

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИМЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Флоринский Ф. С.,
Киселева Т. М., Волкова М. С., Котон М. М.*

Расширение области применения высокотермостойких полимеров класса полииимидов приводит к появлению новых требований к полииимидным изделиям. Одним из таких требований является обеспечение достаточной гибкости полииимидных материалов. В связи с этим был проведен ряд исследований по синтезу полииимидов, содержащих оксиметиленовые группы в основной цепи [1–3]. Полученные из этих полииимидов пленки обладают в ряде случаев хорошими физико-механическими показателями, особенно по величинам удлинения (до 75 %) и прочности на разрыв (до 1100 кГ/см²). Представляло интерес изучить термоокислительную стабильность этих полимеров и определить влияние качества и положения оксиметиленовых групп в полииимидной цепи на основные температурные и термогравиметрические характеристики синтезированных полииимидов.

В качестве объектов исследования были выбраны полииимиды, содержащие оксиметиленовые группы как в диаминной, так и в диангидридной компонентах, которые можно подразделить на три группы. К первой относятся полииимиды, содержащие линейную цепочку оксиметиленовых групп различного состава, ко второй – полииимиды, содержащие спироциклические оксиметиленовые группы, и к третьей – полииимиды, полученные на основе оксиметиленовых макроциклических диаминов. Структура использованных при синтезе диаминов и диангидридов приведена в таблице. Определение термоокислительной стабильности образцов полииимидов проводили на дери-ватаографе в токе воздуха (50 см³/мин), скорость нагревания 4,5 град/мин, навеска 50 мг, инертный эталон – Al₂O₃, чувствительность ДТА 0,1.

Температурные и термогравиметрические характеристики, суммированные в таблице, на основании анализа термогравиметрических кривых и ДТА представляют собой температуры начала, 5, 10 и 50 %-ной потери веса образца: величина $T_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое четырех температурных характеристик – является некоторым формализованным показателем сравнительной термостабильности в ряду исследованных образцов; величины P_1 , P_2 и P_3 характеризуют потери веса (в %) в стоградусных интервалах: 200–300, 300–400, 400–500°.

Из анализа результатов термического анализа образцов полииимидов первой группы (образцы 1–14) можно отметить, что введение оксиметиленовых групп в полииимидную цепь незначительно снижает термоокислительную стабильность полученных образцов по сравнению с обычными полииимидами, не содержащими таких групп [4, 5]. Некоторые же образцы (5, 9, 7 и 11) не уступают полностью ароматическим полииимидам по температурным характеристикам и до 400° теряют в весе не более 2 %. Оксиметиленовые группы особенно заметно влияют на термостабильность полииимидов, если они находятся в обоих фрагментах макромолекул полииимида – диамине и диангидриде. На рис. 1, I в качестве примера показаны термогравиметрические кривые и термограммы образцов 9, 14 и 7, по форме которых видно, что деструкция образца 14, содержащего по четыре метиленовые группы и по два шарнирных атома кислорода в диамине и диангидриде, протекает почти на 70° ниже, чем у образца 9, имеющего одну оксиметиленовую группу в ангидриде. Если же исключить из структуры диангидрида оксиметиленовые группы, оставив их в амине, то наблюдается повышение термостабильности полииимида, однако она несколько ниже, чем у тех полииимидов, у которых нет в диамине оксиметиленовых групп (рис. 1). В том, что на термоокислительную стабильность большее влияние оказывает изменение химического строения диамина, можно убедиться на примере кривых, изображенных на рис. 1, II. Так, при введении в диамин фенила между оксиме-

тиленовыми группами (образец 6) заметно изменяется картина деструкции, особенно на начальной стадии, по сравнению с образцом 8. Полное исключение метиленовой группы из диамина приводит к росту термостабильности полииимида (образец 11), несмотря на наличие метиленовых групп в диангидриде. Сравнение термоокислительной стабильности полииимидов, синтезированных на основе одного диамина и различных диангидридов, показывает более слабое влияние химической структуры диангидрида на термостабильность, чем диамина. Так, по

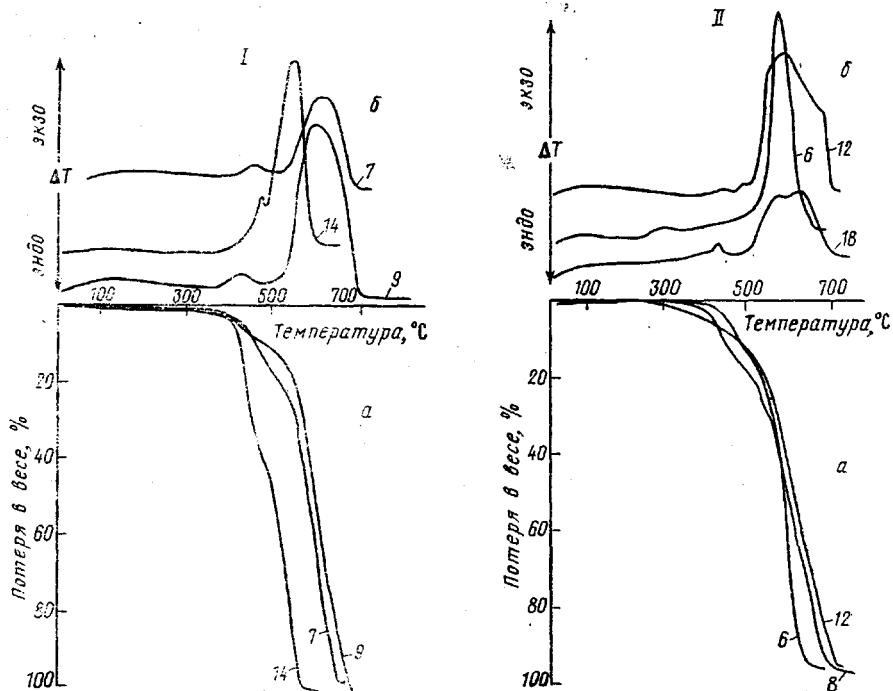


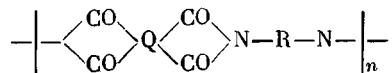
Рис. 1. Термогравиметрические кривые (а) и термограммы (б) образцов полииимидов, содержащих липсийные оксиметиленовые (I), оксиметиленовые и ароматические группы в диаминной и диангидридной компонентах (II), а также спироциклические сочетания оксиметиленовых групп (III). (Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.)

температурным характеристикам и общей картине деструкции очень сходны образцы 1, 4 и 6; 10 и 12; 9 и 11, и лишь переход от ароматического к алифатическому «шарниру» заметно сказывается на термостабильности образцов 7 и 14.

Введение в полииимиды оксиметиленовых группировок в виде спироцикла (образцы 15–18) оказывает существенное влияние на термоокислительную деструкцию образцов на начальной стадии разрушения, которую можно отнести за счет недостаточной термостабильности связей при четвертичном атоме углерода, образующего спироцикл. На рис. 1, III приведены данные по термоокислению образцов 15–18. В данном случае химическое строение диангидрида оказывает заметное влияние на ход термоокисления, особенно на примере образцов 15–18, причем ряд термостабильности этих полииимидов соответствует общепринятым представлениям о возрастании термостабильности в порядке 15>16>17>18.

Характерной особенностью деструкции образцов 15–18 является почти точное совпадение термогравиметрических кривых и термограмм после 50%-ной потери веса, типичной для деструкции карбонизованных остатков имидных структур. Распад же спироцикла не сопровождается заметными тепловыми эффектами.

Температурные и термогравиметрические характеристики полнимидов



Образец, №	Q диангидрида	R диамина	T ₀	T ₅	T ₁₀	T ₅₀	T _{ср}	$\frac{P_1}{(200^{\circ}\text{C})}$, %	$\frac{P_2}{(300^{\circ}\text{C})}$, %	$\frac{P_3}{(400^{\circ}\text{C})}$, %	$\frac{P_4}{(500^{\circ}\text{C})}$, %
1			270	400	470	580	430,0	0	4,5	7,5	
2	"		300	360	400	570	407,5	0,6	6	14	
3		"	320	400	445	580	436,3	0,5	6	12	
4			280	400	460	580	430,0	0,5	5	12	
5	"		360	440	460	590	462,5	0,5	1,5	12	
6			270	400	470	570	427,5	0,5	4	8,5	
7	"		320	450	480	615	466,2	0	1,5	13	
8	"		340	430	450	600	455,0	0	2	16	

Продолжение таблицы

Образец, №	Q диангидрида	R диамина	T_b	T_5	T_{10}	T_{50}	T_{cp}	P_1 (200— 300°C), %	P_2 (300— 400°C), %	P_3 (400— 500°C), %
9			360	440	500	620	480,0	0,5	1,5	9
10	»		320	425	470	600	453,7	0	2	11
11			360	450	470	600	470,0	0,5	1,5	14
12	»		325	435	460	590	452,5	0,5	2	14
13			300	400	410	535	411,3	0,5	5	36
14			310	420	430	530	422,5	1	3	36
15			270	380	410	580	410,0	1,5	10	23
16		* 	180	260	340	570	337,5	8	7,5	18

Окончание таблицы

Образец №	Q диангидрида	R диамина	T_0	T_5	T_{10}	T_{50}	$T_{\text{вр}}$	P_1 (200— 300°C), %	P_2 (300— 400°C), %	P_3 (400— 500°C), %
17			180	230	320	580	327,5	6,5	5,5	15,5
18			180	240	330	510	315,0	6,5	12	29
19			290	360	380	530	390,0	0,5	14,5	14
20		»	280	340	370	530	380,0	1,4	13,6	25,5
21		»	260	320	340	490	352,5	1,5	19	21,5
22			260	340	360	510	367,5	1	20	25
23		»	280	340	370	520	377,5	0,5	19	18
24		»	300	360	400	530	397,5	0,5	14,5	23

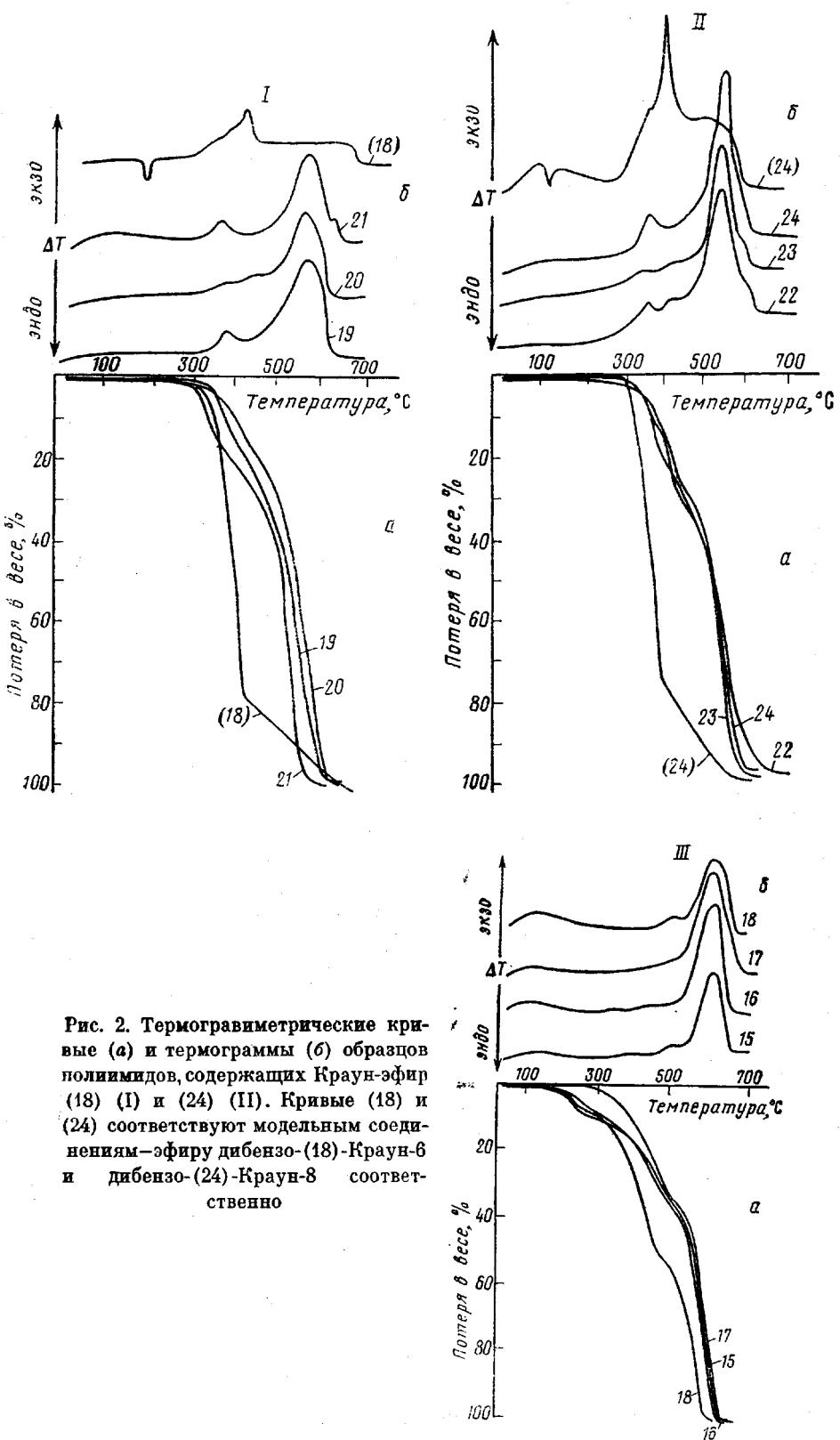


Рис. 2. Термогравиметрические кривые (а) и термограммы (б) образцов полиимидов, содержащих Краун-эфир (18) (I) и (24) (II). Кривые (18) и (24) соответствуют модельным соединениям—эфиру дibenzo-(18)-Краун-6 и дibenzo-(24)-Краун-8 соответственно

Недостаточная термоокислительная стабильность спироциклов привела к синтезу полиимидов на основе макроциклических диаминов — производных Краун-эфира дibenзо-(18)-Краун-6 (К-1) и дibenzo-(24)-Краун-8 (К-2) (образцы 19—24). Пленки, приготовленные из этих полиимидов, прозрачны, светло-желтого цвета и обладают прочностью на разрыв до 1460 кГ/см² и удлинением до 12%.

Сравнение температурных характеристик и скоростей потери веса для образцов 19—24 на основе диамина К-1 с данными по спироциклическим полиимидам свидетельствует о повышении термостабильности полиимидов на основе макроциклов по сравнению со спироциклами до 50%-ной потери веса. При этом, как указывалось выше, химическая структура диамина оказывает большее влияние на термостабильность полиимида, чем структура диангидрида. Это видно из сравнения термогравиметрических кривых и термограмм образцов полиимидов как на основе К-1, так и на основе К-2 (образцы 22—24) (рис. 2). Несмотря на изменение строения диангидрида, картина термоокислительной деструкции этих образцов идентична. Из этого же рисунка видно, что увеличение макроцикла приводит к постепенному сдвигу в область низких температур всей термогравиметрической кривой и, кроме того, процесс усложняется реакциями, протекающими на ранних стадиях, что заметно по появлению ряда экзотермических эффектов в интервале температур 300—500°. Эти эффекты явно связаны с постадийной деструкцией макроциклов; среди комплекса отмеченных экзотермических пиков типичным является эффект с максимумом при температуре 340—360°, характерный для всех макроциклических полиимидов, а также экзотермический эффект с максимумом при температуре 420—450°, наблюдавшийся у большинства исследованных образцов полиимидов, содержащих оксиметиленовые группы.

С целью сравнения термоокислительной стабильности макроциклических полиимидов с таковой для чистого макроцикла проведен термический анализ образцов К-1 и К-2, полученных согласно работе [3] (рис. 2, кривые (18) и (24)). Они показывают, что начало деструкции полиимида по существу определяется температурой начала деструкции макроцикла, т. е. температурой около 290—300°. После этой температуры деструкция макроциклов происходит в две стадии. На первой стадии она проходит с большей скоростью, чем деструкция полиимида (потеря веса около 80% для К-1 и 75% для К-2), образовавшийся остаток деструктирует гораздо медленнее. Тепловые эффекты, сопровождающие деструкцию модели, по температурам максимумов сходны с таковыми для ряда образцов полиимидов. Таким образом, данные исследования термоокислительной деструкции образцов полиимидов, содержащих оксиметиленовые группы, показывают, что в определенных сочетаниях этих групп, обеспечивающих высокую подвижность и гибкость полимидных цепей, можно получать полиимиды с достаточно хорошей термостабильностью, которая для некоторых образцов не уступает термостабильности полностью ароматических полиимидов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Когон, Т. И. Жукова, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 50, 2357, 1977.
2. М. М. Когон, Т. М. Киселева, Н. П. Кузнецое, Ю. Н. Сазанов, С. И. Николаева, Высокомолек. соед., Б18, 456, 1976.
3. М. С. Волкова, Т. М. Киселева, М. М. Когон, Высокомолек. соед., Б19, 743, 1977.
4. М. М. Когон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., А15, 1654, 1973.
5. М. М. Когон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., А17, 1469, 1975.