

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXIX

1987

№ 3

УДК 541(24+64):532.54

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ

Старцев В. М., Чугунова Н. Ф., Морозова Н. И.,
Нестеров В. В., Красиков В. Д., Огарев В. А.

Исследовано изменение вязкости и ММ полиамидокислоты в процессе прогревания при 293–383 К. Экстремальное изменение указанных параметров обусловлено конкуренцией процессов низкотемпературного распада полиамидокислоты и собственно имидизации, протекающих в несколько этапов. ММ в процессе прогревания полиамидокислоты определяется размером элементов надмолекулярной структуры, а вязкость — их геометрией и взаимодействием. Обнаружена корреляция между изменением ММ, структурной организацией полиамидокислоты и изменением ее физико-механических свойств.

В течение последних 10 лет в литературе появилось много публикаций о нестабильности растворов высокомолекулярных полиамидокислот (ПАК) при их хранении и термической имидизации. В обобщающих работах [1–6] приведены схемы основных и побочных реакций и данные по изменению вязкости η и ММ при разных температурах и в разных средах. Однако эти данные никак не связываются (за исключением работы [4] для полипиромеллитимида) с изменением физико-механических и эксплуатационных свойств промежуточных продуктов имидизации ПАК.

О необходимости оценки свойств промежуточных продуктов свидетельствуют данные работы [7], в которой обнаружено экстремальное изменение внутренних напряжений и адгезионного взаимодействия в соединении ПИ — алюминий и разрывных удлинений свободных пленок после прогревания раствора ПАК при 353 К (4% имидизации). Предполагали, что обнаруженные эффекты обусловлены низкотемпературным распадом ПАК и связанным с ним изменением размеров и перестройкой элементов надмолекулярной структуры полимера. Указанные процессы с неизбежностью должны отразиться на изменении реологических свойств и ММ кислоты в процессе ее имидизации.

В настоящей работе исследовали реологические свойства и ММ эквивалентированных (10 вес. %) квазиравновесных растворов ПАК и растворов, приготовленных из пленок, прогретых в интервале температур 293–383 К.

ПАК синтезировали по стандартной методике в НПО «Пластмассы» в среде ДМФА из диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты и диаминодифенилосигида. Растворение прогретых пленок в ДМФА проводили при комнатной температуре без доступа воздуха и света в течение недели. Растворы ПАК и пленок, выдержанных при 293 и прогретых при 313, 333 и 353 К, были однофазными, что определялось методом светорассеяния [8]. Растворы пленок, прогретых при 368 и 383 К (12 и 30% имидизации соответственно) содержали нерастворимую фазу ПИ.

Исследование вязкости растворов проводили на вискозиметре ротационного типа с коаксиальными цилиндрами [9] при комнатной температуре.

ММ и средние ММ растворов ПАК и прогретых пленок оценивали с помощью метода ГПХ на жидкостном хроматографе ХЖ-1304 при детектировании на длине волн 254 нм. Использовали две специальные хроматографические колонки длиной 0,3 м и внутренним диаметром 4 мм каждая. Колонки обеспечивали линейную калибровочную зависимость в диапазоне ММ $5 \cdot 10^2$ – $8 \cdot 10^5$ [10]. Концентрация образца в пробе составляла 3–5 мг/см³ ($\sim 0,4$ об. %). В качестве элюента использовали ДМФА со добавками щавлевой кислоты и LiBr [11]. Этот элюент обеспечивал распределение

ние макромолекул (или их агрегатов) строго в соответствии с их размерами. Были также проведены измерения характеристической вязкости $[\eta]$ выборочных образцов в элюенте по методике, описанной в работе [12].

При расчете ММР и средних ММ из данных ГПХ использовали принцип универсальной калибровки [13]. Для перехода от калибровки по узкодисперсным ПС фирмы «Waters» к калибровке для ПАК использовали следующие соотношения:

$$[\eta]_{\text{ПС}} = 1,25 \cdot 10^{-4} M_w^{0,6} \text{ дл/г} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\text{ПАК}} = 2,5 \cdot 10^{-4} M_w^{0,8} \text{ дл/г} \quad (2)$$

Последняя зависимость была установлена ранее [11] для ПАК на основе пиromелитового диагидрида. Однако хорошее совпадение рассчитанных из хроматограмм и измеренных значений $[\eta]$ выборочных образцов (таблица) позволяет считать уравнение (2) корректным для расчета ММР и средних ММ исследуемой ПАК.

Результаты реологических исследований растворов представлены на рис. 1. Видно, что по характеру зависимости вязкости η от напряжения сдвига P , по значениям вязкостей η_0 при начальных ($P_0=8,3 \cdot 10^{-2}$ Па) и η_∞ при больших ($P_\infty=2,5 \cdot 10^{-1}$ Па) напряжениях сдвига системы с одним и тем же содержанием полимерной фазы существенно различаются в зависимости от предыстории. Исходный раствор ПАК имеет два аномальных участка вязкости. По классической кривой течения меняются вязкости растворов пленок, прогретых при 313, 333 и 368 К. Наличие участков η_0 свидетельствует об образовании в системе объемной сетки зацеплений, обладающей статической прочностью, а разный уровень η_0 — о неподэквивалентности элементов, образующих сетку, с точки зрения геометрии и уровня взаимодействия. Слабо выражено неньютоновское течение у растворов пленок, выдержаных при 293 и прогретых при 353 и 383 К, хотя степень имидизации ПАК составляет 0, 4 и 30% соответственно. Разный уровень η_∞ образцов свидетельствует о разном количестве структурных элементов в единице объема однофазных растворов (до 353 К).

Для удобства анализа реологических данных на рис. 2 показана зависимость величин η_0 и η_∞ растворов от температуры прогревания ПАК. Зависимости имеют сложный характер, но общим для них является наличие минимума в интервале температур выдержки при имидизации 333–353 К. При дальнейшем анализе результатов ограничимся в основном интервалом температур прогревания 293–353 К.

Для оценки степени структурированности системы в работе [14] предлагали использовать величину отношения $\lg \eta_0 / \lg \eta_\infty$. Ее зависимость от температуры прогревания имеет экстремальный характер с максимумом при 333 К (рис. 2). Для растворов пленок, выдержанных при 293 и 353 К, эти величины оказались близки, как и характер зависимостей $\lg \eta - \lg P$ на рис. 1 (кривые 2 и 5). Нарастание степени структурированности растворов при повышении температуры прогревания пленок до 313 и 333 К нашло отражение в увеличении ширины зоны аномальной вязкости этих растворов на рис. 1 (кривые 3 и 4).

Данные по изменению M_w , M_n и полидисперсности растворов ПАК и прогретых пленок представлены в таблице. Для растворов, полученных из пленок, выдержанных в интервале температур 313–353 К, наблюдали снижение M_w и M_n , прямо указывающее на низкотемпературный распад

Молекулярные характеристики образцов ПАК, полученные из данных ГПХ

Температура имидизации, К	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	[η], дл/г	
				расчет	эксперимент
Исходная ПАК	17,64	6,0	2,94	0,64	0,70
293	17,40	6,0	2,90	—	—
313	15,74	5,6	2,81	—	—
333	13,00	5,2	2,50	—	—
353	8,72	4,0	2,18	0,36	0,35
368	9,41	4,2	2,17	—	—
383	11,25	5,0	2,25	—	—

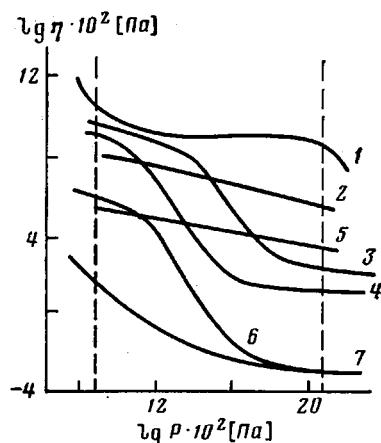


Рис. 1

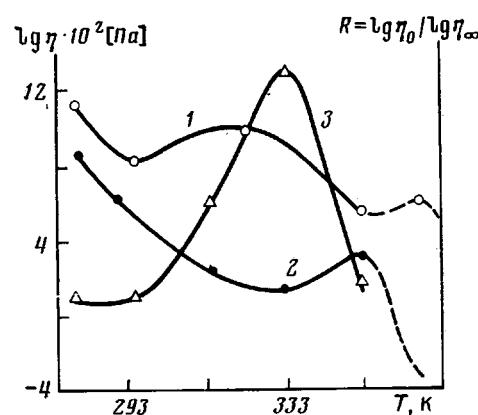


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости растворов от напряжения сдвига для исходной ПАК (1); раствора, полученного из пленки, высущенной при 293 К (2); растворов, полученных из пленок, выдержанных при 313 (3), 333 (4), 353 (5), 368 (6) и 383 К (7)

Рис. 2. Зависимость η_0 (1) и η_∞ (2) и отношения $R = \lg \eta_0 / \lg \eta_\infty$ (3) от температуры выдержки пленок

ПАК в процессе образования пленок. Он происходит вследствие гидролиза амидной связи ПАК сорбированной водой и сопровождается постепенным уменьшением размеров осколков макромолекул. При этом надо обратить внимание на два момента. Во-первых, гидролизуется лишь незначительное число амидных связей, так как сольватная оболочка ДМФА мешает воде атаковать амидную связь. Но и гидролиз всего 0,1% этих связей, согласно работе [15], обеспечивает наблюдаемое снижение M_w ПАК вдвое. Во-вторых, в исследуемом диапазоне температур отверждения распад ПАК протекает, видимо, до фрагментов с концевыми COOH-группами, поскольку гидролизуются и промежуточные диангидридные группы [1, 2]. Именно поэтому, видимо, в литературе [1–6] нет данных, фиксирующих изменение полос поглощения мономеров в ИК-спектрах в интервале 293–423 К. Синтез накапливаемых мономеров происходит при более высоких температурах на стадии твердофазной имидизации.

Область отверждения 333–353 К оказалась характерной для данной ПАК, поскольку при этих температурах начинается переход ПАК \rightarrow ПИ, зафиксированный методом ИК-спектроскопии с погрешностью измерения 10 %. Конкуренция начавшейся имидизации и продолжающегося распада ПАК (в пределе до мономеров) приводит к экстремальному изменению η растворов и ММ полимеров (рис. 2, таблица). При температурах > 353 К конкуренция сдвигается в пользу процесса имидизации, что обеспечивает относительное нарастание ММ (при 100 %-ной имидизации до уровня исходной ПАК). Иными словами, допускается возможность ресинтеза имеющихся в объеме фрагментов макромолекул в форму ПАК (при наличии остаточного ДМФА) или одностадийного синтеза ПИ из диаминов и диангидридов. В области 313–383 К реализация этих возможностей проблематична.

Для объяснения отмеченных эффектов необходимо иметь в виду ассоциативную природу исходного раствора ПАК. При удалении ДМФА и конденсации системы ассоциативный характер ПАК должен проявиться в формировании надмолекулярной структуры пленок. На рис. 3, а представлена фотография микроструктуры пленки толщиной 5 мкм, полученной из 1 %-ного раствора исходной ПАК, высущенного при комнатной температуре. Видна гетерогенная структура из асимметричных ассоциатов размером $(180–220) \cdot 10^{-10}$ м и их агрегатов. Наличие двух уровней структурной организации в исходном растворе ПАК проявилось в наличии двух аномальных участков на кривых течения растворов (рис. 1, кривая 1).

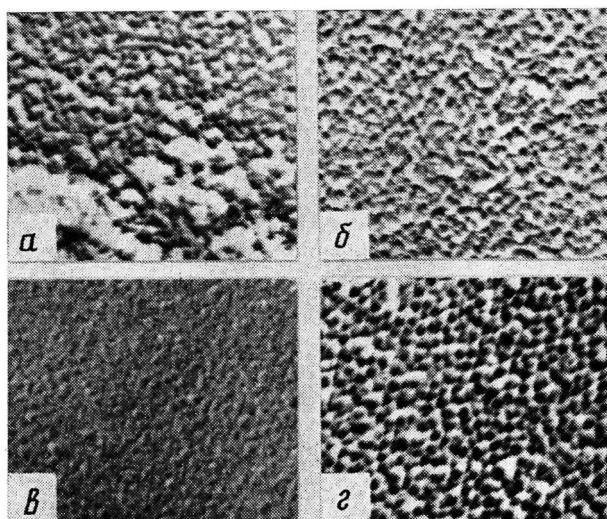


Рис. 3. Типичные надмолекулярные структуры пленок из исходной ПАК (а) и ПАК, повторно растворенной (б) и выдержанной при 353 (в) и 383 К (г)

Повторное растворение высушенных при комнатной температуре пленок ПАК привело к гомогенизации размера и распределению ассоциатов в объеме образца за счет разрушения агрегатов (рис. 3, б). Молекулярные характеристики раствора высушенных пленок, как и следовало ожидать, не изменились (таблица). Однако гомогенизация структуры привела к формированию равномерной (с точки зрения геометрии) и эквивалентной (с точки зрения энергетики) сетки межассоциатных связей, что обеспечило изменение вязкости раствора со слабо выраженной аномалией вязкости (рис. 1, кривая 2). Снижение величин η_0 и η_∞ раствора по сравнению с раствором исходной ПАК обусловлено уплотнением ассоциатов в процессе сушки и их меньшей проницаемостью для молекул ДМФА, который в большей степени выполняет роль межассоциатного пластификатора.

Повторное растворение пленок, выдержанных при 353 К, и сушка раствора при комнатной температуре выявили структуру полимера, состоящую из ассоциатов более мелких (рис. 3, в), чем в непрогретых пленках. Обусловлено это парастающим в процессе прогревания дроблением макромолекул на все более мелкие фрагменты, структурная перестройка которых облегчается наличием остаточного растворителя. ММ этих образцов понизилась вдвое по сравнению с исходной ПАК, т. е. наблюдается корреляция между изменениями размера структурных элементов и ММ. Это позволяет предположить, что при определении ММ полимеров оценивали ММ не индивидуальных макромолекул, а их ассоциатов. Использованная в эксперименте концентрация растворов лежит, видимо, выше пороговой концентрации [16], начиная с которой проявляется межмолекулярное взаимодействие в молекулярно-дисперсных системах.

Уменьшение размера структурных элементов в процессе выдержки пленок <353 К сопровождается изменением уровня взаимодействия между ними. При температурах 313 и 333 К нарастал вклад водородных связей из-за образования карбоксильных групп (сетка этих связей носит, безусловно, вероятностный характер). Это отразилось на изменении характера реологических кривых растворов и уровнях величин η_0 (рис. 1, кривые 3, 4). Повышение температуры до 353 К разрушало водородные связи, и взаимодействие между ассоциатами осуществлялось на уровне только физических связей. Их большое количество и равномерность распределения по объему обеспечивали изменение вязкости растворов этих пленок со слабой аномалией (рис. 1, кривая 5) вследствие кооперативности реакции связей на сдвиговую нагрузку.

Таким образом, на «пороге» имидизации имеем ПАК, обладающую наименьшей ММ и структурой, состоящей из мелких, гомогенно распределенных в объеме образца ассоциатов, связанных сеткой физических связей. Сказанное объясняет выдвинутые в работе [7] предположения о причинах экстремальных изменений деформации свободных пленок и адгезионного взаимодействия ПАК — алюминиевая фольга.

Начавшаяся на этой «базе» имидизация при повышении температуры выдержки пленок до 368–383 К приводит к относительному повышению ММ полимера (таблица). Это может происходить за счет восстановления гидролизованных макромолекул, в том числе и в результате одностадийной имидизации диаминных и диангидридных фрагментов. Однако в ИК-спектрах образования таких мономеров до температуры 473 К, как и в работах [1, 3], не наблюдалось. Для области 353–383 К суть процесса состоит, по-видимому, в следующем. Имеющий место в объеме тепловой распад на диамин и диангидрид протекает главным образом в межассоциатном пространстве, имеющем меньшую плотность. Наличие остаточного ДМФА (вплоть до 423 К) облегчает реакцию одностадийного синтеза ПИ, но не способствует накоплению мономерных фрагментов, как при твердофазной имидизации. При таком механизме возможно возникновение химического взаимодействия между соседними ассоциатами, что должно сопровождаться укрупнением их размеров и частичной потерей растворимости полимера. На рис. 3, г показана микроструктура образца, полученного из 1%-ного раствора пленки, выдержанной при 383 К. Видно увеличение размера ассоциатов по сравнению с предыдущей температурой, коррелирующее с нарастанием ММ полимера. Растворимость пленок заметно понизилась, что следует из рис. 1 и 2.

Распад ПАК на ранних стадиях отверждения является процессом необратимым с точки зрения химической (на более поздних стадиях ПАК снова не образуется), но обратимым с точки зрения восстановления ММ полимера (до уровня ПАК) и его надмолекулярной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1667.
2. Колесов В. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1680.
3. Камзолкина Е. В., Тейес Г., Нечаев П. П., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2764.
4. Смирнова В. Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л. ИВС АН СССР, 1977.
5. Бельникович Н. Г., Денисов В. М., Коржавин Л. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1263.
6. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. М.-Л., 1983. 328 С.
7. Старцев В. М., Чугунова Н. Ф., Чалых А. Е., Казанский Л. П., Рубцов А. Е. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 5. С. 961.
8. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 176 с.
9. Трапезников А. А. // Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений. Т. 1. М., 1950. С. 20, 39.
10. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Жданов С. П., Венцель Б. И., Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 163.
11. Виленчик Л. З., Склизнова В. П., Кудрявцев В. В., Нестеров В. В., Теникова Т. Б., Беленький Б. Г., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 927.
12. Бельникович Н. Г., Адррова М. А., Коржавин Л. Н., Котон М. М., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 16. № 8. С. 1826.
13. Benoit H., Rempp P., Dekker D., Jilliox I. // J. chim. phys. et phys. chim. biol. 1966. V. 63. № 11. Р. 1507.
14. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 153.
15. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959. 252 с.
16. Эскин В. Е., Барановская И. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 533.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18.VII.1985

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

**CHANGES OF RHEOLOGICAL PROPERTIES AND MOLECULAR MASS
OF POLYAMIDE ACID DURING ITS THERMAL IMIDIZATION**

**Startsev V. M., Chugunova N. F., Morozova N. I., Nesterov V. V.,
Krasikov V. D., Ogarev V. A.**

S u m m a r y

The change of viscosity and MM of polyamide acid during heating at 293-383 K has been studied. The extremal change of these parameters is related with competition of low-temperature decay of polyamide acid and its imidization proceeding in several stages. MM depends on the size of elements of the supermolecular structure, while viscosity depends on their geometry and interaction. The correlation between the change of MM, structural organization of polyamide acid and change of its physico-mechanical properties is shown.