

нить эти изменения, если предположить, что продукты радиолиза (в том числе и радикалы) изменяют время жизни избыточных носителей тока на структурных ловушках (т. е. их глубину), а также концентрацию последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. В кн.: Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. с. 59.
2. Вайсберг С. Э. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 376.
3. Агеев Е. П., Струсовская Н. Л., Цимова Г. Ф. А. с. 715591 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 6, с. 118.
4. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 104.
5. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. В кн.: Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 320 с.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21.VI.1983

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИАМИДОКИСЛОТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Котон М. М., Артемьев В. Н., Кукаркина Н. В.,
Щербакова Л. М., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н.,
Ушакова И. Л.*

Из литературы известно, что при термической имидизации полиамидокислот образуются свободные радикалы [1]. Более поздними работами показано, что концентрация образующихся при имидизации радикалов отражает термостабильность получающихся полиимидов [2]. Чем больше концентрация радикалов, тем меньше термостабильность полимера.

В связи с этим представляло интерес исследовать, как влияют на термическую стабильность полиимida добавки полимеров, радикально деструктирующих в интервале температур 300–350°, т. е. температур, при которых наблюдается уже значительная концентрация радикалов на образующемся полиимиде [1, 2]. К таким полимерам относится, например, ПС, который при повышенных температурах деполимеризуется по радикальному механизму. Можно ожидать, что концентрация радикалов, образующихся при термической имидизации полиамидокислоты, будет уменьшаться благодаря взаимодействию со стирольными радикалами. В том случае, если образование радикалов при термодеструкции носит автокатализический характер, это должно привести к повышению термостабильности получающегося полиимida.

Полистирол-полиамидокислотные блок-сополимеры получали взаимодействием фторополимера стирола с пиromеллитовым ангидридом и 4,4'-диаминодифениловым эфиром [3].

Химическую имидацию полистирол-полиамидокислотных блок-сополимеров проводили в присутствии уксусного ангидрида и пиридина [4].

Термогравиметрический анализ полученных блок-сополимеров проводили на дегреваторе фирмы МОМ (Венгрия) в керамическом тигле со скоростью подъема температуры 4,5 град/мин, вес образца 50 мг.

Образование радикалов при термодеструкции блок-сополимеров фиксировали с помощью модифицированного спектрометра электронного парамагнитного резонанса РЭ-1301. Прогревание образца проводили непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра со скоростью подъема температуры 4,5 град/мин.

На рис. 1 представлены данные по термогравиметрии механической смеси ПС с полиамидокислотой (кривая I), полистирол-полиамидокислотного блок-сополимера (кривая II), полистирол-полиимидного блок-сополимера (кривая III) и для сравнения гомополиамидокислоты, полученной в условиях, аналогичных получению блок-сополимеров (кривая IV). Незначительная потеря в весе до 100° объясняется испарением следов растворителя (рис. 1, кривые I—IV, участки 1). При 100—300° происходит имидизация с удалением имидизационной воды (кривые I, II, IV, участки 2). Потеря в весе при 300—400° обусловлена деполимеризацией блоков ПС (кривые I—III, участки 3). После 400° происходит разложение получающегося полииамида (кривые I—IV, участки 4).

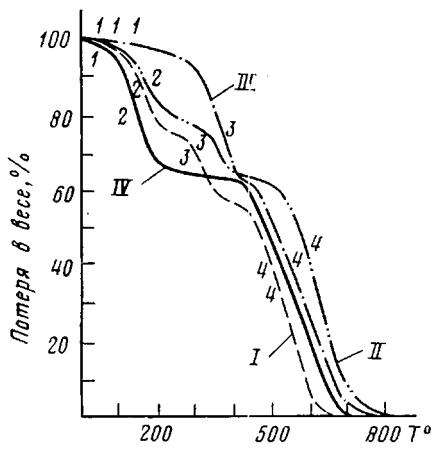


Рис. 1

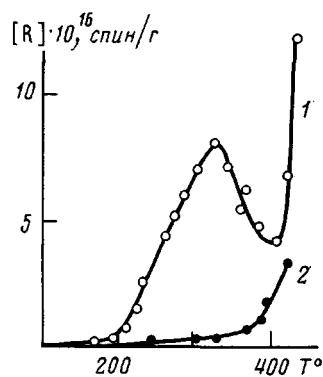


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрический анализ механической смеси ПС с полиамидокислотой (I), полистирол-полиамидокислотного (II) и полистирол-полиимидного блок-сополимера (III), а также гомополиамидокислоты (IV). Пояснения в тексте

Рис. 2. Рост концентрации радикалов с температурой при термической имидизации гомополиамидокислоты (1) и полистирол-полиамидокислотного блок-сополимера (2). [R] — число радикальных частиц

Данные рис. 1 показывают, что механическая смесь ПС с полиамидокислотой, подвернутая термической обработке, не увеличивает термостабильность полииамида (кривые I и IV). Вероятно, это объясняется несовместимостью компонентов смеси. Можно предположить, что увеличение термостабильности полииамида будет достигнуто при использовании полистирол-полиамидокислотных блок-сополимеров, в которых разделение фаз из-за химических связей между блоками будет происходить не на макро-, а на микроуровне.

Действительно, термогравиметрический анализ полистирол-полиамидокислотных блок-сополимеров показал, что включение ПС-блоков в полимерную цепь приводит к повышению термостойкости получающегося при термоимидизации полистирол-полиамидокислотного блок-сополимера полииамида (рис. 1, кривые II и IV). Температура начала разложения такого полииамида на 40—75° превышает температуру начала разложения полииамида, полученного из гомополиамидокислоты (таблица). Возможно, стирольные блоки, радикально деполимеризующиеся в том же интервале температур, в котором происходит термическая имидизация амидокислотных блоков, не только уменьшают концентрацию свободных радикалов на образующемся полииамиде, но и оказывают пластифицирующее действие, способствующее релаксации напряжений, сопровождающих имидизацию.

Если наши предположения верны, то стирольные блоки в полистирол-полиимидных блок-сополимерах не должны оказывать никакого положительного влияния на термостабильность уже заранее приготовленного при низких температурах полииамида. Как показывает рис. 1, в случае полистирол-полиимидных блок-сополимеров, как и у полистирол-полиамидокислотных, наблюдается потеря в весе при термодеполимеризации стирольных блоков, но термостабильность остающегося полииамида не повышается (кривая III).

Термостойкость полииамида, полученного при термической имидизации полистирол-полиамидокислотных блок-сополимеров, в зависимости от состава исходного блок-сополимера

Образец	Исходный блок-сополимер		Термостойкость, °С		
	[ПС], вес. %	$M_{\text{ПС}} \cdot 10^{-3}$	τ_0	τ_5	τ_{10}
Пленка	0	0	425	538	550
	10,44	16	480	540	560
	11,65	66	460	550	570
Поропласт	0	0	440	538	550
	36,00	16	500	555	575
	47,00	16	480	—	—
	27,00	40	500	538	550
	18,03	66	480	540	560

Для подтверждения гипотезы об уменьшении концентрации образующихся при имидизации радикалов как результате термодеполимеризации ПС-блоков были сняты спектры электронного парамагнитного резонанса гомополиамидокислоты и полистирол-полиамидокислотного блок-сополимера. Спектры показывают, что при 300–350° (интервал термодеполимеризации ПС), когда концентрация радикалов в образующемся из гомополиамидокислоты полииамиде значительна (рис. 2, кривая 1), содержание их в полииамиде, образующемся из полистирол-полиамидокислотного блок-сополимера, близко к нулю (рис. 2, кривая 2) и резко возрастает только при 400°, когда практически все ПС-блоки, как показывают данные рис. 1 (кривая II), термодеструктировали.

Таким образом, можно полагать, что термическая имидизация виниламидокислотных блок-сополимеров, в которых в качестве винильного блока взят полимер, термодеструктирующий при той же температуре, при которой наблюдается значительная концентрация имидных парамагнитных центров, будет приводить к повышению термостабильности результирующего полииамида.

ЛИТЕРАТУРА

- Болдырев А. Г., Адррова Н. А., Бессонов М. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Рудаков А. Н., Флоринский Ф. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 5, с. 1143.
- Довбий Е. В., Калашник А. Т., Котина Г. В., Щетинин А. М., Френкель Г. П., Панков С. П., Кудрявцев Г. И., Оприц З. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 871.
- Hargenrother W. L., Schwarz R. A., Ambrose R. J., Hayes R. A., Falls C. Pat. 4151222 (USA).—Опубл. в РЖХим, 1979, 22C512П.
- Bateman J., Cordon D. A. Pat. 3856752 (USA).—Опубл. в сб. Термостойкие пластики, 1975, № 43, с. 11.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.VI.1983