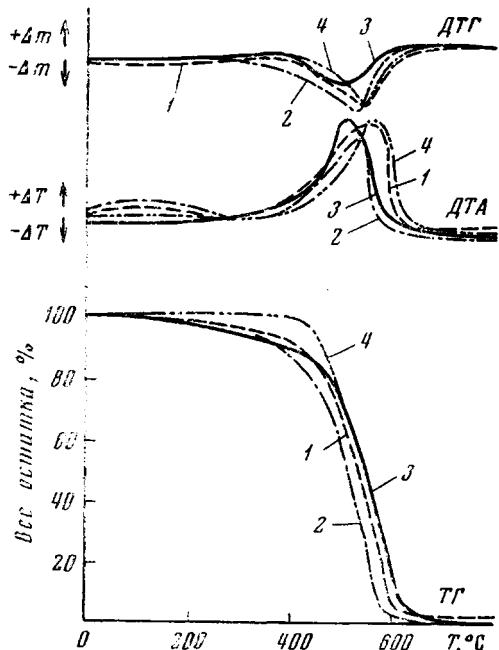


Рис. 1

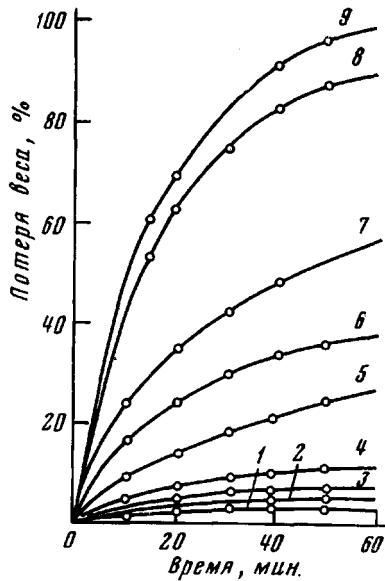


Рис. 2

Рис. 1. Результаты ДТА полимеров I (1), II (2), IV (3), и предварительно прогретого полимера IV (4)

Рис. 2. Кинетические кривые потери веса при термоокислении полииамида I при 300 (1), 325 (2), 350 (3), 375 (4), 400 (5), 425 (6), 450 (7), 475 (8) и 500° (9)

Рис. 3. Зависимость констант скоростей потери веса при термоокислении полииамидов I (1), II (2), III (3) и предварительно прогретого полимера IV (4) от обратной температуры

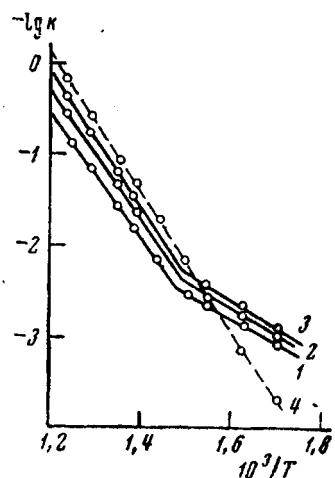


Рис. 3

серной кислоте при комнатной температуре, то полимер IV для своего растворения в ГМФТА и МП уже требует нагревания. Полииамид V растворяется во всех перечисленных растворителях (кроме H_2SO_4) только при нагревании до 60—70°. Дальнейшее уменьшение мольной доли ДОА в исходной смеси диаминов приводит к практически полной потере растворимости полииамидов в органических растворителях.

Большой интерес представляли данные по термической устойчивости полученных соединений. Методами динамического термогравиметрического анализа (ДТА) удалось установить (рис. 1), что у синтезированных полиимидов термостойкость мало зависит от состава. Так, на кривых

Эффективные энергии активации деструкции полиимидов на воздухе

Полимер	E_1	E_2	E_3
I	12,4	29,6	33,8
II	13,6	32,2	34,2
III	13,8	33,6	36,5
IV	14,2	34,1	36,8
V	14,7	35,2	37,3

термогравиметрической кривой непрогретого полимера (рис. 1, кривая 3).

Потери веса полимеров при дальнейшем повышении температуры, по-видимому, связаны с развитием двух конкурирующих процессов: дегидратацией за счет гидроксильных групп с образованием эфирной связи [3] и распада основной полимерной цепи. Однако, как показывают экспериментальные данные, эти процессы идут, примерно, в одних и тех же областях температур, причем, судя по виду кривых ТГА, ДТА и ДТГ, практически невозможно проследить каждую из стадий разложения полимеров в отдельности.

В пользу такого предположения свидетельствуют и результаты изучения кинетики окисления полиимидов на воздухе. В качестве примера на рис. 2 представлены соответствующие экспериментальные данные для полимера I. Анализ кинетических кривых разложения полимеров указывает на то, что их распад в начальный период времени протекает по реакции первого порядка. Однако зависимость констант скоростей разложения полимеров от температуры в координатах Аррениуса отражает два этапа разложения полимеров (рис. 3). На первом этапе разрушения полимеров, вплоть до температур 350–400°, энергии активации процессов E_1 лежат в пределах 12–15 ккал/моль, тогда как при более высоких температурах эти значения характеризуются величинами E_2 30–35 ккал/моль.

Найденные энергетические характеристики распада полиимидов позволяют считать, что на первом этапе разложение полимеров обусловлено гидролитическими процессами, быстро развивающимися по незациклизованным полиамидокислотным фрагментам макромолекулярной цепи. Такая точка зрения подтверждается также тем, что зависимость скорости разложения предварительно прогретых в вакууме при 300° в течение 6 час. полимеров от температуры в координатах Аррениуса носит прямолинейный характер и характеризуется лишь единственными величинами эффективных энергий активации E_3 , значения которых лежат в пределах 32–37 ккал/моль (таблица). С другой стороны, полученные данные дают возможность считать, что процессы межмолекулярной дегидратации в полимерах за счет боковых функциональных групп и процессы разрушения основной цепи полиимидов протекают одновременно в одном и том же температурном интервале.

Таким образом, введение в полипиромеллитиды гидроксильных групп в количестве более 0,5 мольных долей приводит к образованию растворимых полимеров, пригодных для переработки из растворов, с сохранением основных характеристик их устойчивости при повышенных температурах.

ТГА у всех полимеров в области температур 200–350° наблюдаются потери веса ~ 3–7%, которые, очевидно, связаны с завершением процесса их циклизации. Действительно, дополнительно прогретый в течение 6 час. при 300° полимер IV имел элементарный состав, близкий к рассчитанному. При этом потери веса полимера отмечались фактически с 375° (рис. 1, кривая 4), в дальнейшем, однако, точно совпадая с термогравиметрической кривой непрогретого полимера (рис. 1, кривая 3).

Потери веса полимеров при дальнейшем повышении температуры, по-видимому, связаны с развитием двух конкурирующих процессов: дегидратацией за счет гидроксильных групп с образованием эфирной связи [3] и распада основной полимерной цепи. Однако, как показывают экспериментальные данные, эти процессы идут, примерно, в одних и тех же областях температур, причем, судя по виду кривых ТГА, ДТА и ДТГ, практически невозможно проследить каждую из стадий разложения полимеров в отдельности.

В пользу такого предположения свидетельствуют и результаты изучения кинетики окисления полиимидов на воздухе. В качестве примера на рис. 2 представлены соответствующие экспериментальные данные для полимера I. Анализ кинетических кривых разложения полимеров указывает на то, что их распад в начальный период времени протекает по реакции первого порядка. Однако зависимость констант скоростей разложения полимеров от температуры в координатах Аррениуса отражает два этапа разложения полимеров (рис. 3). На первом этапе разрушения полимеров, вплоть до температур 350–400°, энергии активации процессов E_1 лежат в пределах 12–15 ккал/моль, тогда как при более высоких температурах эти значения характеризуются величинами E_2 30–35 ккал/моль.

Найденные энергетические характеристики распада полиимидов позволяют считать, что на первом этапе разложение полимеров обусловлено гидролитическими процессами, быстро развивающимися по незациклизованным полиамидокислотным фрагментам макромолекулярной цепи. Такая точка зрения подтверждается также тем, что зависимость скорости разложения предварительно прогретых в вакууме при 300° в течение 6 час. полимеров от температуры в координатах Аррениуса носит прямолинейный характер и характеризуется лишь единственными величинами эффективных энергий активации E_3 , значения которых лежат в пределах 32–37 ккал/моль (таблица). С другой стороны, полученные данные дают возможность считать, что процессы межмолекулярной дегидратации в полимерах за счет боковых функциональных групп и процессы разрушения основной цепи полиимидов протекают одновременно в одном и том же температурном интервале.

Таким образом, введение в полипиромеллитиды гидроксильных групп в количестве более 0,5 мольных долей приводит к образованию растворимых полимеров, пригодных для переработки из растворов, с сохранением основных характеристик их устойчивости при повышенных температурах.

Выводы

1. Получен ряд полипиромеллитимидов, содержащих в основной цепи различное количество гидроксильных групп. Найдена зависимость растворимости полимеров от количества введенных функциональных групп.

2. Рассмотрена термическая устойчивость полимеров. Установлено, что процессы межмолекулярной дегидратации полимеров и распад основной цепи полинимидов протекают одновременно в одном и том же температурном интервале.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., **B11**, 225, 1969.
2. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., **A10**, 809, 1968.
3. В. В. Рода, П. Н. Грибкова, А. В. Виноградов, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., **A11**, 1617, 1969.

УДК 541.64 : 547.313.2

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский

Радикальная сополимеризация этилена с винилалкоксисиланами представляет интерес в связи с ценными свойствами этих сополимеров [1—6].

Для сополимеризации винилтриэтооксисилан (ВТЭОС) с растворенным в нем инициатором — ди-трет.бутилперекисью загружали в токе этилена (характеристики мономеров приведены в [7], при хроматографировании на приборе ХЛ-4 при 160°, хромосорб + 10% ПФМС-4, гелий 60—70 мл/мин, примеси в ВТЭОС не были найдены) в емкость и передавливали этиленом в автоклав, предварительно нагретый до температуры реакции (спай термопары — посередине автоклава на уровне его внутренней стекки), продутый этиленом до содержания O₂ 7—9·10⁻⁴ об. % и уже находящийся в движении; при этом поднимали давление. В течение опыта этилен добавляли в автоклав (после снижения давления на 50 atm) не более 10 раз, а в опытах с конверсией < 10 мол. % — не более 5 раз, что изменяло лишь незначительно состав реакционной смеси, так как при 160° плотность этилена меняется на 1% в диапазоне 1350—1400 atm. Продукты переосаждали из бензола или ксилола с горячим фильтрованием раствора в ацетон и вакуумировали при комнатной температуре. Сополимеры фракционировали дробным осаждением ацетоном из раствора в ксилоле при комнатной температуре, при этом первой выделяли нерастворимую гель-фракцию; последующие фракции различались по своей вязкости в растворе [3]. Элементный состав сополимеров определяли сжиганием в кислороде, причем содержание Si рассчитывали по минеральному остатку. ИК-спектры сополимеров снимали для пленок толщиной ~30 мк, спрессованных при 90—140°.

Для расчета количества этилена в реакционной смеси* в нагретый автоклав описанным выше способом загружали парфюмерное вазелино-

* Количество чистого этилена рассчитывали по его плотности в условиях реакции.