

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ МЕДЬЮ И ПАЛЛАДИЕМ

*B. B. Коршак, Е. Е. Даниленко, М. Т. Брык,
Г. М. Цейтлин, М. С. Устинова, Е. В. Джус*

Термостойкие полимеры, в частности полииимида, являются перспективными материалами, и вопросам их синтеза, изучения структуры и свойств в последнее время посвящается все большее количество исследований [1]. Однако работы по получению наполненных полииимидов и исследованию их структуры и физико-химических свойств немногочисленны [2–6].

Цель настоящей работы – рентгенографическое исследование полииимидных композиций, содержащих дисперсные металлы, в частности медь и палладий.

Объектами исследований служили полiamидокислоты (ПАК) на основе пиromеллитового диангидрида, 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (ПАК-I), 4,4'-диаминодифенилоксида (ПАК-II), полииимиды (ПИ), полученные термической дегидроциклизацией ПАК-I и II, а также композиции на основе этих ПИ, содержащие высокодисперсные палладий или медь.

Образцы полииимидов получали двухстадийным методом с одновременным термическим восстановлением в их среде соединений металлов до металлической фазы [7]. Выбор соединений металлов (гидрокись палладия, муравьинокислая медь), разлагающихся с образованием металлической фазы, обусловлен тем, что температуры их восстановления [8] лежат в пределах температур циклодегидратации полiamидокислот.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре УРС-5ИМ с ионизационным счетчиком Гейгера – Мюллера типа МСТР-4. Дифрактограммы образцов снимали на $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении с никелевым фильтром при двух скоростях записи – 0,5 и 4 град/мин.

Как видно из рис. 1, ПАК-I и полииimid на ее основе (кривые 1, 2) представляют собой малоупорядоченные структуры, о чем свидетельствуют размытые гало на дифрактограммах с максимумами интенсивностей при 4,46 и 4,66 Å соответственно.

При переходе к металлополимерам [7], полученным на основе полииимида и высокодисперсной меди, характер дифрактограмм существенно меняется (рис. 1, кривые 4–6).

На дифрактограммах металлополимеров, кроме рефлексов, присущих металлической меди (0,90–0,91; 1,03; 1,08; 1,27; 1,79; 2,06–2,08 Å), появляются рефлексы 1,49–1,50 и 2,44–2,46 Å, относящиеся к закиси меди. Интенсивность указанных рефлексов возрастает с увеличением концентрации меди в металлополимере (кривые 4–6).

При термическом разложении формиата меди в среде ПАК возможно химическое взаимодействие полимера со свежеобразованной поверхностью металла [9–11] с получением комплексных или солеподобных соединений ПАК. Распад этих соединений при термической обработке металлополимеров, очевидно, является одной из причин появления в системе закиси меди, рефлексы которой отсутствуют при механическом введении в ПАК дисперсной меди, полученной разложением ее формиата в вакууме (рис. 1, кривые 7, 8). Рефлексы закиси меди отсутствуют также при разложении формиата меди в среде имидизированной ПАК.

Существенные изменения наблюдаются и в области дифрактограмм, относящейся к полимеру, содержащему металл. На дифрактограмме металлополимера с 5% меди (рис. 1, кривая 4) появляется четко очерченный рефлекс с максимумом 4,78 Å, свидетельствующий об увеличении степени упорядоченности полимера.

По-видимому, при введении в полимер небольших количеств металла кроме хемосорбционного взаимодействия макромолекул, непосредственно контактирующих с поверхностью коллоидных частиц меди, под воздействием поля металлических частиц происходит ориентация несвязанных и обладающих достаточной подвижностью цепей полимера с образованием более упорядоченной по сравнению с чистым полимером структуры.

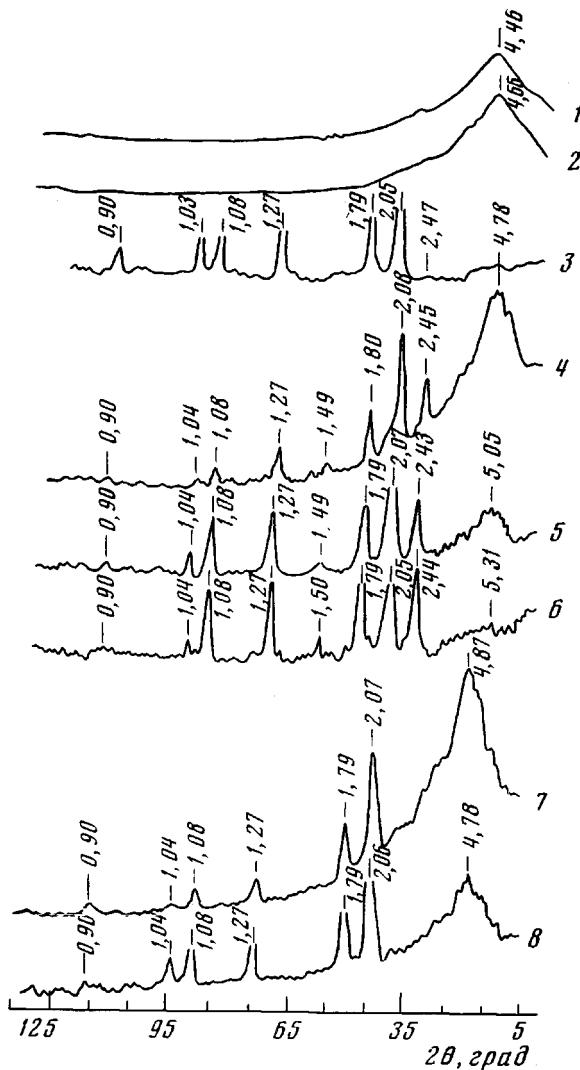


Рис. 1. Дифрактограммы ПАК-І (1), полииамида на ее основе (2), металлической меди (3), металлогополимеров на основе полииамида, содержащих медь в количестве 5 (4), 20 (5) и 50 вес.% (6); 7, 8 — механические смеси полииамида с 5 (7) и 20 вес.% (8) металлической меди

При переходе к образцам с более высоким содержанием металла (рис. 1, дифрактограммы 5, 6) существенно уменьшается интенсивность рефлексов, относящихся к полимерной фазе. Это связано с тем, что при достаточно высоких концентрациях металла доля непосредственно контактирующих с поверхностью частиц макромолекул возрастает; следовательно, резко понижается подвижность и скорость упорядочения полимера [12]. Активная поверхность дисперсной меди играет двойкую роль: при

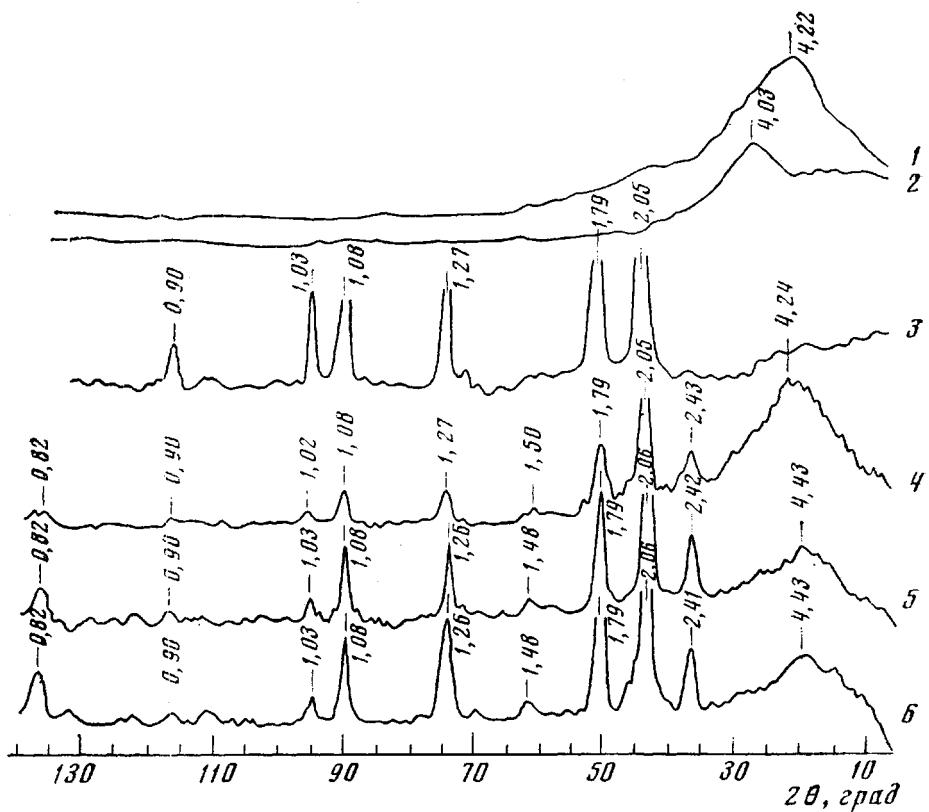


Рис. 2. Дифрактограммы ПАК-II (1), полииамида, полученного ее термической циклизацией (2), металлической меди (3) и металло полимеров на основе ПИ-II, содержащих 10 (4), 20 (5) и 50 вес.% (6) меди

малых концентрациях металла она способствует наряду с прививкой макромолекул ориентации и упорядочению полимера, а при высоком наполнении превалирующим является химическое взаимодействие и уменьшение подвижности полимерных цепей на границе раздела, препятствующее упорядочению.

Иные результаты получены при механическом введении в ПАК диспергированного металла (рис. 1, кривые 7 и 8). На дифрактограммах образцов с 5 и 20 вес.% меди зафиксированы только рефлексы, относящиеся к металлической меди и к упорядоченному полимеру.

Результаты, аналогичные вышеописанным, получены при исследовании металло полимеров на основе нерастворимого полииамида, синтезированного при термической циклодегидратации полииамидокислоты II.

На дифрактограммах металло полимеров на основе меди и нерастворимого полииамида имеются все рефлексы (рис. 2), которые обнаружены и идентифицированы в системах на основе растворимого ПИ-I и меди. Изменение интенсивности рефлексов на дифрактограммах как на основе растворимых, так и нерастворимых полимеров в области, относящейся к полимерной фазе, идентично.

На основании этих данных можно сделать вывод, что природа металла прежде всего определяет характер взаимодействия с ними полииамидов.

С целью проверки этого вывода были получены металло полимеры на основе исследуемых полииамидов и палладия, который вводили в ПАК в виде гидроокиси.

Как видно из рис. 3 и 4, на дифрактограммах металло полимеров на основе палладия и растворимого и нерастворимого ПИ-I и ПИ-II имеются все

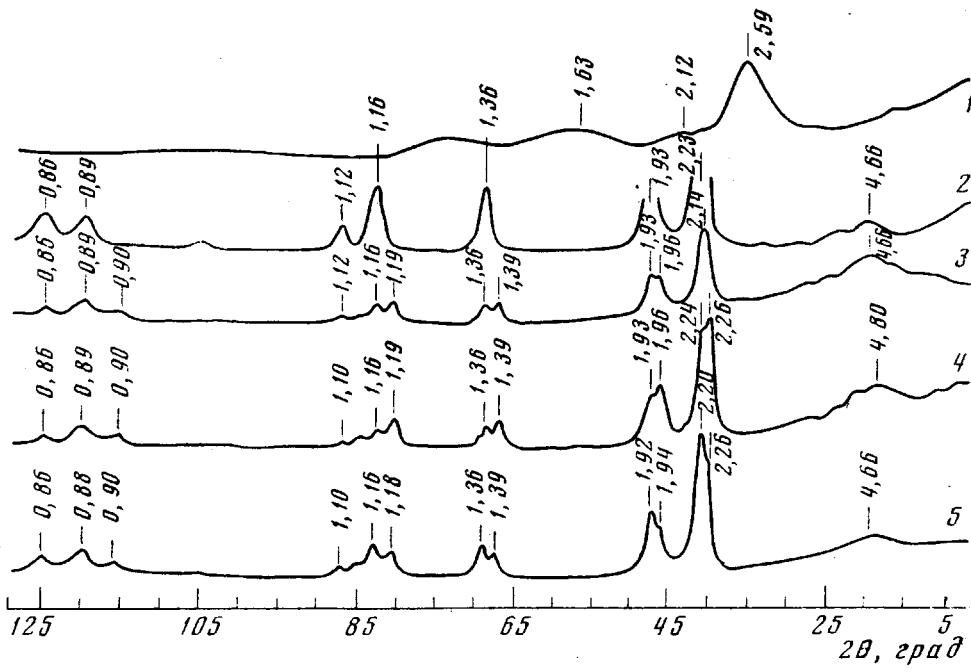


Рис. 3. Дифрактограммы гидроокиси палладия (1), металлического палладия (2) и металло полимеров на основе ПИ-І, содержащих 10 (3), 20 (4) и 50 вес.% (5) палладия

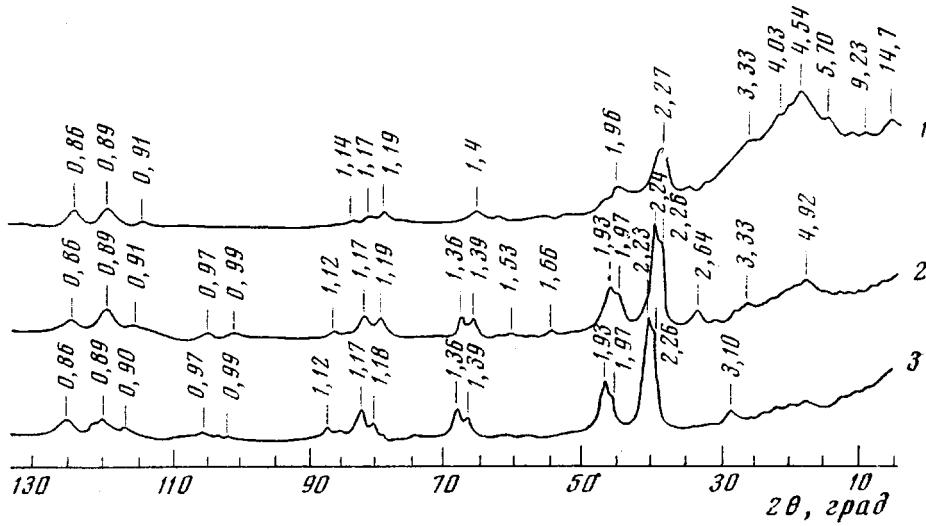


Рис. 4. Дифрактограммы металло полимеров на основе ПИ-ІІ, содержащих 10 (1), 20 (2) и 30 вес.% (3) палладия

рефлексы металлического палладия, а также появляются новые рефлексы (0,90–0,91; 1,18–1,19; 1,39–1,40; 1,96–1,97; 2,26 Å), которые не относятся ни к полимерной фазе, ни к металлическому палладию, ни к гидроокиси или другим известным соединениям палладия.

С ростом концентрации палладия в полимере наблюдается увеличение интенсивности указанных рефлексов.

Эти данные дают основание предположить, что при термическом разложении гидроокиси палладия в среде полиимидов в результате хемосорбции макромолекул полимера на поверхности палладия образуется новая фаза,

природа и строение которой будут дополнительно исследованы. Влияние палладия на ориентацию макромолекул и упорядочение полиимидов выражено меньше, чем в случае меди, что, по-видимому, связано с эффективным химическим взаимодействием между металлом и полиимидами.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
13 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3073784, 1963.
2. И. Я. Равич, О. В. Неклюдова, Т. Н. Торопцева, Л. Г. Гиндин, Ж. прикл. спектроскопии, 9, 674, 1968.
3. Н. С. Лидоренко, И. Я. Равич, Л. Г. Гиндин, А. С. Каган, А. Е. Ковалевский, Т. Н. Торопцева, Н. К. Жмарева, Докл. АН СССР, 182, 1087, 1968.
4. Н. С. Лидоренко, Л. Г. Гиндин, Б. Н. Егоров, В. И. Кондратенков, И. Я. Равич, Т. Н. Торопцева, Докл. АН СССР, 187, 581, 1969.
5. М. М. Коген, Л. П. Гаврюченкова, Л. А. Лайус, А. И. Артюхов, Докл. АН СССР, 200, 118, 1971.
6. Н. А. Адрова, Л. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
7. Э. М. Нагансон, З. Р. Ульберг, Коллоидные металлы и металлокомплексы, «Наукова думка», 1971.
8. Л. С. Радкевич, Диссертация, 1973.
9. А. Ш. Гойхман, А. В. Нарбут, О. Ф. Онда, Н. П. Мацубара, Н. Е. Харитинич, Е. Е. Даниленко, Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 83.
10. Р. С. Масловская, Т. Н. Павлинова, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 197, 133, 1971.
11. Р. С. Масловская, Т. Н. Павлинова, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Ж. физ. химии, 46, 1139, 1972.
12. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1971.

УДК 541.64:547.455

РЕАКЦИЯ АЦИЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ХЛОРАНГИДРИДОМ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. В. Коршак, М. И. Штильман, И. В. Ярошенко

Полимерные эфиры сорбиновой кислоты и гидроксилсодержащих полимеров исследованы недостаточно. В литературе имеются лишь указания на возможность получения производных целлюлозы с высокими (до 90%) степенями замещения [1, 2]. Ацилирование проводили избытком хлорангидрида сорбиновой кислоты в смеси органических растворителей.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия хлорангидрида сорбиновой кислоты (ХАСК) и поливинилового спирта (ПВС). При этом реакцию проводили как в среде растворителя (диметилацетамида), так и на границе раздела фаз. Применение диметилацетамида было обусловлено, во-первых, его экцепторной способностью по отношению к выделяющемуся HCl и, во-вторых, тем, что в нем удавалось получить достаточно концентрированные растворы ПВС при относительно низкой температуре.

Следует отметить, что диметилацетамид в условиях реакции не ацилировал ПВС, на что указывает отсутствие увеличения ацетильного числа ПВС в холостом опыте без добавления ХАСК. Отрицательной была и качественная реакция на азот, что также подтверждает инертность этого растворителя в условиях опыта.

Исходные вещества. В работе применяли ПВС щелочного омыления с содержанием ацетильных групп 0,98 мол.% и молекулярной массой 58 000, определенной вискосиметрически [3]. Хлорангидрид сорбиновой кислоты был получен обработкой