

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:542.954

СШИВКА ПЛАВКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Котон М. М., Френкель С. Я., Панов Ю. Н.,
Болотникова Л. С., Светличный В. М., Шибаев Л. А.,
Куличихин С. Г., Крупнова Е. Е., Реутов А. С.,
Ушакова И. Л.

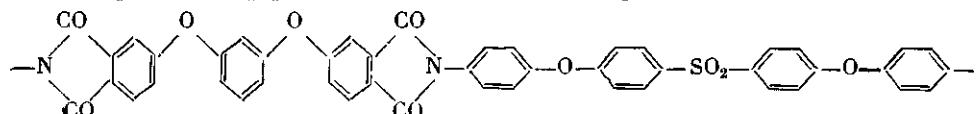
Измерены временные зависимости вязкости, компонент комплексного модуля упругости при сдвиге и концентрации парамагнитных центров расплавов трех полиэфиримидов, различающихся строением диаминного компонента, при 350°. После определенного периода индукции вязкость расплава резко возрастает во времени. Изменение упругости расплавов и концентрации парамагнитных центров происходит по закону, характерному для реакций первого порядка. Состав летучих продуктов при нагревании полимеров свидетельствует о вероятном образовании свободных радикалов как на концах цепей, так и по всей их длине. При термообработке происходит пространственная сшивка макромолекул. Наиболее устойчивым к воздействию температуры является полиэфиримид, содержащий в диаминном компоненте одновременно сульфидные и сульфоновые группировки.

В последние годы внимание исследователей обращено на изучение свойств некоторых линейных ПИ, содержащих в повторяющемся звене различные ароматические группировки, например дифенилоксид, дифенилсульфон, дифенилпропан, разделенные простыми эфирными связями [1–6]. В литературе их называют простыми полиэфиримидами (ПЭИ). Интерес к ПЭИ связан с тем, что они в отличие от обычных ПИ обладают способностью к переработке из расплава, причем прогревание образцов при высокой температуре может привести к повышению их механических показателей [7].

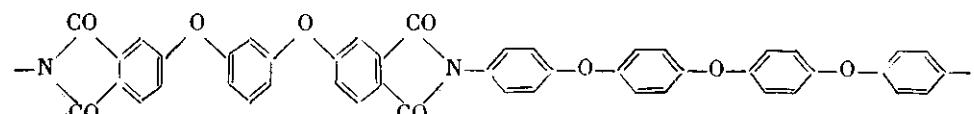
Дифенилсульфоновые и дифенилоксидные фрагменты могут быть включены как в диаминный [1, 2, 6], так и в диагидридный [3–5] компоненты ПЭИ. При этом удается обеспечить требуемую плавкость ПЭИ в сочетании с достаточно высоким уровнем механических свойств.

Настоящая работа посвящена изучению происходящих при термообработке структурных превращений у трех ПЭИ, отличающихся по химическому строению диаминного компонента. Установление закономерностей этих изменений и их причин необходимо для выбора температуры и продолжительности термообработки, а также условий переработки материалов в изделия.

Изучали три ПЭИ, полученные по известной двустадийной схеме [8]. Названия ПЭИ и структурные формулы повторяющегося звена приведены ниже.



Поли-4,4'-бис-(4-Н-фенокси)дифенилсульфонимид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)-бензола (ПЭИ-1)



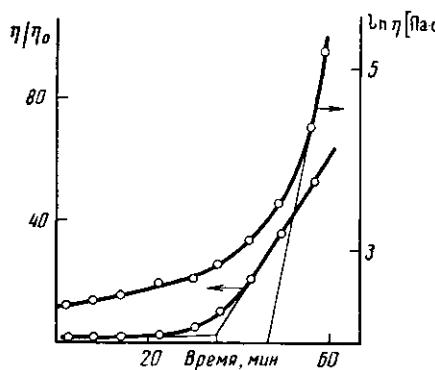


Рис. 1

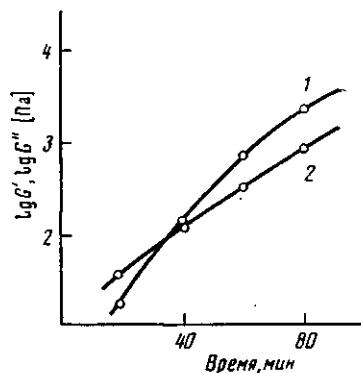
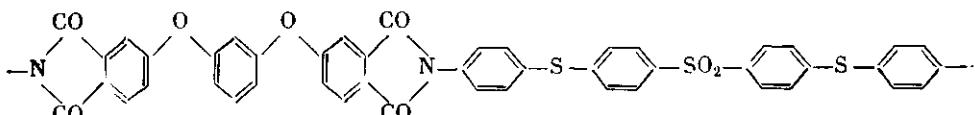


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости расплава ПЭИ-II от времени при 350°

Рис. 2. Зависимость величин компонент комплексного модуля сдвига для расплава ПЭИ-II от времени при 350°: 1 — G' , 2 — G''

Поли-4,4'-бис-(4-N-фенокси)дифенилоксидимид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)-бензола (ПЭИ-II)



Поли-4,4'-бис-(4-N-фенилтио)дифенилсульфонимид 1,3-бис-(3,4-карбоксифенокси)-бензола (ПЭИ-III)

Получение исходных полiamидокислот и последующую имидизацию проводили аналогично работе [2]; характеристики исходных реагентов описаны в работе [2]. ММ образцов составляли $5 \cdot 10^4$ (оценка по вязкости и светорассеянию [6]).

Реологические характеристики расплавов ПЭИ, а именно частотные зависимости компонент комплексного модуля при сдвиге G' и G'' в интервале частот $\omega = 10^{-2} - 1,5 \text{ с}^{-1}$ (малые амплитуды, область линейной вязкоупругости) и временные зависимости вязкости $\eta(t)$ при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и 350°, определяли на вискозиметре ПИРСП [9] с рабочим узлом конус — плоскость (угол конуса 1°, диаметр пластин 40 мм). Таким образом оценивали начальный период изменения η , G' и G'' (до 3,5 ч). Более длительные испытания (до 15 ч) производили с помощью торсионного маятника в режиме вынужденных колебаний (задание импульса и наблюдение за процессом затухания) при частоте ~1 Гц.

Образцы для испытания на торсионном маятнике изготавливали прессованием при 300° под давлением 100 атм (выдержка 1 мин) заготовки, состоящей из пяти слоев стеклоткани, проложенной с двух сторон (каждый слой) пленкой ПЭИ с таким распределением, чтобы масса ПЭИ составляла ~40% общей массы образца. Из спрессованной заготовки выпиливали пластины размером 100×10 mm².

Определение коэффициентов диффузии ДМФА в пленках ПЭИ производили по изотермам сорбции паров растворителя, измеренных массовым методом на кварцевых весах.

Изменение концентрации свободных радикалов при нагревании ПЭИ оценивали методом ЭПР на спектрометре РЭ-1301. Образцы в виде пленок помещали в кварцевые ампулы. Нагревание образцов при 350° в условиях непрерывной откачки осуществляли в рабочей ячейке спектрометра. В ходе нагревания непрерывно фиксировали спектры ЭПР. По интенсивности спектров определяли концентрацию paramagnитных центров (КПМЦ).

Масс-спектрометрический термический анализ образцов ПЭИ проводили на приборе МХ-1320. Навеску полимера (1 мг) помещали в стеклянную ампулу, которую с помощью фланца крепили на блоке вентилятора ионного источника прибора. Образец нагревали со скоростью 5 град/мин в печи мощностью 200 Вт. Газообразные продукты через открытый вентиль (давление в ампуле при этом поддерживалось на уровне $10^{-3} - 10^{-2}$ Па) поступали в течение всего опыта в ионный источник прибора, анализировались, а результаты записывались в виде масс-спектра (через каждые 1–3 мин) с помощью регистратора тока РТШ-1. По полученным данным строили масс-спектограммы, отражающие зависимость интенсивности характеристических ионов газообразных продуктов от температуры.

В развитие идеи о протекании межцепной сшивки у ПЭИ при их изотермическом нагревании при температуре, превышающей некоторое критическое значение (320°) [7], были изучены изменения ряда характеристи-

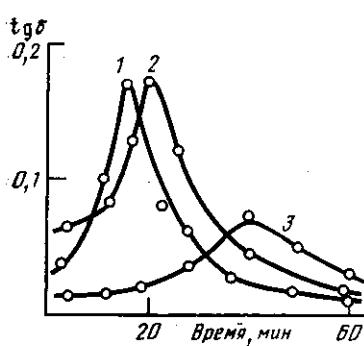


Рис. 3

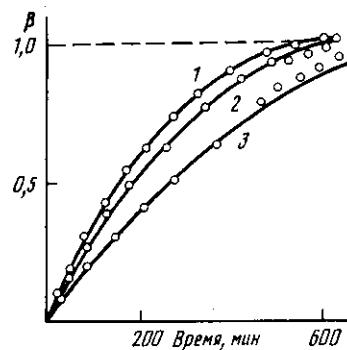


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины тангенса угла механических потерь для расплавов ПЭИ от времени при 350°. Здесь и на рис. 5: 1 — ПЭИ-I, 2 — ПЭИ-II, 3 — ПЭИ-III

Рис. 4. Изменение степени завершенности реакции формирования структуры во времени для расплавов ПЭИ, описываемое функцией $\beta = 1 - \exp(-kt)$: 1 — ПЭИ-I, 2 — ПЭИ-II, 3 — ПЭИ-III; $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 3,8 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$

стик образцов ПЭИ с привлечением набора методик: реология, сорбция паров растворителей, ЭПР и масс-спектрометрия.

Реологический метод, в котором регистрируется изменение η , G' и G'' во времени, позволяет определить такую характеристику, как время гелеобразования t^* . Его оценку можно осуществить несколькими способами (для повышения надежности данных).

Изменение η расплавов ПЭИ на примере образца ПЭИ-II во времени при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 350° (оптимальная температура опыта — скорость изменения достаточно высока, а образец не обнаруживает заметных признаков термодеструкции) показано на рис. 1. Время начала гелеобразования t_1^* определяется по пересечению касательных к функции $\eta(t)$.

В полулогарифмических координатах $\lg \eta(t)$ более четко регистрируется момент завершения процесса гелеобразования (η устремляется к бесконечности), обозначаемый как t_2^* . Скорость процесса гелеобразования может быть количественно охарактеризована по разности $t_2^* - t_1^*$. Из таблицы следует, что поведение образцов ПЭИ-I и ПЭИ-II различается незначительно, а образец ПЭИ-III оказывается более устойчивым к нагреванию.

Другой метод оценки времени гелеобразования сводится к установлению значения t_3^* , при котором достигается равенство $G' = G''$ [10]. Пример такой оценки приведен на рис. 2. Как видно из таблицы, оба метода дают согласующиеся результаты.

Наконец, обратимся к описанию поведения образцов с помощью торсионного маятника, на котором производится прямая оценка тангенса угла механических потерь t_4^* (рис. 3). Максимум на зависимостях указывает на положение точки гелеобразования. Общее соотношение в поведении между различными образцами сохраняется, хотя величины t_4^* оказываются заниженными в сравнении с получаемыми другими методами. Возможно, это связано с тем, что образцы для испытаний готовили горячим прессованием.

Итак, изменение комплекса реологических характеристик при термообработке проявляется в утрате способности к обратимым деформациям

Времена (мин) гелеобразования ПЭИ при 350°

Полимер	t_1^*	t_2^*	$t_2^* - t_1^*$	t_3^*	t_4^*
ПЭИ-I	35	42	7	35	15
ПЭИ-II	36	45	9	35	46
ПЭИ-III	47	65	18	46	40

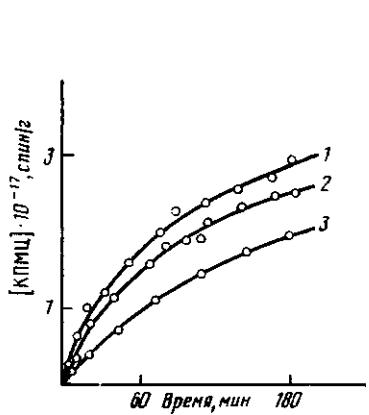


Рис. 5

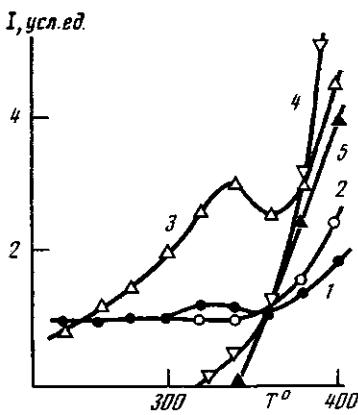


Рис. 6

Рис. 5. Изменение концентрации парамагнитных центров у расплавов ПЭИ во времени при 350°

Рис. 6. Масс-термограмма ПЭИ-І: 1 – H₂O ($M=18$), 2 – CO ($M=28$), 3 – CO₂ ($M=44$), 4 – SO₂ ($M=68$), 5 – O – C₆H₄ – O ($M=108$)

материала. В начале термообработки η нарастает медленно, а затем быстро. Такое изменение η характерно для систем, претерпевающих релаксационный переход, обусловленный структурной перестройкой, в частности связанный с образованием сшитых областей [11]. На образование фрагментов с трехмерной структурой указывает тот факт, что система приобретает тиксотропные свойства, характерные для наполненных систем. Эти свойства обнаруживаются в гистерезисном характере кривой течения.

В дополнение целесообразно рассмотреть характер изменения модуля упругости системы во времени, принимая за меру завершенности реакции параметр $\beta = (G' - G'_0) / (G'_\infty - G'_0)$, где G'_0 и G'_∞ – начальное и конечное значения G' соответственно. На рис. 4 представлены временные зависимости этого параметра, которые подчиняются экспоненциальному закону, характерному для кинетики химических реакций первого порядка:

$$\beta = 1 - \exp(-kt),$$

где k – эффективная константа скорости изменения модуля. Как показывают значения k (рис. 4), скорость процесса уменьшается от образца ПЭИ-І к ПЭИ-ІІІ.

Установленная закономерность позволяет предположить, что реакция с участием ПЭИ протекает по радикальному механизму, и лимитирующей стадией является термическое образование радикалов, поскольку известно, что кинетика таких процессов обычно подчиняется уравнению первого порядка.

На радикальный механизм реакции указывает и характер возникновения парамагнитных центров (данные ЭПР) во времени: функция нарастания КПМЦ во времени подобна функции завершенности процесса $\beta(t)$ (рис. 5).

Все полученные данные указывают на протекание процессов сшивания ПЭИ при нагревании. Это следует из данных по вязкости, модулю упругости, КПМЦ; кроме того, коэффициент диффузии ДМФА у ПЭИ (например, ПЭИ-І) при прогревании в течение 1 ч снижается от 10^{-8} до 10^{-10} см²/с.

Приведенные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу протекания реакции сшивания при нагревании ПЭИ, согласуются и с данными масс-спектрометрии. На рис. 6 представлены результаты оценки состава основных газообразных продуктов, образующихся при нагревании в вакууме в интервале 230–400°, для образца ПЭИ-І: H₂O, CO,

CO_2 , SO_2 и фрагмента гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. Можно полагать, что наблюдаемая картина является результатом наложения нескольких процессов.

В интервале 230–360° интенсивно выделяется CO_2 , а также H_2O . Вероятно, в результате увеличения подвижности фрагментов ПЭИ происходит ацилирование ангидридными группами концевых аминогрупп. При этом возможно протекание доконденсации и наряду с ней декарбоксилирования карбоксиламидных групп, что подтверждается симбатным увеличением содержания CO_2 и H_2O в газообразных продуктах. Такой процесс должен, естественно, приводить, с одной стороны, к увеличению ММ и, с другой – к появлению макромолекул, имеющих свободные радикалы, расположенные по всей длине цепи.

Другой причиной возрастания количества CO_2 с повышением температуры следует считать деструкцию концевых ангидридных групп. Поскольку количество СО в указанном интервале температур остается на постоянном уровне, следует предположить, что концевые свободные радикалы $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}^\cdot$, возникшие в результате деструкции ангидридных групп, участвуют в процессе рекомбинации радикалов, что приводит как к повышению ММ, так и к сшивке цепей ПЭИ. Нельзя не принимать во внимание и тот факт, что сшивка цепей ПЭИ может происходить в результате реакции переамидирования с участием концевых амидных групп и имидных циклов.

Начиная с 320° развиваются деструктивные процессы в основной цепи, приводящие к увеличению концентрации полимерных радикалов и интенсификации процессов сшивки. Надо полагать, что у ПЭИ-І наиболее слабыми являются связи $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$, о чем свидетельствует выделение SO_2 , начинающееся с 320°. Несколько более прочными являются связи $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$. Имидные циклы начинают интенсивно разлагаться при 360°, на что указывает резкое возрастание выхода CO_2 и СО. Образцы ПЭИ-ІІ, у которых имеются только оксифениленовые группировки, ведут себя подобно ПЭИ-І.

ПЭИ-ІІ является более термостойким полимером, поскольку основная масса продуктов начинает выделяться при температурах, превышающих 370°. Соответственно затрудняется и процесс сшивки полимерных цепей. По-видимому, присутствие в цепи атомов серы обуславливает некоторую стабилизацию полимера при нагревании.

Авторы признательны Л. М. Калюжной за оценку коэффициентов диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brode G. L., Kawakami K., Kwiatkowski G. T., Bedwin A. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. N 3. P. 575.
2. Котон М. М., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Маричева Т. А., Александрова Е. П., Миронов Г. С., Устинов В. А., Москвичев Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 1058.
3. Burks H. D., Clair T. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. N 3. P. 1027.
4. Floryan D. E., Serfaty J. W. // Mod. Plast. Ind. 1982. V. 12. N 1. P. 38.
5. Jones O. B., Cassey H. N. Pat. 3926913 USA.
6. Сидорович А. В., Каллистратов О. В., Кудрявцев В. В., Лаврентьев В. К., Светличный В. М., Силинская И. Г., Александрова Е. П., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 563.
7. Котон М. М., Болотникова Л. С., Светличный В. М., Давыдова И. Ф., Киселев Б. А., Кудрявцев В. В., Мнацаканов С. С., Панов Ю. Н., Перов Б. А., Френкель С. Я. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 11.
8. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимины – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Кулаков А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
10. Winter H. H., Chambon F. // J. Rheol. 1986. V. 30. № 2. P. 367.
11. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1987

**CROSSLINKING OF FUSIBLE POLYESTERIMIDES
UNDER THERMAL TREATMENT**

Koton M. M., Frenkel' S. Ya., Panov Yu. N., Bolotnikova L. S.,
Svetlichnyi V. M., Shibaev L. A., Kulichikhin S. G.,
Krupnova Ye. Ye., Reutov A. S., Ushakova I. L.

S u m m a r y

The time dependences of viscosity η , components of the complex shear modulus and concentration of paramagnetic centers of melts of three polyesterimides having the diamine component of different structure have been studied at 350°. After some induction time the η value sharply increases with time. The change of melts elasticity and concentration of paramagnetic centres proceeds following the first order reaction law. The composition of volatile products being evolved under heating points out the formation of free radicals both on chain ends and along all the length. The thermal treatment results in threedimensional crosslinking of macromolecules. The most heat resistant is polyester containing both sulfide and sulfone fragments in the diamine component.