

Таким образом, степень взаимодействия среды с полимером определяет гетерофазность процесса, а следовательно, и структуру гетерогенных сеток.

Использование кинетического анализа процесса сополимеризации на основе уравнения Авраами позволило выделить основные стадии течения процесса, а именно: квазигомогенную область, характеризующуюся образованием весьма набухающих микроэтерогенных частиц, и собственно гетерофазную область, которая и определяет формирование неоднородной структуры полимера, обладающего этерогенной пористостью в гидратированном состоянии. Подобный анализ оказался весьма полезным при разработке направленного синтеза сеччатых полиэлектролитов. Изменяя условия сополимеризации, т. е. применяя растворитель с различным термодинамическим сродством к полимеру, можно получить СПЭ с заранее заданной структурой: от прозрачных гелевых, малопроницаемых сеток до структур, обладающих значительной дефектностью и неоднородностью, что обеспечивает достаточную проницаемость для белков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dušek K., Prins W. Advances. Polymer Sci., 1969, № 6, p. 1.
2. Dušek K. In: Polymer Networks. London — New York: 1971, p. 245.
3. Влодавец И. Н., Ребиндер П. А. Вестн. АН СССР, 1962, № 11, с. 80.
4. Кузнецова Н. Н., Папукова К. П., Муравьева Т. Д., Билибина Г. В., Андреева В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1957.
5. Кузнецова Н. Н., Юрченко В. С., Папукова К. П., Муравьева Т. Д., Дубинина Н. И., Цуканова Л. И., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 244.
6. Зотов Л. И., Седов Л. Н. Пласт. массы, 1969, № 9, с. 68.
7. Седов Л. Н., Зотов Л. И. Пласт. массы, 1966, № 7, с. 59.
8. Надежин Ю. С., Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Сидорович А. В., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 448.
9. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979, с. 69.
10. Avrami M. J. Chem. Phys., 1939, № 7, p. 1103.
11. Ерофеев В. В. Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515.
12. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, с. 87.
13. Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Карапетян З. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2239.
14. Липатова Т. Э., Зубков С. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1555.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28.VII.1989

УДК 541.64:547.241

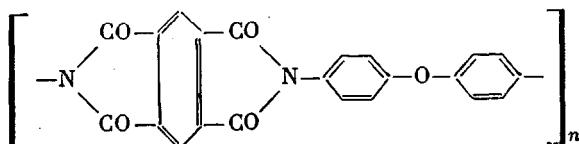
#### СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ ТРИФЕНИЛФОСФАТОМ

Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Петрова Е. М.,  
Жукова Т. И., Флоринский Ф. С.

Известно [1, 2], что эфиры фосфорной кислоты и некоторые другие фосфорсодержащие соединения, введенные в растворы полiamидокислот (ПАК), повышают термическую стабильность полученных из них полииимидов. Это выражается в снижении скорости выделения летучих продуктов и поглощения кислорода при термоокислительной деструкции, а также в большей устойчивости механических свойств стабилизированных полииимидов при высокой температуре [3]. Однако введение в полимер различных добавок нередко приводит к ухудшению механических свойств исходного продукта. Особый интерес представляет трифенилфосфат (ТФФ), который не снижает исходные реформационно-прочностные характеристики полииимида пленок и хорошо стабилизирует их.

Цель настоящей работы – изучение влияния ТФФ на механические свойства полиимидных пленок при тепловом старении и проверка применимости существующих представлений о механизме стабилизации гетерополиколов фосфорорганическими соединениями.

Исследование проводили на пленках полиимида ПМ



ТФФ вводили в количестве 0–50 мол.% в раствор ПАК в ДМФ. Полиимидные пленки готовили выпариванием раствора на стеклянной подложке и дальнейшей термоциклизацией. Максимальная температура циклизации 400°; толщина пленок 35–40 мкм. Тепловое старение осуществляли в термокамерах при 400, 450 и 500°; экспозиция до 15 ч. Образцы – полоски шириной 1 и длиной рабочей части 15 мм. Прочность на растяжение  $\sigma_p$  и удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  определяли при комнатной температуре.

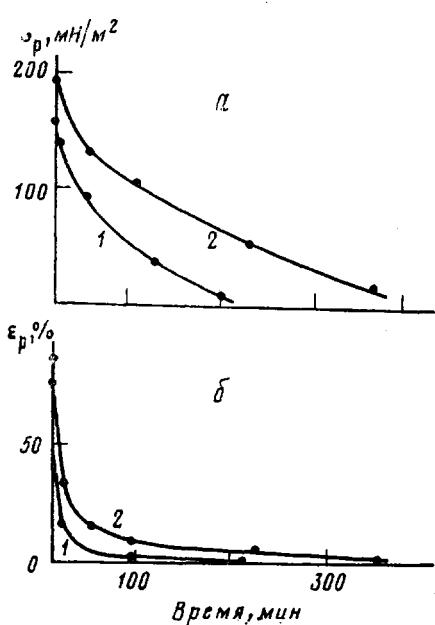


Рис. 1

Рис. 1. Изменение  $\sigma_p$  (а) и  $\varepsilon_p$  (б) пленок ПМ в ходе теплового старения при 450° на воздухе без стабилизатора (1) и с добавкой 20 мол.% ТФФ (2) при 20°

Рис. 2. Зависимость степени циклизации  $i$  (1) и убыли содержания трифенилфосфата  $P$  (2) для пленок ПМ в ходе их термообработки без ТФФ (темные точки) и в присутствии 20 мол.% ТФФ (светлые точки). Полоса поглощения 975  $\text{cm}^{-1}$ , время выдержки при каждой температуре 5 мин

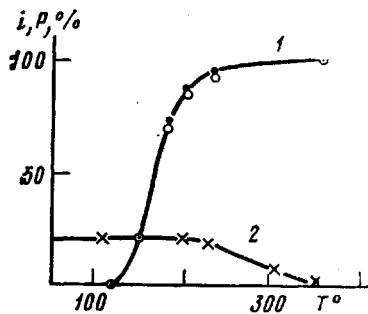


Рис. 2

В ходе теплового старения значения  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$  монотонно уменьшаются (рис. 1). Изменение  $\sigma_p$  во времени, как и в случае других полиимидов [4], хорошо описывается уравнением вида

$$\lg \sigma_p = \lg \sigma_{p_0} - \alpha t,$$

где  $\sigma_{p_0}$  – начальное, а  $\sigma_p$  – текущее значение прочности при 20°,  $t$  – время старения;  $\alpha$  – постоянная, зависящая от температуры старения  $T$ . Константу  $\alpha$  удобно использовать для оценки эффективности стабилизации, приняв за коэффициент эффективности величину  $K = \frac{\alpha_{6,ct}}{\alpha_{ct}}$ , где  $\alpha_{ct}$  и

$\alpha_{6,ct}$  – значения  $\alpha$  для стабилизированного и нестабилизированного образца соответственно. В таблице приведены величины коэффициента  $K$  для разных температур старения и количества введенного ТФФ. Из таблицы следует, что эти величины оптимальны при введении в ПАК 10–20 мол.%

ТФФ, а стабилизирующий эффект проявляется не только в воздушной, но и в инертной атмосфере.

Добавка ТФФ оказывается и на кривых ТГА, смещающая их в область высоких температур на 30–40°. Таким образом, ТФФ не только замедляет выделение летучих продуктов, что отмечалось и ранее [2], но и снижает скорость падения механических свойств при тепловом старении.

Что касается механизма стабилизации, то высказанные ранее в литературе точки зрения к данному конкретному случаю оказались неприменимы. Так, ТФФ не может играть роль ингибитора гидролиза [5] или тер-

**Эффективность стабилизации полиимидных пленок ПМ при разном исходном содержании ТФФ**

Количество ТФФ в ПАК, мол. %	Коэффициент эффективности стабилизатора			
	на воздухе при			в гелии при 500°
	400°	450°	500°	
0	1,0	1,0	1,0	1,0
4	1,4	1,2	1,5	—
10	2,5	1,6	2,1	—
20	2,8	2,6	2,2	3,2
50	2,5	2,9	2,3	—

моокисления, поскольку он практически полностью удаляется из образца в ходе термоциклизации. Элементным и колориметрическим анализом не обнаружено присутствия фосфора в полиимидных пленках. Об этом же свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии (рис. 2), из которых следует, что ТФФ удаляется в область температур 200–350°, т. е. когда циклизация ПАК в основном закончена, а термодеструкция еще не начала интенсивно развиваться.

Предположение об ускорении циклизации фосфорсодержащими добавками [2, 5] для ТФФ также не оправдывается, поскольку степень циклизации при всех температурах обработки для стабилизированного и нестабилизированного образцов практически одинакова (рис. 2). Однако нельзя исключить более полной циклизации на завершающих стадиях, так как точность ИК-спектроскопического метода в этой области недостаточна. Действие ТФФ невозможно объяснить также образованием на поверхности полимера защитной пленки  $P_2O_5$  или  $HPO_3$  [2], ибо эффект стабилизации сохраняется и в инертной атмосфере (таблица). По этой же причине приходится отказаться и от предположения [1], которое отводит решающую роль сетке, образующейся с участием фосфорсодержащих добавок и затрудняющей диффузию кислорода в глубь полимера.

Более того, добавки ТФФ не ускоряют, а, наоборот, препятствуют образованию пространственной сетки. На это указывает ход изменения модуля упругости пленок полиимида ПМ при 400° (рис. 3). Видно, что модуль упругости стабилизированного образца растет значительно медленнее, чем образца без добавки ТФФ. Стабилизированные ТФФ пленки ПМ, прогретые при 400° в течение 20 мин, хорошо растворяются в серной кислоте, в то время как нестабилизированные образцы после такой обработки содержат ~65% гель-фракции. Эти данные однозначно доказывают, что ТФФ не способствует, а препятствует образованию пространственной сетки.

Все сказанное означает, что существует иной, не вскрытый до сих пор механизм стабилизации полиимидов. В достаточно явном виде его действие проявляется на ТФФ. Однако нельзя исключить, что наряду с обнаруженными ранее механизмами в той или иной мере он присущ и другим соединениям сходного строения. Наблюдения за распадом макромолекул ПАК в ходе термоциклизации позволяют высказать некоторые соображения о природе этого механизма.

Как известно [6–8], при термоциклизации ММ уменьшается. Максимум распада приходится на температуры 160–200°. В местах разрыва цепи по амидокислотным звеньям образуются аминные и ангидридные группы. Наличие последних дает возможность контролировать процесс распада с помощью ИК-спектроскопии по полосам 1860  $\text{cm}^{-1}$ . В пленках ПМ степень распада достигает 3–5% [8].

Как показали наши измерения, при циклизации пленок, содержащих добавки ТФФ (20%), в условиях, соответствующих максимальной скоро-

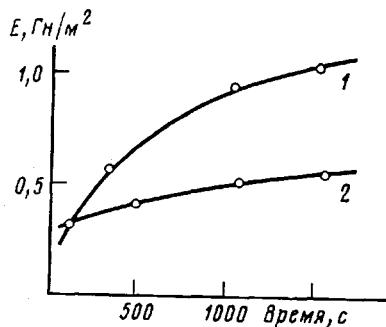


Рис. 3

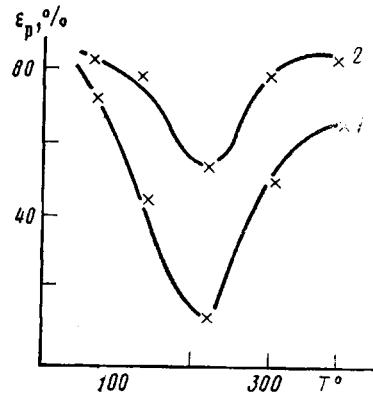


Рис. 4

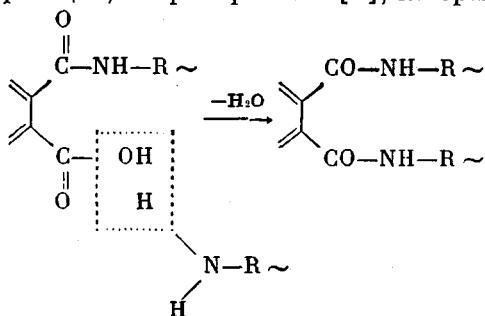
Рис. 3. Кинетика роста модуля упругости пленок ПМ при 400°, прогретых предварительно при 350° в течение 10 мин: 1 – без стабилизатора, 2 – со стабилизатором.

Рис. 4. Зависимость удлинений при разрыве в процессе циклизации полиамидокислотной пленки ПМ от температуры термообработки (время выдержки при каждой температуре 10 мин): 1 – без стабилизатора, 2 – со стабилизатором (20 мол. %)

сти распада, ангидридные группы, по данным ИК-спектроскопии, обнаружить не удается. Менее выраженным становится и минимум на кривой циклизации  $\epsilon_p - T$  (рис. 4).

Следовательно, ТФФ стабилизирует не полииimid, а амидокислотные звенья в условиях термоциклизации, не допуская значительного уменьшения ММ и образования большого количества концевых ангидридных и аминных групп.

Считается, что при более высокой температуре происходит восстановление ММ за счет конденсации концевых групп. Однако нельзя исключить участия и других реакций, например такой [9], которая показана ниже



В результате образуется межмолекулярная спивка через амидную связь, которую по сравнению с имидным циклом следует рассматривать как своего рода дефект, снижающий термостабильность полииимида. При меньшей степени распада меньше и вероятность образования побочных дефектных структур.

Возможно также, что задерживаясь в полимере до высоких температур, ТФФ пластифицирует полимер, увеличивает молекулярную подвижность и облегчает циклизацию остаточных амидокислотных звеньев, которые в непластифицированном полимере не имели бы возможности циклизоваться.

Авторы выражают благодарность М. И. Бессонову и М. М. Котону за участие в обсуждении результатов и Л. И. Куценко за помощь в определении содержания фосфора в полимерах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянова В. В., Анненкова Н. Г., Новаторцева Т. Н., Блюменфельд А. Б., Баранова В. А., Малюкова Ф. Ш., Шестернина Л. А., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 207.
2. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетеропицлических полимеров. М.: Химия, 1977.
3. Le Blance I. R., Lavin E., Markhart A. H., Servil I., Monsanto Co. Пат. 3575891 (США).—Опубл. в Экспресс-информация ВИНИТИ. Термостойкие пластики. 1972, № 5, с. 10.
4. Яевич Е. Н., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Адррова Н. А. Пласт. массы, 1972, № 11, с. 64.
5. Котон М. М., Саданов Ю. Н., Шибаев Л. А., Антонова Г. А., Зайцев Б. А., Щербакова Л. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 99.
6. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
7. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
8. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
9. Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н., Баранова С. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 873.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18.IX.1980

УДК 541.64:537.26

## ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ

*Красногоров А. И., Китаев К. Н., Матвеев В. К.*

В ранее опубликованных работах [1–3] было показано, что свойства привитых сополимеров, полученных методом радиационной привитой полимеризации [4], определяются как способом удаления растворителя из привитых полимерных слоев, так и распределением привитого полимера по сечению модифицируемой подложки. Исследование привитых систем методом диэлектрических потерь и поляризации позволяет получить дополнительную информацию о характере теплового движения и о диполь-дипольном взаимодействии привитых макромолекул, а также наряду с данными по адсорбции и диффузии низкомолекулярных веществ, более точно проследить связь между структурой и свойствами. Кроме того, применение этого метода для привитых сополимеров дает возможность изучать диэлектрические свойства и таких полимеров, в которых наблюдается «затушевывание» областей максимумов  $\text{tg } \delta$  из-за диэлектрических потерь, связанных со значительным возрастанием электропроводности уже при сравнительно низких температурах.