

ЛИТЕРАТУРА

1. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 112.
3. Пашковский Е. Э., Литвина Т. Г., Баранов В. Г., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 623.
4. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N., Pashkovsky E. E., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 8. S. 1575.
5. Brochard F., Jouffray J., Levinson P. // J. phys. 1984. V. 45. № 7. P. 1125.
6. Roviello A., Santagata S., Sirigu A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 3. S. 141.
7. Koide N., Ohta R., Iimura K. // Polymer J. 1984. V. 16. № 6. P. 505.
8. Roviello A., Sirigu A. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 1. P. 61.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.VII.1986

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-АРИМИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Котон М. М., Артемьева В. Н., Кукаркина Н. В.,
Кузнецов Ю. П., Дергачева Е. Н.

Модификацию жесткоцепных ПИ гибкими фрагментами проводят с целью улучшения растворимости, эластичности и перерабатываемости ПИ и уменьшения их температур размягчения. Известны работы по введению в основную цепь ПИ фрагментов ПЭГ, в результате чего были получены полимеры, способные к переработке экструзионным путем [1–4]. Было показано, что гибкость полимера увеличивается с увеличением ММ этиленгликольного блока [2–4], однако способность ПЭГ к кристаллизации может резко ухудшить деформационно-прочностные свойства полимера [2].

Известно, что полипропиленгликоль (ППГ) в отличие от ПЭГ не способен к кристаллизации. При этом он проявляет почти ту же гибкость, что и ПЭГ. Нам казалось интересным исследовать свойства ПИ с полипропиленгликольными фрагментами в основной цепи.

Пропиленгликольный форполимер (ППГА) с концевыми аминогруппами получали взаимодействием толуилендиизоцианата (ТДИ) с т. кип. 408 К/467 Па и ППГ (фирма «Loba Chemie») с $M=2025$ и 425, предварительно высушенным вакуумированием при 383 К; мольное соотношение ТДИ : ППГ = 2 : 1. Реакцию проводили в атмосфере инертного газа (аргон) в растворе в ТГФ (333 К, 24 ч) в присутствии катализитических количеств дибутилолова октоата с контролем уменьшения концентрации изоцианатных групп ТДИ до 50% от исходной. Затем к раствору добавляли 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) (т. пл. 460 К) в мольном соотношении ТДИ : ДАДФЭ = 1 : 1. Полученный таким образом ППГА использовали для синтеза блок-сополимеров без предварительного выделения. Выделенный для доказательства структуры ППГА был охарактеризован элементным анализом. Найдено, %: С 63,58; Н 7,56; 7,39; Н 4,59; 4,58. Вычислено для ППГА ($P=35$), %: С 63,10; Н 8,87; Н 4,01. Наличие концевых аминогрупп проверили цветной реакцией с N, N'-диметиламино-n-бензальдегидом.

Пропиленгликоль-имидный блок-сополимер, ППГА и ДАДФЭ растворяли в ДМФА и при перемешивании при комнатной температуре порциями добавляли пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) (т. пл. 553 К) с содержанием основного вещества 93% [5]. Количество ДМФА определяли из расчета получения 12,5%-ного раствора образующейся полиамидокислоты. ПМДА брали эквивалентным к сумме ППГА и ДАДФЭ количестве. Перемешивание продолжали 2,5 ч, затем раствор оставляли при 268–273 К на 20 ч. Из реакционного раствора на стеклянной подложке отливали пленки при комнатной температуре. Пленки имидизовали термически при 393 К в течение 20 ч, как это делали в работе [2].

Механические свойства и температура размягчения. Образцы пленок шириной 1 и длиной 25 мм испытывали на растяжение при различных температурах со ско-

ростью 10 мм/мин, определяли прочность σ_p и удлинение ε_p при растяжении на приборе УМИВ-3. Температуру размягчения T_g образцов пленок шириной 1 и длиной 50 мм определяли на лабораторной установке, описанной в работе [6].

Термогравиметрический анализ был выполнен на дериватографе при нагревании в керамическом тигле на воздухе со скоростью 4,5 град/мин.

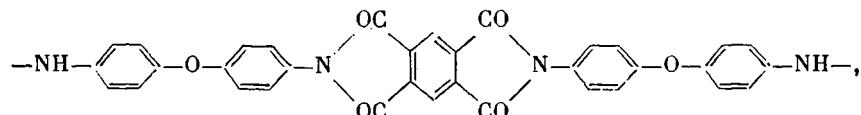
Синтез пропиленгликоль-амидокислотного блок-сополимера проводили по схеме форполимер+мономеры, подробно исследованной на примере пропиленсульфид-амидокислотного блок-сополимера [7], являющегося серным аналогом блок-сополимера, изучаемого в настоящей работе. В работе [7] методами турбидиметрического и элементного анализов было доказано образование блок-сополимеров. Исходя из близких величин констант фталирования ПЭГ с концевыми аминогруппами и ДАДФЭ (0,085 и 0,14 л/моль·с соответственно) [8], мы предположили, что ППГА вполне конкурентноспособен с ДАДФЭ в реакциях ацилирования ПМДА. Тогда по аналогии с работой [7] вполне можно предположить образование блок-сополимера и в изучаемом нами случае (см. стр. 573).

Образование блок-сополимеров подтверждается получением неплипких пленок при любом содержании полипропиленгликольного блока. Это свидетельствует о количественном вхождении ППГА в состав блок-сополимера, так как полипропиленгликоли с $M=426$ и 2025, используемые нами, представляют собой вязкие жидкости. Кроме того, при обработке пленок селективным растворителем (гексаном) гомо-ППГ выделен не был.

Методом ТГА доказано, что полученные сополимеры представляют собой блок-, а не статистические сополимеры. Из литературы известно [9, 10], что скорость термодеструкции статистических сополимеров изменяется монотонно, а деструкция блок-сополимеров должна быть ступенчатой, аналогичной деструкции соответствующих гомополимеров. Как показывают данные рис. 1, при нагревании образца исследуемого сополимера сначала разлагается наименее термостабильный блок ППГ, потом имидный блок. Температуры разложения блоков в блок-сополимере соответствуют температурам разложения гомополимеров.

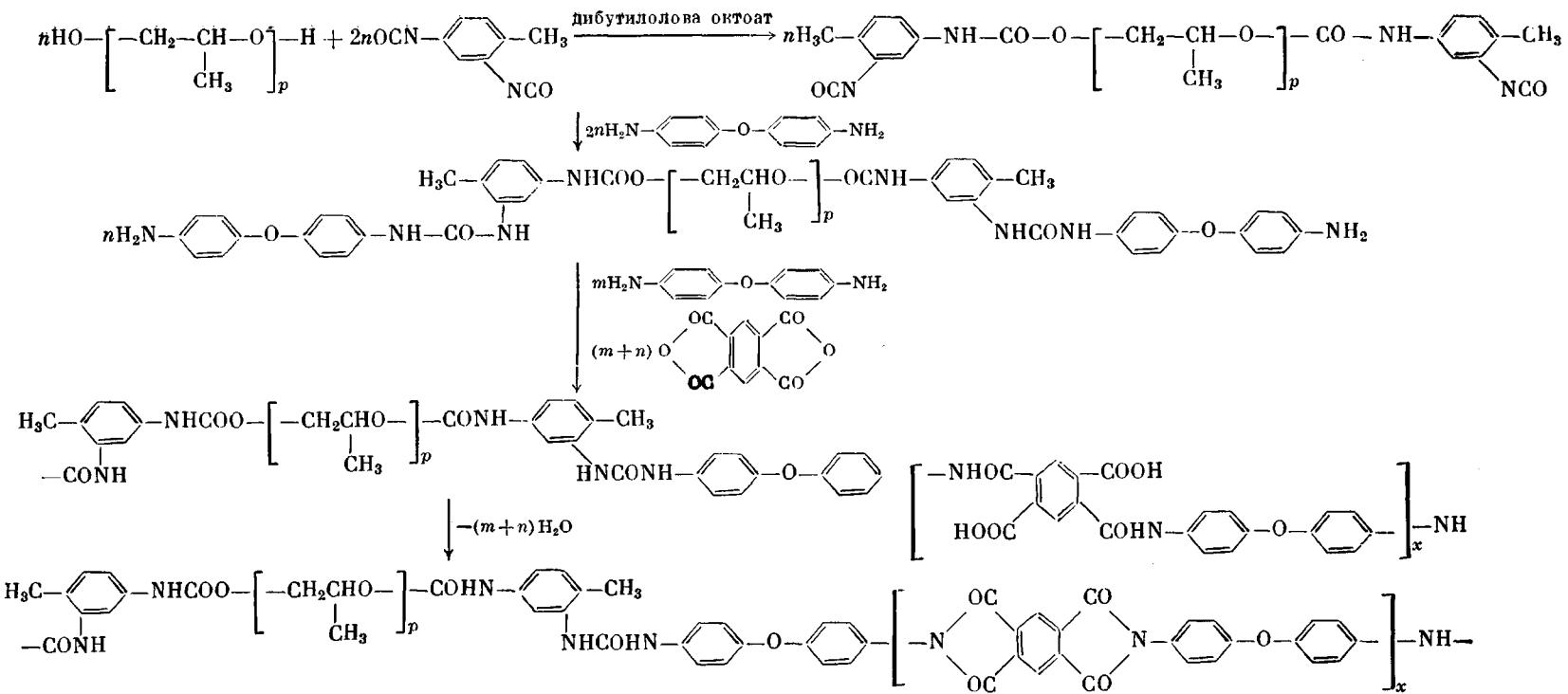
Отливание пленок прямо из реакционного раствора без предварительных стадий выделения и очистки позволяет утверждать, что состав исходной реакционной смеси и имидного блок-сополимера (пленки) идентичен. Пленки, отлитые из раствора блок-сополимера на основе ППГ с $M=425$, были хрупкие: исследовать их свойства не представлялось возможным. Применение пропиленгликоля с $M=2025$ позволило получить пленки, свойства которых в значительной степени зависят от содержания гибкого блока.

Как показывают данные рис. 2, прочность пленки монотонно возрастает с увеличением доли жесткого блока в блок-сополимере (прямая 1). Однако на кривой зависимости удлинения от состава блок-сополимера (кривая 2) имеется максимум. Как известно, блоки должны быть достаточно длинными для возникновения двухфазной структуры. Очевидно, имидного фрагмента структуры

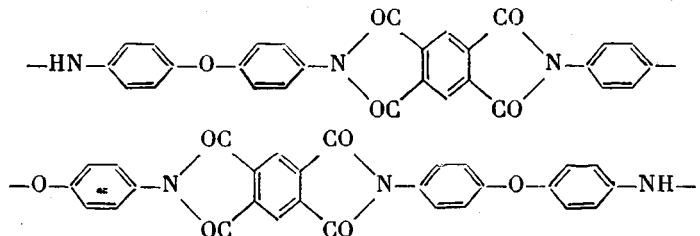


соответствующей содержанию имидного блока 7,5 вес.% (рис. 2, $n=0,925$) (длина блока $\sim 30 \text{ \AA}$), недостаточно для образования доменов, играющих роль физической сетки. Поэтому пленки, изготовленные из блок-сополимера такого состава, имеют очень низкую прочность.

Увеличение содержания имидного блока до 19 вес.% (рис. 2, $n=0,81$)



отвечает имидному фрагменту структуры



и увеличивает длину имидного фрагмента до ~ 60 Å. Величины этого блока оказываются достаточно для ассоциации жестких имидных фраг-

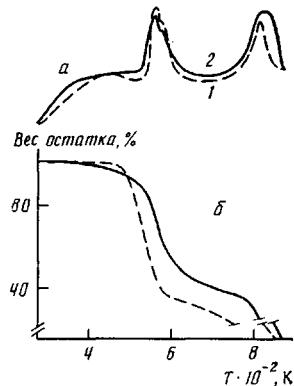


Рис. 1

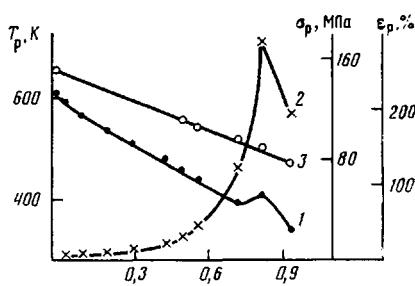


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ТГА пропиленгликоль-имидных блок-сополимеров: *а* – ДТА, *б* – ТГ. Содержание пропиленгликольного блока 81 (1) и 72% (2)

Рис. 2. Зависимость прочности σ_p (1), удлинения при разрыве ε_p (2) и температуры размягчения T_p (3) от доли пропиленгликольного блока n в блок-сополимере

ментов, происходящей из-за микрофазового разделения. Эти ассоциаты или домены, химически связанные с гибкой полипропиленгликольной матрицей, вызывают значительное улучшение механических характеристик при образовании блок-сополимера оптимального состава.

Дальнейшее увеличение длины имидного фрагмента приводит к увеличению прочности пленки и к значительному падению удлинения, т. е. свойства полимера в целом ухудшаются. Это согласуется с литературными данными по достижению наилучших свойств при содержании жесткого фрагмента 20–25 %. Из-за высокой ММ имидного звена мы не можем получить блок-сополимер с содержанием полимида блоков 25 %. Добавление еще одного имидного звена сверх 19 % приводит к образованию блок-сополимера уже с 30%-ным содержанием жесткого фрагмента. Видимо, этим и обусловлено такое резкое падение в свойствах пленки (рис. 2, $n=0,7$). Дальнейшее увеличение содержания жесткого фрагмента приводит к инверсии: непрерывной фазой становится ПИ, а домены состоят из полипропиленгликоля (рис. 3, $n \leq 0,5$).

Очевидно, что при $n > 0,5$ домены образуются за счет межмолекулярных связей имидных блоков физической природы: полярных, водородных и т. д. Известно [11], что именно распад этих связей при нагревании обуславливает размягчение полимеров. Известно также [11], что T_p связана с энергией межмолекулярного взаимодействия U следующим уравнением:

$$T_p = T_{p0} - \frac{2RT_{p0}^2n}{U},$$

где $T_{p_0} - T_p$ полипиромеллитимида, равная 651 К [11]; n — доля пропиленгликольных звеньев в блок-сополимере.

Представляется интересным, как гибкая матрица влияет на прочность этих межмолекулярных связей, т. е. на энергию межмолекулярного взаимодействия U .

Результаты расчетов, проведенных по приведенной выше формуле по данным рис. 2 (прямая 3), представлены ниже. Найденная средняя энергия межмолекулярных узлов равна 35,36 кДж/моль, т. е. соответствует энергии межмолекулярного взаимодействия U для ПИ [11].

n	0,93	0,81	0,72	0,56	0,50
T_p , К	465	498	513	533	549
U , кДж/моль	34,99	37,24	36,70	33,39	34,49

Следовательно, пропиленгликольный блок, несмотря на понижение температуры размягчения с увеличением его содержания в блок-сополимере, никак не влияет на прочность межмолекулярных связей в имидных фрагментах.

Следует отметить, что ход прямой 3 на рис. 2 еще раз подтверждает, что мы имеем дело с блок-сополимером, а не со статистическим сополимером, так как известно, что в случае статистических сополимеров кривая зависимости температуры размягчения от состава сополимера должна проходить через максимум [12], что в нашем случае не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 10. С. 2354.
2. De Visser A. C., Gregonis D. E., Driessens A. A. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. S. 1855.
3. Feld W. A., Harris F. W., Ramalingam B. // Polymer Preprints. 1981. V. 22. № 1. P. 215.
4. Feld W. A., Ramalingam B., Harris F. W. // J. Polymer Sci. Polymer. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 2. P. 319.
5. Котон М. М., Артемьева В. Н., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Бельникович Н. Г., Панов Ю. Н., Дергачева Е. Н. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 5. С. 1199.
6. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Смирнова В. Е. // Завод. лаб. 1975. № 11. С. 1402.
7. Котон М. М., Артемьева В. Н., Кукаркина Н. В., Кузнецов Ю. П., Барановская И. А., Ульянова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 92.
8. Котон М. М., Артемьева В. Н., Кудрявцев В. В., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Жукова Т. И., Кузнецов Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 726.
9. Boni R., Filippi B., Ciuri L., Peggion E. // Biopolymer. 1970. V. 9. № 12. P. 1539.
10. Polotskaya G. A., Kuznetsov Yu. P., Belonovskaya G. P., Fedorova G. N. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 3. P. 189.
11. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 192.
12. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. С. 352.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.VII.1986

УДК 541.64:537.3:547.431

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОПОЛИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСОЛАНОМ

Колесов И. С.

Исследования диэлектрической и механической релаксации в ПОМ [1–5] показали существование асимметричного максимума потерь в области 200–250 К, связанного со стеклованием. Авторы работ [1, 2] предполагали, что асимметрия этого максимума возникает в результате наложения двух релаксационных процессов, однако это не было дока-