

УДК 541.64:539.2:543.943

СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ ОЗОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИАМИДОИМИДА

Леднева О. А., Попов А. А., Баклагина Ю. Г.,
Наследов Д. М., Заиков Г. Е.

Изучено поглощение озона изотропными и ориентированными пленками полиамидиомида. Обнаружено явление структурной стабилизации реакции озонного окисления при ориентации образца, вызванное изменением надмолекулярной структуры. Определены эффективные константы скорости поглощения озона для изотропных и ориентированных образцов.

Последние годы характеризуются интенсивными исследованиями в области термостойких полимерных материалов, что связано со все более широким их использованием в электронной, авиационной промышленности и космической технике. Особое место среди них занимают полиимиды и полиамидиомииды, обладающие лучшей растворимостью в менее токсичных органических растворителях. Интерес к этим полимерам обусловлен еще и тем, что они являются исходным материалом для получения высокомодульных пленок и волокон [1, 2].

Одно из наиболее перспективных направлений исследований — установление взаимосвязи между химическим строением полиамидиомида (**ПАИ**) и его надмолекулярной структурой с комплексом физико-химических и механических свойств, таких как термо- и окислительная стойкость, деформируемость, прочность [3]. Если влияние химической структуры исследовали достаточно широко [4–5], то сведения о взаимосвязи надмолекулярной структуры с химической стойкостью ПАИ ограничены. Эти сведения, однако, практически важны, так как дают возможность модифицировать свойства полимера, не прибегая к созданию новых дорогостоящих технологий.

В данной работе изучено влияние надмолекулярной структуры ПАИ на кинетические особенности химических реакций его озонного окисления. Реакция озонного окисления, протекающая при сравнительно низких температурах (35–40°), представляет в этом случае значительно более широкие возможности, чем реакция высокотемпературного окисления, протекающая при 300° и выше, когда исходная структура может быть значительно изменена. В исследуемом случае вариация надмолекулярной структуры осуществлялась ориентационной вытяжкой образцов.

Исследовали ПАИ, полученный поликонденсацией хлорформилфталевого ангидрида с 4,4'-диаминодифенилметаном ($M=(2,6-3,0)\cdot 10^4$) [2]. Пленки получали поливом раствора полимера на обезжиренное стекло и высушивали при 150° в течение 1 сут. Полученные пленки ориентировали методом локального нагревания до 230°, достигая 2,5-кратного удлинения. Далее как для ориентированных, так и для изотропных пленок проводили имидизацию при 250° в вакууме в течение 30 мин. Глубину имидизации контролировали методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения 720 cm^{-1} [6].

Поглощение озона измеряли в реакторе барботажного типа, регистрируя концентрацию озона на входе и выходе из реактора по методике [7]. Контроль за изменением надмолекулярной структуры образцов осуществляли методом рентгеноструктурного анализа на аппаратах ДРОН-1 УМ и УРС-55 с использованием CuK_α -излучения. Модуль упругости определяли на разрывной машине «Instron» и вычисляли по тангенсу угла наклона кривой напряжение – деформация при растяжении образца на 0,5%.

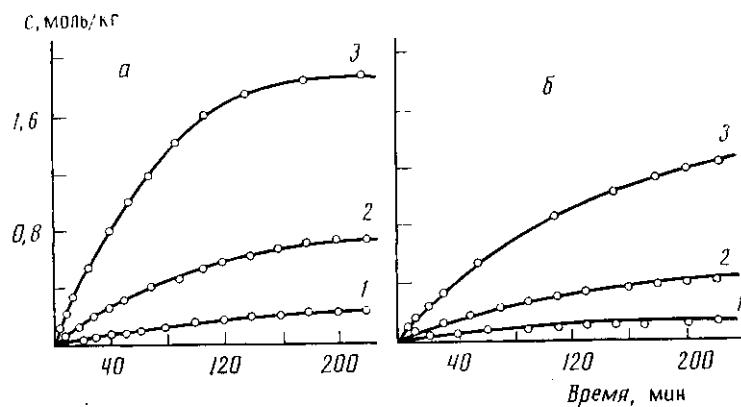


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона изотропными (а) и ориентированными образцами ПАИ (б) при 35 (1), 55 (2) и 80° (3)

Как известно, изменение реакционной способности в твердых телах определяется характером движения реагирующих частиц и различиями в их взаиморасположении. С этим главным образом и связана кинетическая неэквивалентность реагирующих центров, наблюдаемая при химических реакциях в твердых полимерах [8, 9] и при поглощении ими низкомолекулярных веществ [10]. В данной работе были изучены кинетические закономерности протекания реакции озонного окисления в изотропных и ориентированных пленках ПАИ. На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения озона для изотропных и ориентированных пленок ПАИ. Критическая толщина пленок, при которой реакция протекает в кинетической области, составляет 20–25 мкм, поэтому использовали пленки толщиной до 20 мкм.

Как следует из рис. 1, ПАИ заметно поглощает озон уже при 35°; вначале скорость поглощения максимальна, а затем начинает падать, достигая постоянного, предельного для каждой температуры значения. При повышении температуры скорость увеличивается и достигает нового, более высокого предельного уровня. В настоящее время известен достаточно большой круг реакций в твердых телах, для которых характерна такая кинетическая картина, например, реакции окисления и гибели свободных радикалов, фотоокисление полимеров и т. д. [8, 9].

Подобные зависимости обычно описываются моделью, согласно которой все частицы можно разделить на ряд ансамблей, в каждом из которых выполняются обычные кинетические законы и каждый ансамбль характеризуется своей константой скорости. При проведении реакции в изотермических условиях вначале реакция будет происходить во всех ансамблях с константами от k_{\max} до k_{\min} , однако по мере протекания реакции процесс в зонах с большими константами скорости будет завершаться, и превращения будут происходить лишь в зонах с меньшими константами. Вследствие этого суммарная скорость процесса будет падать во времени, а предельная концентрация будет достигаться задолго до полного израсходования реагирующих центров. При повышении температуры в процесс будут вовлекаться новые частицы, и будет достигаться новая, более высокая степень превращения.

В рамках предлагаемой модели кинетика поглощения озона (реакция второго порядка) при условии, что $k_{\max} \gg k_{\min}$ и распределение по константам является гиперболическим для времен $k_{\min}^{-1} \gg t \gg k_{\max}^{-1}$ должна описываться соотношением [8]

$$\frac{c_t}{c_\infty} = \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} [(\ln c_\infty k_{\max} + \ln t)],$$

где c_t — количество поглощенного озона к моменту времени t ; c_∞ — предельное количество поглощенного озона; k_{\max} и k_{\min} — максимальная и минимальная константы.

Как видно из рис. 1, ориентационная вытяжка снижает общую скорость озонного окисления, и кинетическая остановка наступает при мень-

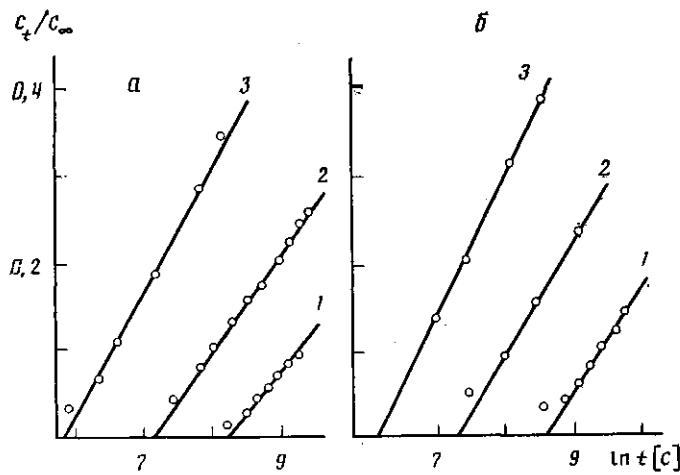


Рис. 2. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых поглощения озона изотропными (а) и ориентированными образцами ПАИ (б) при 35 (1), 55 (2) и 80° (3)

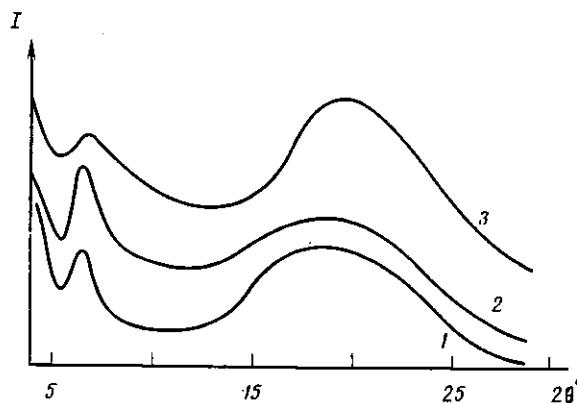


Рис. 3. Дифрактограммы изотропных (1) и ориентированных пленок ПАИ (2, 3). 2 – меридиональное, 3 – экваториальное направления

ших степенях превращения. На рис. 2 приведены аноморфозы кинетических кривых рис. 1 в координатах $c_t/c_\infty - \ln t$. Рассчитанные графически значения констант приведены в таблице. Видно, что ориентационная вытяжка приводит к снижению констант скорости приблизительно на 1 порядок, что, по-видимому, связано с изменением надмолекулярной структуры при ориентации.

На рис. 3 приведены дифрактограммы изотропной и ориентированной пленки ПАИ. Наблюдаются две дифракционные области, связанные с упорядоченностью макромолекул вдоль полимерной цепи ($2\theta = 6^\circ$) и их меж-

Эффективные константы скорости поглощения озона ПАИ при различных температурах

T°	$\Delta S = \frac{\ln k_{\max}}{\ln k_{\min}}$	$k_{\max} \cdot 10^4$, кг/моль·с	$k_{\min} \cdot 10^7$, кг/моль·с	$\Delta S = \frac{\ln k_{\max}}{\ln k_{\min}}$	$k_{\max} \cdot 10^4$, кг/моль·с	$k_{\min} \cdot 10^{11}$, кг/моль·с
	изотропное состояние			ориентированное состояние		
35	10,8	0,209	0,043	15,5	0,36	0,67
55	9,2	1,5	0,204	14,6	1,25	5,72
80	7,8	4,6	2,21	12,5	7,33	27,3

молекулярной упорядоченностью ($20=18-20^\circ$). На дифрактограммах ориентированных образцов, прогретых до 230° , наблюдается перераспределение интенсивностей в малоугловой и большеугловой области отражений. Первый малоугловой рефлекс заметно увеличивается на дифрактограмме в меридиональной области отражений (кривая 2) и уменьшается соответственно на экваториальной кривой (кривая 3). Напротив, интенсивность аморфного галло в области $20=20^\circ$ растет в области экватора.

На основании рентгенографических данных можно предположить, что в исходной пленке макроцепи ПАИ образуют доменную структуру нематического типа. Дифракционная картина, наблюдалась в ориентированных образцах, соответствует аморфной текстуре [11] и свидетельствует о наличии порядка вдоль оси растяжения и азимутальной разупорядоченности фрагментов в перпендикулярном (экваториальном) направлении. Это подтверждается наблюдаемым увеличением начального модуля упругости с 1300 МПа для изотропного образца до 2600 МПа для ориентированного.

Известно, что высокая симметрия мономерного звена полипиромеллитамидоимида [12], а также наличие двух амидных группировок в мономерном звене ПАИ [3], способствующих созданию регулярной системы водородных связей, обеспечивает плотную упаковку цепей. В пленках таких ПАИ, экспериментальное значение плотностей которых колеблется в пределах $1,43-1,44 \text{ г}/\text{см}^3$, возникает высокоупорядоченная кристаллическая или мезоморфная структура. В нашем случае низкая симметрия мономерного звена ПАИ не обеспечивает реализации регулярных межмолекулярных контактов, однако достаточно высокая плотность образцов ($1,4 \text{ г}/\text{см}^3$), как и дифракционная картина, указывает на образование в ориентированных пленках стабильной мезоморфной структуры.

Таким образом, наблюдаемое увеличение озонной стойкости в ориентированных образцах можно объяснить структурными особенностями жесткоцепных полимеров, а именно наличием у них стабильной мезофазной структуры, которая способствует устойчивой ориентации уже при небольших степенях вытяжки ($\lambda=2-2,5$).

Гораздо меньшее изменение констант озонирования при ориентации отмечено для гибкоцепных полимеров (ПП, ПЭ) [13, 14]. Последнее объясняется тем, что для жесткоцепного полимера мезоморфное состояние является термодинамически равновесным в отличие от гибкоцепных, где необходима быстрая фиксация ориентации, так как термодинамически равновесным является произвольное расположение макромолекул. Относительно высокая подвижность ЖК-доменов в жесткоцепных полимерах приводит к более плотной и регулярной упаковке цепей вдоль оси ориентации.

В работах [13, 14] предполагалось, что возможными причинами снижения констант озонирования в ориентированном полимере могут быть падение растворимости газов из-за возрастающей плотности в нерегулярной области, а также непосредственное влияние сегментальной подвижности на кинетику озонирования.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что для жесткоцепных полимеров в силу их структурных особенностей (значительно большая плотность при меньших величинах деформации) снижение сорбции и диффузии, по-видимому, играют большую роль, чем изменение конформационного набора. Следует подчеркнуть, что, как и для гибкоцепных полимеров, параметр распределения $\Delta S=\ln k_{\max}/\ln k_{\min}$ (таблица) отражает свойства структуры полимерной матрицы и ее влияние на скорость протекающей в ней химической реакции.

Таким образом, для жесткоцепных полимеров, имеющих характерную мезоморфную структуру, ориентационная вытяжка приводит к несколько большему снижению констант скорости озонирования, чем это наблюдалось для гибкоцепных полимеров. Обнаруженное явление структурной стабилизации реакции озонного окисления при ориентации ПАИ на стадии полиамидокислоты особенно важно, так как ориентационная вытяжка форполимеров ПАИ и полиимидов — основа для получения высокоориентированных волокон и пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус А. А. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 35.
2. Астахин В. В., Трезевов В. В., Суханова И. В. Электроизоляционные лаки. М., 1981. С. 85.
3. Сидорович А. В., Михайлова И. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 20. № 1. С. 172.
4. Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Флоринский Ф. С., Ефанова Н. В., Дубнова А. М., Френкель Я. С., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 707.
5. Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1390.
6. Воищев С. В., Михантьев Б. И., Сажин Б. И., Малегина Н. Д., Котов Б. В., Гордина Т. А. // Высокомолек. соед. В. 1973. Т. 15. № 5. С. 361.
7. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. С. 280.
8. Радциг В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1899.
9. Карпухин О. Н. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1119.
10. Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 6. С. 1377.
11. Казарян Л. Г., Цвяникин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 1. С. 80.
12. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 337.
13. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
14. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1366.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.VII.1987

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

STRUCTURAL STABILIZATION OF OZONE OXIDATION OF POLYAMIDOIMIDE

Ledneva O. A., Popov A. A., Baklagina Yu. G.,
Nasledov D. M., Zaikov G. Ye.

Summary

Ozone absorption by isotropic and oriented polyamidoimide films has been studied. The phenomenon of structural stabilization of ozone oxidation in the course of sample orientation being a result of the change of the supermolecular structure was observed. The effective rate constants of ozone absorption for isotropic and oriented samples were determined.