

УДК 541.64:543.954

О ПРЕДЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Берикетов А. С., Куашева В. Б., Оранова Т. И.,
Таова А. Ж., Микитаев А. К.

Методом газовой хроматографии и по зависимости температуры стеклования от состава модельного сополимера (ПИ + дефект) определена предельная степень циклизации P ПИ на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида, равная 82 и 84% соответственно. Показано, что добавка имидазола повышает величину степени циклизации до 90%.

Внимание, уделяемое в настоящее время исследованию твердофазной циклизации ПИ вызвано главным образом тем, что полнота проведения этой реакции во многом определяет эксплуатационные свойства конечного продукта [1, 2]. Особый интерес представляет определение условий полного завершения процесса термической циклизации и возможность создания бездефектных полимерных материалов, обладающих оптимальными физико-химическими свойствами.

За последние годы многими исследователями проведена оценка предельной степени завершенности P наиболее изученного ПИ на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида (полиимида ПМ) различными методами. Большинство авторов сходится на том [1], что степень имидизации пленки ПИ, прогретой выше 573 К, довольно высока и колеблется в пределах 92,5–100%. В основном это данные, полученные методами ИК- и масс-спектрометрии по выходу CO_2 . Значение P , полученное методом газовой хроматографии по имидизационной воде, несколько ниже и составляет 88%.

Не претендуя на полный обзор и критический анализ существующих методов оценки степени циклизации, отметим, что ИК- и масс-спектрометрические способы не выдерживают критики, особенно при высоких степенях имидизации. Метод ИК-спектроскопии недостоин из-за перекрывания полос и невозможности расшифровки спектров в том случае, когда степень достигает 80% и более [2–4]. Данные, полученные масс-спектрометрией по выходу CO_2 , вызывают сомнение, поскольку, как отмечено в работе [5], при 770 К разрушаются далеко не все амидные связи, а при более высоких температурах CO_2 выделяется также за счет деструкции имидных циклов [6, 7].

В работе [8] был предложен метод изучения реакции термической циклодегидратации на газовом хроматографе со специальной приставкой [9], который обладал рядом преимуществ по сравнению с исследованиями, проведенными ранее [10]. Однако эта методика имеет существенный недостаток – не позволяет определять малые количества воды при высоких степенях превращения полиамидокислот (ПАК) в ПИ, что затрудняет измерение предельных значений степени имидизации ПАК. Контрольные опыты по определению степени циклодегидратации ПАК, проведенные нами с помощью приставки [9], показали, что на точность и воспроизведимость результатов значительно влияет наличие необогреваемых частей реактора, где может происходить конденсация продукта реакции – воды.

Изучение реакций имидизации на газовом хроматографе с использованием ампульной методики, предложенной в работе [14] для исследования кинетических закономерностей образования газообразных и легколетучих продуктов термических реакций, показало, что степень циклизации ПАК, обработанных при 573 К, близка к 100% [12].

Таким образом, как следует из изложенного выше, проблема разработки методов контроля за ходом процесса термической циклизации, отличающихся повышенной точностью и оценка предельной степени циклизации, остается достаточно актуальной.

В настоящей работе предложена усовершенствованная методика определения степени имидизации на базе газового хроматографа и ампульной методики [11].

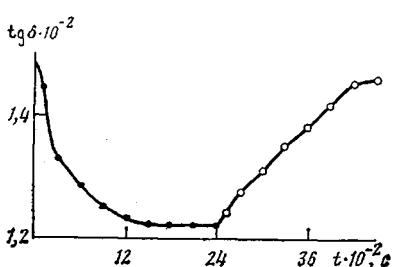


Рис. 1

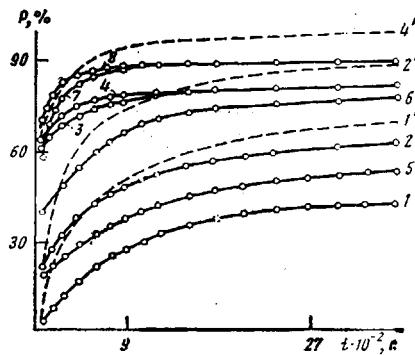


Рис. 2

Рис. 1. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь пленки ПАК во времени. Часть зависимости, обозначенная темными точками, получена при откачивании вакуума до 0,13 кПа, светлыми — при напуске воздуха в измерительную ячейку с полимером. Исследования проводили с помощью куметра ВМ-560

Рис. 2. Кинетические кривые реакции твердофазной циклодегидратации ПАК (1, 1' – 433; 2, 2' – 453; 3 – 553; 4, 4' – 623 К) и ПАК+катализатор (5 – 433, 6 – 453, 7 – 493, 8 – 623 К). 1', 2', и 4' – зависимости, найденные по ампульной методике [12]

Суть усовершенствования ампульной методики для определения величины P заключалась в следующем: с целью уменьшения влияния адсорбционной влаги и предотвращения реакции гидролиза полимера циклизационной водой все точки кинетической кривой реакции циклодегидратации в изотермическом режиме снимали для одной и той же навески; времена экспозиции были выбраны таким образом, чтобы исключить возможность протекания побочных процессов.

Немаловажное значение для получения точных значений P имеет подбор режима сушки форполимера. Для контроля степени удаления адсорбционной влаги из полимера мы воспроизвели условия сушки ПАК, примененные в работах [8, 10]. При этом была использована специально сконструированная вакуумируемая стеклянная ячейка для измерения тангенса угла диэлектрических потерь. Эксперимент показал, что режимы, приведенные в указанных работах, не обеспечивают полного удаления адсорбированной воды. За процессом удаления влаги из пленки ПАК, высушенной при 353 К 4 ч, затем при 383 К в течение 15 мин в токе инертного газа по мере откачивания вакуума до 0,13 кПа следили по изменению значения $\text{tg } \delta$.

Как видно из рис. 1, вакуумирование значительно влияет на величину $\text{tg } \delta$, который со временем выходит на насыщение. Легко показать, что наблюдаемое изменение связано именно с удалением влаги — с напуском воздуха в измерительную ячейку значение $\text{tg } \delta$ практически восстанавливается до исходного через 30 мин.

Таким образом, предлагаемая нами методика определения степени циклизации ПАК обладает рядом преимуществ: дает возможность контролирования реакции до глубоких степеней превращения, исключает взаимодействие продукта реакции с полимером, сводит к минимуму влияние адсорбированной влаги на результаты измерения степени циклодегидратации. Ошибка эксперимента не превышает 2%.

С учетом изложенных методических особенностей нами проведены оценка предельной степени циклизации P для ПИ на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида и ее сопоставление с температурой начала термической деструкции. Эксперимент проводили как с чистой ПАК, так и с ПАК с добавкой катализатора — имидазола (ПАК+катализатор).

Исследовали пленки полимера толщиной 6–8 мкм. «Чистый» форполимер получали по известной методике [1], а форполимер с катализатором — по методике [13]. Пленки готовили на стеклянной подложке и сушили при 363 К в вакууме в течение 4 ч. Навеску вещества (5 мг) помещали в стеклянную ампулу и вакуумировали (остаточное давление 0,13 кПа), затем ампулу термостатировали при нужной температуре. Температуру в печи поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Анализ продукта циклизации — воды осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с помощью приспособления, обеспечивающего вскрытие ампулы и подачу продукта в колонку [11]. Эксперимент проводили в однозарядной обогреваемой приставке. При этом использовали колонку длиной 5 м, наполненную полисорбом-I, пропитанным полизтиленгликольдицианинатом. Температура терmostата хроматографа 393 К, расход газа-носителя (азота) $8,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$.

Для количественного определения продукта реакции использовали калибровочные графики.

На рис. 2 приведена зависимость степени циклизации от времени при разных температурах. Как видно, предельная степень циклизации при 573–623 К чистой ПАК равна 82%, а ПАК с катализатором — 90%. Здесь

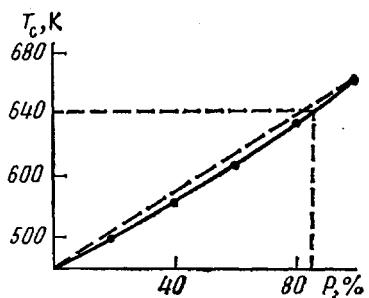


Рис. 3

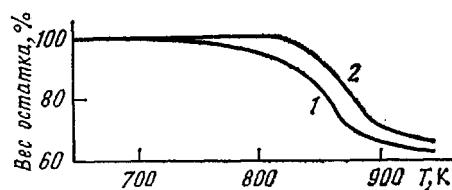


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость T_c от степени циклизации модельного сополимера ПИ+дефект
Рис. 4. Термогравиметрические кривые ПИ, полученных со ступенчатым режимом циклизации при 413, 443, 473, 523, 573 и 623 К в течение 4 ч. 1 – ПМ ($P=82\%$); 2 – ПМ+катализатор ($P=90\%$)

же приведены кинетические кривые циклодегидратации ПАК, найденные по ампульной методике [11] (кривые 1', 2', 4').

Как видно из рис. 2, кривые имидизации, полученные предложенным способом, идентичны по характеру зависимости P от продолжительности реакции, найденной по методике [12]. Однако достигаемая глубина циклизации на каждой стадии и скорость реакции на начальных участках во втором случае выше. Причина столь завышенных значений P (кривые 1', 2', 4') и высокой скорости имидизации на этих участках, очевидно, объясняется тем, что число точек на экспериментальной кривой соответствует числу взятых навесок полимера; причем каждая такая навеска вносит определенную ошибку в измеряемую величину степени циклизации ПАК за счет содержания адсорбционной влаги. По-видимому, одноразовое откачивание реакционной ампулы не приводит к полному удалению влаги из ПАК. Следует также отметить, что при такой методической постановке вопроса увеличивается вероятность протекания реакции гидролиза в полимере.

Кинетические параметры реакции циклодегидратации ПАК, вычисленные из экспериментальных данных, полученных по измененной ампульной методике, совпадают с ранее найденными [12], что также подтверждает изложенное выше соображение о причинах различия в величинах P .

Интересно сопоставить предельную степень циклизации, полученную из кинетических измерений, с величиной P , определяемой по зависимости физических величин от состава в модели ПИ+дефект. В качестве дефекта выступают незациклизованные амидокислотные звенья. Используя простую аналитическую зависимость температуры стеклования T_c от состава и принимая, что распределение амидокислотных звеньев носит статистический характер, проводили расчеты T_c по универсальной расчетной схеме Аскадского – Слонимского [14]. Температуры стеклования модельного сополимера, рассчитанные по этой формуле, приобретают значения, приведенные на рис. 3.

Зависимость температуры стеклования от состава (рис. 3) описывается кривой, расположенной несколько ниже линейной зависимости. По экспериментальным данным [15], характер изменения T_c от состава для полимеров самого различного строения приблизительно такой же, что подтверждает в известной степени правильность проведенных вычислений.

Принимая теперь, что наиболее достоверное значение T_c , полученное за последние годы для ПМ, равно 640 К [16], из графика получим величину P 84 %. Эта величина близка к данным, найденным нами из кинетических исследований методом газовой хроматографии.

Представляло определенный интерес проследить влияние изменения степени циклизации на физико-химические свойства ПМ, в частности на температуру начала деструкции.

На рис. 4 приведены данные динамического ТГА полиимидов, получен-

ные на электронных термовсах фирмы «Setaram» при нагревании в атмосфере гелия со скоростью 5 град/мин.

Как видно, температура начала деструкции T_g для полимера, зациклизованного без катализатора (кривая 1), равна 704 К, а с катализатором (кривая 2) – 837 К. Столь значительная разница в температурах деструкции несомненно обусловлена различным содержанием дефектных звеньев в ПИ. Следует отметить, что хотя деструкция полимера, зациклизованного без катализатора, начинается при относительно низких температурах, процесс идет очень медленно до высоких температур (790–800 К) и только затем наблюдаются интенсивные потери. Низкая температура начала деструкции и наличие медленной стадии процесса распада обусловлены, очевидно, тем что разложению подвергаются в этой области в основном дефектные звенья.

Несмотря на сложившееся мнение относительно высоких степеней циклизации ПМ [1] и об исчерпании ресурса полиимидных материалов, мы склонны считать, исходя из наших исследований, что ПИ этого класса обладают значительным резервом, реализация которого позволит получать полимеры с оптимальными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 168.
3. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А. А. с. 978585 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 3, с. 152.
4. Куликова Н. П., Шаблыгин М. В., Угевский Л. Е. Хим. волокна, 1973, № 3, с. 24.
5. Родз В. В., Грибкова П. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1566.
6. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Щербакова Л. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 594.
7. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 3, с. 597.
8. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 710.
9. Вальховский Д. Г., Коршак В. В., Хомутов В. А., Дорошенко Ю. Е., Мозгова К. К. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1426.
10. Немировская И. Б., Березкин В. Г., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1168.
11. Атрушкевич А. А., Толчинский Ю. И., Хомутов В. А., Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 229.
12. Микитаев А. К., Кущева В. Б., Таева А. Ж., Оранова Т. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 412.
13. Микитаев А. К., Коршак В. В., Шелгаев В. Н., Оранова Т. И., Несторов В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 191.
14. Аскадский А. А. Успехи химии, 1977, т. 46, № 6, с. 1133.
15. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Н. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
16. Перепечко И. И., Проказов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 757.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
23.X.1984

ON THE LIMIT DEGREE OF CYCLIZATION OF POLYAMIDOACIDS IN SOLID STATE

Beriketov A. S., Kuasheva V. B., Oranova T. I., Taova A. Zh.,
Mikitaev A. K.

Summary

The limit degree of cyclization of polyimide on the basis of pyromellite anhydride and 4,4'-diaminodiphenyloxide has been determined by gas chromatography method and from the dependence of T_g on the composition of the model copolymer (polyimide + defect). This value was found to be equal to 82 and 84% (accordingly to two methods). The imidazol additive was shown to enhance this value up to 90%.