

4. С. А. Альтшуллер, Б. М. Козырев, ЭПР соединений элементов промежуточных групп, «Химия», 1972.
5. Г. М. Ларин, Докторская диссертация, Москва, ИОНХ АН СССР, 1974.
6. В. А. Колесов, Кандидатская диссертация, Москва, ИОНХ АН СССР, 1976.
7. Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., А21, 209, 1979.

УДК 541.64:535.3

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИАМИДОИМИДНЫХ ПЛЕНОК

**Засимов В. М., Голубева М. Г., Треззов В. В.,
Тихомиров Ю. В.**

Полиамидоимидные (ПАИ) покрытия представляют значительный практический интерес благодаря комплексу ценных свойств: хорошей адгезии к различным материалам, термостойкости, механическим свойствам, способности к наполнению мелкодисперсными наполнителями и др. [1].

В настоящее время на основе ПАИ получены антистатические покрытия, содержащие 10–15 вес.% сажи марки ПМ-30, электропроводность которых необратимо возрастает на 4–6 десятичных порядков в результате их термообработки от 120 до 420°.

Было высказано предположение, что наблюдаемое уменьшение электросопротивления малонаполненных ПАИ-покрытий в значительной мере обусловлено структурными превращениями, имеющими место в самом полимере при его термообработке. При этом в молекулах ПАИ, аналогично полиимидам [2], образуются участки сопряженных связей, обуславливающие повышение электропроводности полимерных прослоек, разделяющих частицы наполнителя, а следовательно, и электропроводности системы в целом. Такие процессы в полимере могут оказывать существенное влияние на спектры оптического поглощения [3].

Данная работа посвящена изучению влияния термообработки ПАИ-пленок на спектры их поглощения.

Исследовали ПАИ, полученный взаимодействием тримеллитового ангидрида с дизоцианатдифенилметаном. Пленки толщиной 60 мкм готовили из раствора полимера методом полива на стекло. Растворитель удаляли при 120° в течение 30 мин, после чего пленки дополнительно термообрабатывали при температурах 150, 200, 250, 300, 350, 420° в течение 30 мин. Спектры оптического поглощения получали при помощи спектрофотометра СФ-8 при комнатной температуре в режиме плавного изменения длины световой волны в интервале 200–1200 Å. Потери веса образцов опре-

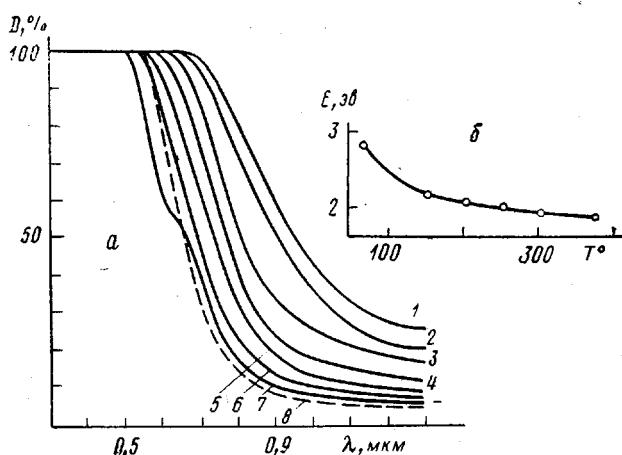


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения (а) и оптической энергии активации (б) от температуры термообработки полиамидоимидных пленок:

1 — 420, 2 — 360, 3 — 320, 4 — 300, 5 — 250, 6 — 200, 7 — 120°;
8 — спектр полипиромеллитимидных пленок по данным работы [5]

деляли в изотермических условиях в потоке гелия с одновременным анализом летучих продуктов на приборе «Сетарам В-30». ИК-спектры снимали на приборе «Перкин-Элмер-180». Кинетику набухания изучали весовым методом.

В ходе эксперимента было установлено, что в процессе термообработки происходит существенное изменение цвета ПАИ-пленок: 120° — светло-желтый, 200° — желтый, 250° — красновато-коричневый, 300° — термо-коричневый, 350° — бурый, 420° — черный. Аналогичное изменение цвета при повышении температуры обработки отмечается у органических полупроводников с системой сопряженных связей [4].

Вместе с тем, как следует из рис. 1, а, кривые спектров оптического поглощения ПАИ-пленок, термообработанных при различных температурах, монотонно убывают с увеличением длины волны. При этом

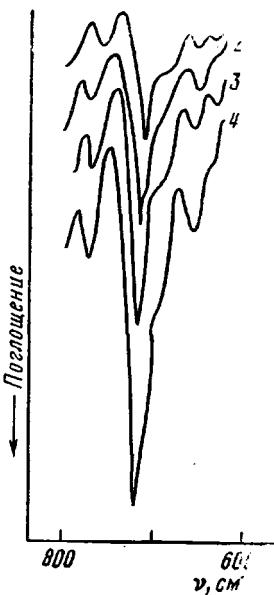


Рис. 2. ИК-спектры полиамидоимидных пленок, термообработанных при температурах 120 (1), 150 (2), 200 (3) и 250° (4)

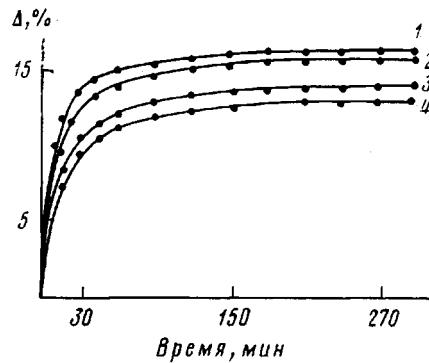
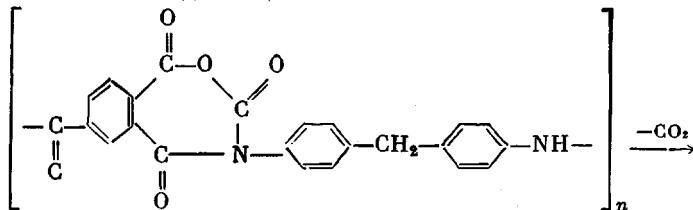
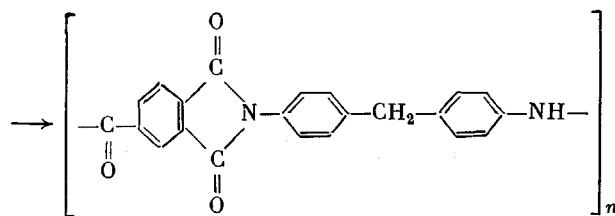


Рис. 3. Потери веса образцов полиамида в ходе изотермической выдержки при температурах 250 (1), 180 (2), 170 (3) и 160° (4)

с увеличением температуры обработки не только красная граница собственного поглощения, но и вся кривая смещается в длинноволновую часть спектра. Ранее аналогичное смещение спектров наблюдали у полипиромеллитимидов, что объясняли увеличением количества имидных циклов в ходе термообработки [5]. Очевидно, в ПАИ-пленках при термообработке от 120 до 250°, так же как и в полипиромеллитимидных при их термообработке до 300°, имеет место увеличение количества имидных циклов. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии ПАИ-пленок, приведенными на рис. 2. Наблюдается существенное увеличение интенсивности поглощения в области 720 см^{-1} , характерной для имидных циклов.

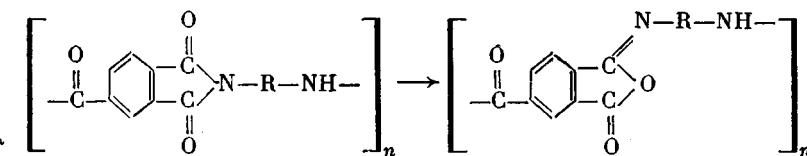
Проведенные параллельно термогравиметрические исследования ПАИ-пленок с одновременным анализом летучих продуктов, выделяющихся при температурах 160—250°, показали, что в процессе деструкции молекул полимера выделяется углекислый газ (рис. 3). Полученные данные согласуются со схемой реакции ангидридов с изоцианатами [6], в соответствии с которой в полимере, полученном в результате синтеза, содержатся семичленные циклы. При термообработке происходит отщепление углекислого газа с образованием имидных циклов по схеме





В то же время обращает на себя внимание тот факт, что спектры поглощения ПАИ-пленок смещаются в область более длинных волн, чем спектры полипиромеллитимидных пленок, несмотря на то, что количество имидных циклов в последних значительно больше (рис. 1, а, кривая 8). Это дало основание полагать, что изменение окраски ПАИ-пленок при их термообработке обусловлено в большей мере ростом участков полисопряжения, происходящих одновременно с имидизацией полимера. Данный вывод подтверждается тем, что наиболее существенное уменьшение оптической энергии активации ПАИ-пленок, наблюдается в интервале температур от 120 до 250°. В случае полипиромеллитимидов наибольшее изменение оптической энергии активации также наблюдается в тот момент, когда в полимере образуются участки с сопряженными связями [2]. При температурах обработки ПАИ-пленок выше 250° оптическая энергия активации продолжает уменьшаться, но менее интенсивно. По всей видимости в интервале температур обработки от 120 до 250° в основном растет количество участков сопряжения, а при более высоких температурах увеличивается их длина.

Из работы [2] следует, что при термообработке полимидов образуются изоимидные циклы с непрерывным сопряжением связей. Вероятно, что этот процесс происходит и в ПАИ и может быть представлен следующим образом:



Однако процессы структурирования в ПАИ при его термообработке не исчерпываются описанными схемами. Тот факт, что пленки, термообработанные при 250° и выше, становятся нерастворимыми в ДМФ при комнатной температуре и набухают при температуре растворителя 60°, свидетельствует о протекании процессов пространственного структурирования в полимере, что, вероятно, способствует усилению межмолекулярного обменного л-электронного взаимодействия между участками полисопряжения. О характере такого структурирования сказать что-либо трудно.

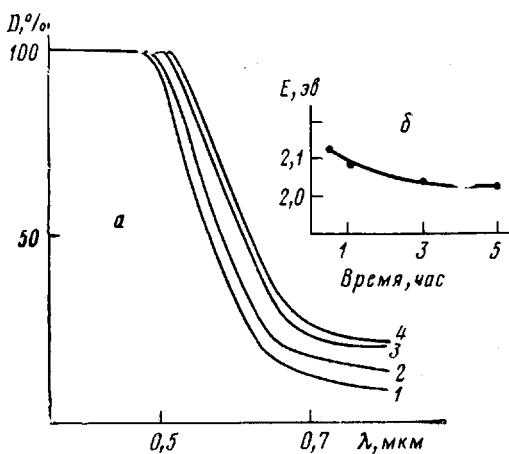


Рис. 4. Зависимость спектров оптического поглощения (а) и оптической энергии активации (б) полиамидоимидных пленок от длительности термообработки при температуре 250°: 1 – 30 мин; 2 – 1; 3 – 3 и 4 – 5 час

Возвращаясь к рис. 1, а, следует отметить, что наличие спектрального интервала оптического поглощения свидетельствует о существовании набора участков сопряжений различной длины. Кроме того, увеличение оптической плотности, смещение кривых в длинноволновую область, размывание их краев показывает, что с увеличением температуры обработки наряду с количественным ростом участков сопряжения имеет место их статистическое перераспределение по длине, приводящее к увеличению доли более длинных участков сопряжений.

Данный вывод подтверждается исследованиями спектров поглощения ПАИ-пленок, термообработанных при 250° в течение различного времени (рис. 4), из которых следует, что процесс формирования участков сопряжения и их статистическое перераспределение по длине носит релаксационный характер и практически завершается при термообработке в течение 3 час. Эти данные хорошо согласуются с результатами термогравиметрических исследований, приведенных выше на рис. 3. Кинетические кривые, характеризующие зависимость потери веса образца во времени, в результате процессов термических превращений полимера достигают максимума также через 3 час.

Такой характер кривых потери веса в широком температурном интервале и спектров оптического поглощения, по-видимому, связан с одновременным протеканием в полимере нескольких реакций, обусловливающих, с одной стороны, разрыв слабых связей, приводящий к росту количества имидных циклов, с другой — изомеризацию этих циклов с образованием и ростом участков полисопряжений. Первый процесс приводит к образованию летучих продуктов, второй — к повышению термодинамической стабильности системы. При каждой данной температуре обработки реализуется состояние, в котором завершаются данные реакции, но создаются условия, способные катализировать дальнейшие превращения при повышении температуры.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменение цвета ПАИ-пленок при их термообработке в интервале температур 120—420° может быть обусловлено образованием в молекулах полимера систем полисопряжения с межмолекулярным π-электронным обменным взаимодействием.

Московский институт
инженеров гражданской авиации

Поступила в редакцию
20 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Треззев, Т. А. Угарова, В. В. Астахин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, 14.
2. В. С. Вощев, Б. И. Михалтьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., B15, 361, 1973.
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, стр. 241.
4. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Органические полупроводники, «Наука», 1970, стр. 65.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимида — новый класс термостойких полимеров, «Химия», 1968, стр. 89.
6. R. A. Meyers, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2757, 1969.

УДК 541.64:547.239

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА С ДИИЗОЦИАНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНОГО АМИНА

Бляхман Е. М., Литвинова М. А., Гвадыбадзе Л. Б.

Продукты взаимодействия эпоксидных олигомеров с изоцианатами в присутствии третичных аминов обладают высокой теплостойкостью, прочностью, адгезией к различным субстратам и находят применение как заливочные композиции, а также для модификации полимеров с целью повышения их адгезионной способности, в частности для обработки полиэтилентерефталатных волокон и пленок [1].