

Приведенные результаты могут быть объяснены с помощью модельных представлений, изложенных в [1], в предположении, что кроме глубоких существуют и мелкие ловушки, с которых вероятность теплового выброса захваченных носителей очень велика.

Поступила в редакцию
6 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Зубов, Ю. А. Зысин, Ю. Ф. Тутуров, В. Ф. Хохряков, Высокомолек. соед., A14, 2634, 1972.
2. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
3. В. В. Зубов, В. Ф. Хохряков, Ю. Ф. Тутуров, Высокомолек. соед., A9, 2746, 1967.
4. Б. А. Брикман, В. П. Савина, Метрология нейтронного излучения на реакторах и ускорителях, 2, 168, 1972.

УДК 541.64:547.241

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРОГАНИЧЕСКОГО ЭФИРА НА РАЗВИТИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ В ИМИДООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРАХ

А. И. Михальский, Б. А. Киселев, Г. Н. Тихонова,
И. Ф. Давыдова, Л. И. Чудина, П. М. Танунина

На развитие циклизации полиимидов большое влияние могут оказывать модифицирующие их соединения. Изучено влияние аминосодержащего кремнийорганического эфира [1] и амидного растворителя [2, 3] на процесс имидизации ряда олигомеров. Действие фосфороганических соединений, использующихся обычно для повышения термо- и огнестойкости полимеров [4, 5], применительно к циклизации полиимидов не рассматривалось.

Указанный вопрос представляет интерес как с исследовательской, так и с практической точки зрения. Полиимидные композиции имеют, как правило, высокую температуру отверждения, поэтому выбор используемого модификатора должен предусматривать не только выполнение основного его назначения (например, повышение огнестойкости), но и возможность достаточно полного завершения процессов циклизации без дополнительного повышения температуры.

Цель настоящей работы — изучение действия, которое оказывает эфир фенилфосфонистой кислоты (ЭФК) на температурные значения основных этапов циклизации полиимида, интенсивность их развития и завершенность процесса в целом. В качестве объектов исследования были взяты олигомеры, полученные одностадийной поликонденсацией алкиловых эфиров тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов [6]. Были рассмотрены олигомеры на основе этилового и бутилового эфиров. Наиболее результивным методом, позволяющим оценить необходимые температурные точки процесса и степень его завершенности на отдельных этапах, был выбран термический анализ. Исследования проводили на дериватографе венгерского производства, нагревая образцы на воздухе с постоянной скоростью (3—12 град/мин). Перед термическим анализом олигомеры сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

На рис. 1 представлены термогравиметрические (ТГА и ДТГА) кривые олигомера на основе этилового эфира тетракарбоновой кислоты (I). Как видно, с введением 3% ЭФК температурные точки процесса имидизации почти не изменяются. Температура T_{\max} , отвечающая наибольшей скорости весовых потерь, составляет 160°, температура T_f , отвечающая завершению

циклизации (в динамических условиях эксперимента) — 400°. Небольшое различие наблюдается лишь в температурах T_0 начала выделения летучих: при переходе к модифицированному олигомеру T_0 повышается с 60 до 80°.

Однако за счет ЭФК заметно увеличивается скорость процесса в области максимума кривой ДТГА. Расчеты, проведенные по рассматриваемым кривым, в соответствии с работами [7, 8], показали, что формальная энергия активации имидизации олигомера под действием ЭФК возрастает с 29 до 34 ккал/моль. При этом наблюдающееся различие выходит за рамки возможных отклонений, связанных с условиями проведения эксперимента (таблица).

Таким образом, ЭФК, не изменяя температурной области процесса, оказывает влияние на его кинетику.

На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые олигомера на основе бутилового эфира тетракарбоновой кислоты (II). Циклизация олигомера II, как видно, протекает в две стадии. При этом с введением ЭФК основные температурные точки второй стадии имидизации существенно смещаются: начальная температура $T_{f,1}$ убывает на 30—50°, температура $T_{\max,2}$, отвечающая максимальной скорости процесса, снижается на 20—40°. Иное, хотя и менее выраженное влияние, оказывает ЭФК на первую стадию имидизации олигомера II: с увеличением содержания модификатора до 10% $T_{\max,1}$ возрастает на 10—12°.

Вторая, высокотемпературная стадия охватывает область температур выше 300°, в которой переработка полимера сопряжена с технологическими трудностями. Поэтому целесообразно было оценить, насколько полно имидизация олигомера II завершается на первой стадии процесса, а также установить, какое влияние оказывает при этом ЭФК. С этой целью весовые потери при $T_{f,1}$ относили к весовым потерям при $T_{f,2}$. Оказалось, что с увеличением количества модификатора до 10% завершенность процесса на

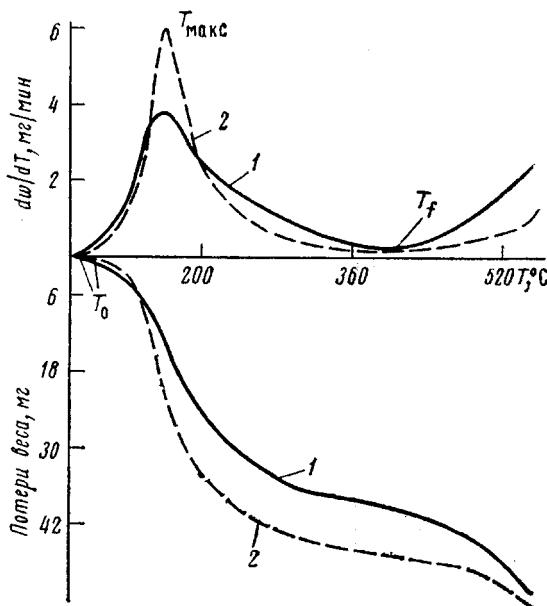


Рис. 1. Термогравиметрические кривые немодифицированного (1) и модифицированного 3% ЭФК (2) олигомера I; скорость нагревания 9 град/мин

Влияние ЭФК и скорости нагревания v на формальную энергию активации E_a имидизации олигомера I

Модификатор	v , град/мин	E_a , ккал/моль	\bar{E}_a , ккал/моль
Отсутствует	3	30,0	$29,0 \pm 1,5$
	5—6	27,7	
3% ЭФК	10—12	29,2	$34,1 \pm 1,0$
	3	36,4	
	5—6	33,8	
	10—12	32,2	

первой стадии циклизации существенно убывает, составляя 77,0 и 68,4% для образцов, содержащих 0—3 и 10% ЭФК соответственно. Следовательно, большое количество ЭФК целесообразно вводить в олигомер II лишь в том случае, когда могут быть обеспечены высокотемпературные условия его циклизации; положительно, что температуры второй стадии процесса при этом несколько снижаются.

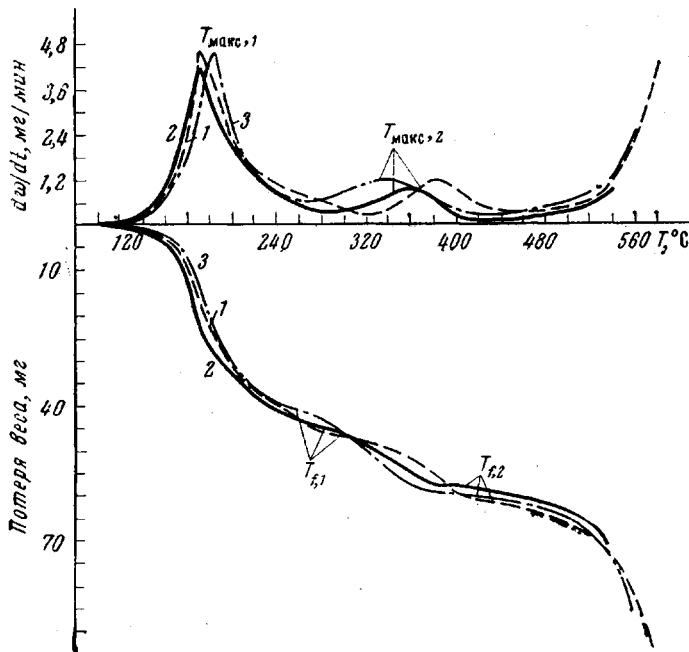


Рис. 2. Термогравиметрические кривые олигомера II с содержанием ЭФК 0 (1), 5 (2) и 10% (3); скорость нагревания 5,5 град/мин

Таким образом, влияние ЭФК на изученные олигомеры определяется самим характером развития их имидизации. Если процесс протекает в одну стадию, модификатор, влияя на его кинетику, способствует более глубокому завершению циклизации при умеренно высоких температурах. Если имидизация протекает в две стадии, то ЭФК такой возможности не обеспечивает, а положительное его влияние распространяется на вторую, высокотемпературную стадию процесса.

Поступила в редакцию
16 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Киселев, А. И. Михальский, И. Ф. Давыдова, П. М. Танунина, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., A15, 136, 1973.
2. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Ф. С. Якушин, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 598, 1975.
3. Л. С. Бублик, В. Д. Моисеев, А. Г. Чернова, В. Ф. Пиляева, Л. П. Некрасова, Пласт. массы, 1974, № 3, 10.
4. Вспомогательные вещества для полимерных материалов, Справочник, «Химия», 1966, стр. 63.
5. Plastics World, 32, 48, 1974.
6. Л. И. Чудина, В. Д. Воробьев, Л. Н. Суворова, П. М. Танунина, А. И. Михальский, Г. Н. Тихонова, Б. А. Киселев, Пласт. массы, 1975, № 4, 9.
7. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
8. K. Akita, M. Kase, J. Polymer Sci., 5, A-1, 833, 1967.