

Размораживание сегментальной подвижности, как видно из полученных результатов, для тонких и толстых слоев ПММА происходит при разных температурах. Это свидетельствует об уменьшении макромолекулярной подвижности в адсорбированном состоянии и о существенном влиянии адсорбционного взаимодействия макромолекул полимера и поверхности адсорбента на кинетику деполимеризации и температуру фазового перехода в ультратонких слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Редков Б. П., Шалимов В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2494.
2. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Амелин А. В., Редков Б. П., Шалимов В. В., Табаров С. Х., Пулатов А. А. Физика и химия обработки материалов, 1979, № 5, с. 129.
3. Fischer H. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 5, p. 529.
4. Butiagin P. Yu. Pure and Appl. Chem., 1972, 30, № 1-2, p. 57.
5. Ageev V. N., Ionov N. I. In: Progress in Surface Science. Oxford — New York — Toronto — Sydneу: Pergamon press, 1975, v. 5, p. 1.
6. Граси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 46.
7. Ясина Л. Л., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1294.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 119, с. 211.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1980

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕР ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Микитаев А. К., Коршак В. В., Шелгаев В. Н.,
Оранова Т. И., Нестеров В. М.

Термическая циклизация полиамидокислот (ПАК) является основным способом получения ароматических полиимидов (ПИ) [1, 2]. Известно, что циклизация ПАК значительно ускоряется третичными аминами [1]. Положительное влияние третичных аминов на скорость циклизации ПАК отмечалось также в других работах, где исследования проводили в растворах [3] и на пленках [4]. Ускорение термической циклизации ПАК в растворах наблюдается и в присутствии фосфорной и соляной кислот [5].

В настоящее время термическую циклизацию ПАК в основном осуществляют путем постепенного нагревания ее пленок до 573—623 К с определенной выдержкой при каждой температуре. Иногда это значительно осложняет или делает невозможным применение ПИ в ряде отраслей промышленности. Поэтому поиск путей понижения температурных пределов и времени циклизации пленок ПАК имеет не только научный, но и практический интерес.

Мы исследовали влияние различных добавок на температурные пределы термической циклизации ПАК в виде пленок, при этом особое внимание обращали на термостойкость образующихся ПИ.

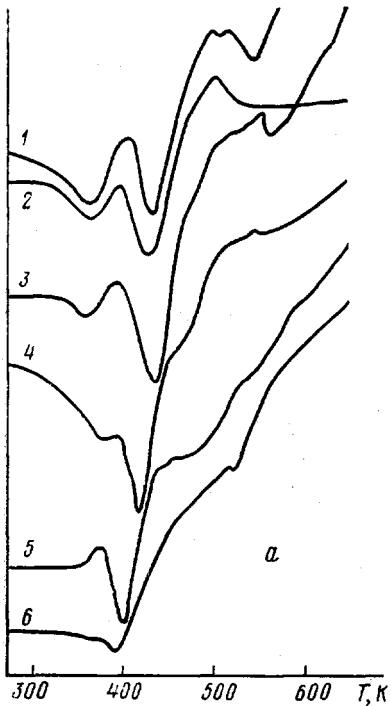
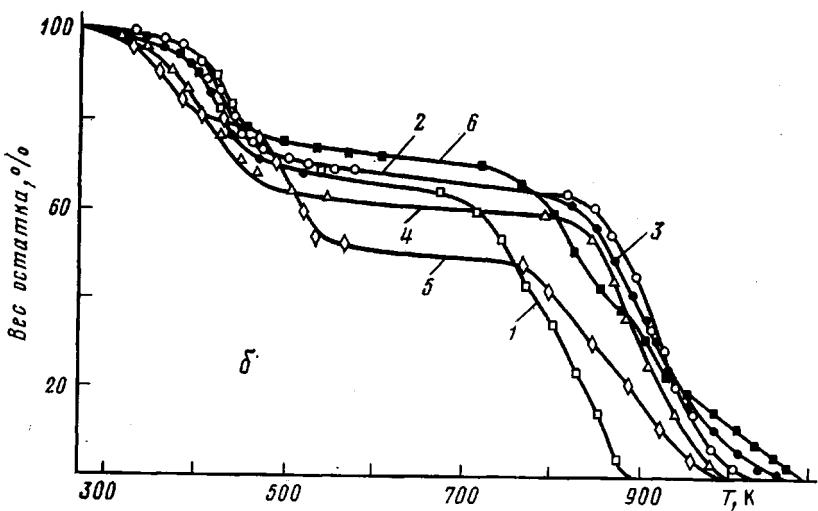


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГА (б), полученные при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин: 1 – ПАК; 2 – ПАК+пиридин; 3 – ПАК+ +триэтиламин; 4 – ПАК+ +имидазол; 5 – ПАК+2-метил-бензимидазол; 6 – ПАК+фосфорная кислота



В качестве объекта исследования была взята ПАК на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, синтез которой осуществляли путем введения в раствор диамина твердого диангидрида.

Добавки триэтиламина, пиридина, имидазола, 2-метилбензимидазола и фосфорной кислоты вводили в 6%-ный раствор ПАК (растворитель ДМФ) в количествах, эквивалентных количеству карбоксильных групп. Из этих растворов поливом на стеклянную подложку формовали пленки толщиной $(5-6) \cdot 10^{-6}$ м, которые затем сушили при 313–323 К и остаточном давлении 13,3 Па в течение $1,8 \cdot 10^4$ с (5 ч).

Синтез и очистку имидазола и 2-метилбензимидазола осуществляли по методикам [6, 7].

Влияние добавок на термическую циклизацию ПАК изучали методами динамического ТГА на дериватографе фирмы «МОМ» и газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД, снабженном приспособлением для напуска анализируемой пробы из ампулы (в нашем случае паров оставшегося растворителя и воды, выделяющейся в процессе циклизации ПАК) [8].

Разделение продуктов осуществляли на колонке, заполненной полисорбом-І, на который нанесено 5% полистиленгликольадипината с $M=3000$ длина колонки 3 м, диаметр $5 \cdot 10^{-3}$ м, температура колонки 398 К, газ-носитель азот (скорость $1 \cdot 10^{-6}$ м³/с), детектор катарометр.

На рис. 1 приведены кривые ДТА и ТГА исходной ПАК и ПАК с различными добавками, нагретых до полного разложения.

Первый тепловой эффект, наблюдаемый для всех образцов при 323–383 К, связан с удалением растворителя, что особенно наглядно видно на кривой ДТА пленки ПАК без добавок. Для пленок ПАК с добавками величина первых тепловых эффектов значительно меньше (рис. 1, а, кривые 2–6). Это, вероятно, обусловлено тем, что карбоксильные группы блокированы добавками и удерживание ими растворителя, таким образом, осложнено.

Выделение ДМФ в этом температурном диапазоне однозначно подтверждено методом ГЖХ. Вода же в этих условиях выделяется в следовых количествах.

Из рис. 1, а (кривая 1) видно, что циклизация ПАК без катализатора имеет двухступенчатый характер: начинаясь при 393 К, она полностью заканчивается при 623 К.

Циклизация сопровождается значительной убылью веса (рис. 1, б, кривая 1), что намного превышает потери, связанные только с выделением воды, образующейся при циклогидратации ПАК. Последнее обусловлено тем, что одновременно с циклизацией имеет место и деструкция ПАК. Образующийся в этом случае ПИ отличается низкой термостойкостью и начинает разлагаться при 673 К.

Введение добавок (рис. 1, а, кривые 2–6) значительно изменяет темпе-

Влияние добавок на циклизацию ПАК и термические свойства образующихся полиимидов

Добавка	Температура, К			Температура * начала деструкции ПИ, К
	начала циклизации	максимальной скорости циклизации	завершения циклизации	
Без добавки	398	433	618	673
Пиридин	378	433	523	803
Триэтиламин	383	443	518	803
Имидазол	373	398	508	803
2-Метилбензимидазол	348	383	543	748
Фосфорная кислота	378	398	523	713

* Начальные участки, связанные с удалением воды и катализатора, не учитывали.

ратурные области циклизации ПАК и (что особенно важно) сказывается на термостойкости ПИ (рис. 1, б, кривые 2–6). Температурные пределы циклизации ПАК заметно сужаются в случае применения имидазола, 2-метилбензимидазола и фосфорной кислоты (таблица). При этом в первом и втором случаях циклизация проходит в одну стадию.

Как и при нагревании исходной ПАК, к 573 К у всех образцов отмечается значительная потеря веса. В сумме потери приблизительно соответствуют относительному содержанию добавок и воды, образующейся при

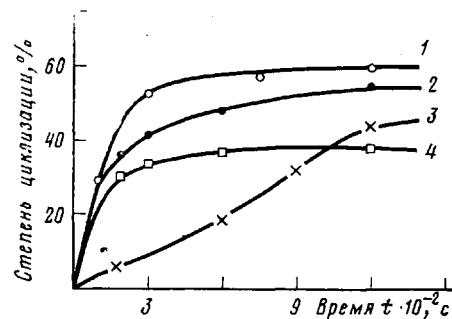


Рис. 2. Зависимость степени циклизации полиамидокислоты от вида добавки: 1 – 2-метилбензимидазол, 2 – имидазол, 3 – пиридин, 4 – фосфорная кислота. Температура термостатирования ампул 398 ± 1 К

циклизации. Исключение составляет образец ПАК с фосфорной кислотой, где убыль веса к 573 К в ~2 раза меньше расчетного.

Из рис. 1, б видно, что наибольшей термостойкостью обладают ПИ, полученные циклизацией пленок ПАК с добавками пиридина, триэтиламина и имидазола (рис. 1, б, кривые 2—4). Несколько меньшей термостойкостью обладал ПИ, где в качестве добавки в ПАК использовали 2-метилбензимидазол (кривая 5). Остальные ПИ имели меньшую термостойкость.

Эффективность той или иной добавки особенно наглядно видна из рис. 2, где представлены кривые степени циклизации ПАК в зависимости от времени ее нагревания в ампуле при 398 К. Как следует из этих кривых, наиболее эффективны имидазол и 2-метилбензимидазол, в присутствии которых степень циклизации пленок ПАК наибольшая.

Применение добавок способствует более полному завершению циклизации ПАК, хотя в каждом конкретном случае степень циклизации, а следовательно, и разнозначность ПИ разная [9]. Это является одной из причин различия термостойкости ПИ, полученных термической циклизацией пленок ПАК в присутствии добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 36.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 347.
3. Чернова А. Г., Бублик Л. С., Окунева Л. П., Родионов В. В., Иванова А. В., Воробьев В. Д. Пласт. массы, 1975, № 3, с. 11.
4. Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1784.
5. Новикова С. В., Шаблыгин М. В., Сорокин В. Е., Оприц З. Г. Химич. волокна, 1979, № 3, с. 21.
6. Вагнер Е., Миллер В. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, сб. 3, с. 254.
7. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. т. 4, М.: Мир, 1974, с. 39.
8. Агрушевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейглин Г. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, с. 229.
9. Коршак В. В. Разнозначность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 114.

Научно-исследовательский
институт высокомолекулярных
соединений при Кабардино-
Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
26.XI.1980

УДК 541.64:546.214:547.321

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЗОНА С ПЕРЕКИСНЫМИ РАДИКАЛАМИ В СОПОЛИМЕРЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ

Гапонова И. С., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

В наших предыдущих работах [1, 2] методом ЭПР было установлено, что озон, взаимодействуя с перекисными макрорадикалами, ускоряет их гибель в γ -облученных поливинилцилогексане, полиметилметакрилате и поливинилхлориде. Для исследования влияния на эту реакцию химического строения полимерной молекулы и характера молекулярного движения мы выбрали сopolимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (фторопласт 4МБ) — достаточно мягкую матрицу по сравнению с другими перфторолефинами; в этом сополимере методом ЭПР удается разделить концевые и срединные перекисные радикалы.