

УДК 541(64+49):547.82

© 1991 г. Т. А. Костерева, Л. А. Шибаев, Н. Г. Степанов,
Ю. Н. Сазанов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИОКСИДИФЕНИЛЕНПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ
С ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

Проведено исследование интерполимерного взаимодействия поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты с поли-2-винилпироридином в широком температурном интервале от стадии синтеза в растворе до термической деструкции композиционных пленок методами термического анализа, ИК-спектроскопии и определения механических характеристик композиционных пленок. Показана взаимная стабилизация полимеров и образование новой структуры за счет возникновения солеподобных связей и межмолекулярных сшивок.

Создание новых полимерных материалов, отвечающих современному развитию техники, связано не столько с синтезом неизвестных ранее полимеров, сколько с модификацией уже широко используемых и получением на их основе полимерных смесей и композиционных материалов. Наиболее простым способом можно получить композиционные полимеры путем механического смешивания их в растворе. Известно, что при взаимодействии поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК ПМ) с полиоснованиями, такими, как поливинилпирролидон и поликарилонитрил, образуются полимеры с улучшенными термомеханическими свойствами [1, 2]. Еще более сильным полиоснованием является выбранный нами поли-2-винилпироридин (ПВП).

В работе проведено исследование термических и механических характеристик пленок, полученных из раствора ПАК ПМ и ПВП в амидном растворителе. Характер взаимодействия исследовали методами термического анализа (ДТА в растворе, ТГА, ДТГ, ДТА), масс-спектроскопического термического анализа (МТА), с помощью ИК-спектроскопии и механических испытаний.

В качестве образцов использовали пленки, полученные из промышленных полимеров (ПАК ПМ в ДМАА, концентрация 13%, синтезирован во ВНИИВ'е; ПВП – фирмы «FERAK», Берлин), ДМАА сушили и перегоняли по стандартной методике [3]. Композиционные растворы приготавливали смешиванием термостатированных полимеров (суммарная концентрация 7%) в соотношении 1, 2 и 3 осново-моля ПВП на 1 осново-моль ПАК ПМ на приборе БТА-01 [4].

Пленки получали методом полива, сушили на воздухе при 323 К в течение 1 сут, толщина пленок была в пределах 2–3 мкм (для ИК-спектроскопии) и 20–40 мкм (для МТА, ТГА, ДТГ, ДТА). Пленки для механических испытаний толщиной 20–40 мкм имидизовали при 523 К в течение 24 ч для предотвращения выгорания ПВП.

Механические испытания пленок проводили на разрывной машине УМИВ-3.

ТГА, ДТА, ДТГ осуществляли на дериватографе фирмы МОМ в платиновом тигле в токе воздуха со скоростью нагревания 5 град/мин.

МТА проводили на масс-спектрометре МХ-1320 [5] при скорости нагревания 2 и 5 град/мин.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20.

Наличие сильного взаимодействия между изучаемыми полимерами подтверждается сразу же при растворении ПВП в растворе ПАК ПМ сильным экзоэффектом и ростом вязкости смеси. Растворение ПВП в ДМАА также сопровождается экзоэффектом, однако вид кривой соответствует стандартному процессу растворения и сольватации полимера растворите-

Рис. 1. ДТА-кривые растворения ПВП в ДМАА (1) и в растворе ПАК ПМ в ДМАА (2)

Рис. 2. ИК-спектры: 1 — суммарный, пленок ПАК ПМ и ПВП; 2 — композиционной пленки (ПАК ПМ+2 основомоля ПВП на основомоле ПАК ПМ)

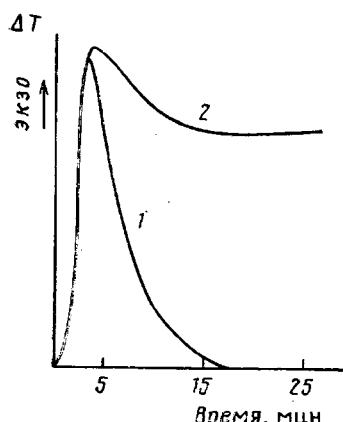


Рис. 1

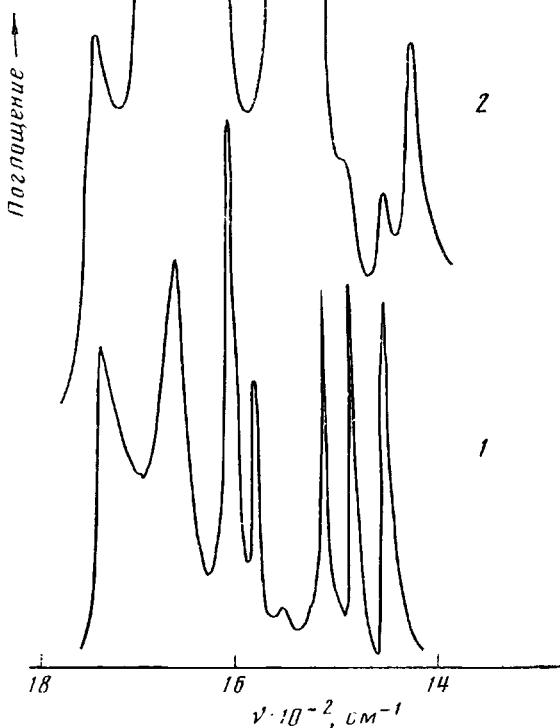


Рис. 2

лем (подобно растворению и сольватации соли в воде) (рис. 1). Вязкость композиционного раствора при хранении его в комнатных условиях сохраняется длительное время (2 недели), в то время как контрольный раствор ПАК ПМ быстро теряет вязкость в результате деструкции полимера, т. е. взаимодействие между полимерами приводит к стабилизации раствора. Это можно объяснить тем, что анионная форма ПАК в значительно меньшей степени подвержена внутримолекулярному распаду.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие взаимодействия между полимерами по типу солевого. Анализ композиционного и суммарного спектров пленок показывает, что пиридиновое кольцо протонировано (исчезновение пиков 1420 и 1470 см^{-1} в композиционной пленке), а ПАК ПМ образует карбоксилат-анион (сдвиг полосы 1660 на 1675 см^{-1}) за счет переноса протона на азот пиридинового кольца (рис. 2).

Столь сильное взаимодействие между полимерами не может не привести к изменению взаимодействия между полимерами и растворителем (DMAA). Как известно [6], в пленке чистой полиамидокислоты удерживается две молекулы растворителя на элементарное звено в результате образования водородных связей. Присутствие второго полимера, образую-

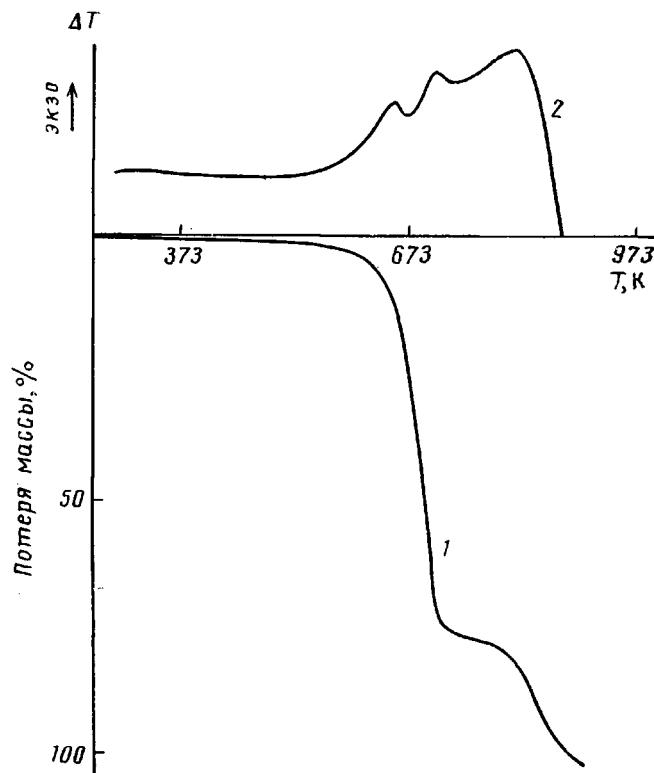


Рис. 3. Кривые ТГА (1) и ДТА (2) ПВП

щего с ПАК ПМ солеподобный комплекс, должно уменьшить количество растворителя. Данные ТГА подтверждают это предположение, так как растворителя выделяется на 15% меньше, чем в случае чистой ПАК ПМ. Таким образом, каждая седьмая карбоксиамидная группа вступает в реакцию с пиридиновым кольцом ПВП. Несмотря на сильное взаимодействие, внутреннего упорядочения молекулярной структуры не происходит,

Таблица 1

Механические характеристики композиционных и полимида пленок

| Состав композиции | ε , % | σ , МПа | E , МПа |
|---------------------|-------------------|----------------|-----------|
| ПИ ПМ | 35 | 120 | 1600 |
| ПИ ПМ + ПВП (1 : 1) | 23 | 126 | 2400 |
| То же (1 : 2) | 14 | 122 | 2300 |
| То же (1 : 3) | 11 | 117 | 2500 |

Таблица 2

Температурные параметры деструкции ПАК ПМ и ее смесей с ПВП

| Состав композиции | Температура (К) потери массы | | | | |
|----------------------|------------------------------|-----|-----|----------------------------------|------------|
| | начала деструкции | 5% | 10% | максимальной скорости деструкции | 100% |
| ПАК ПМ | 700 | 800 | 835 | 873, 905 | 930 |
| ПАК ПМ + ПВП (1 : 1) | 595 | 675 | 755 | 860, 905 | 935 |
| То же (1 : 2) | 595 | 665 | 705 | 855, 905 | 945 |
| То же (1 : 3) | 585 | 655 | 685 | 865, 905 | 945 |
| ПВП | 595 | 635 | 640 | 670, 815 | 700 *, 905 |

* Потеря массы 75%.

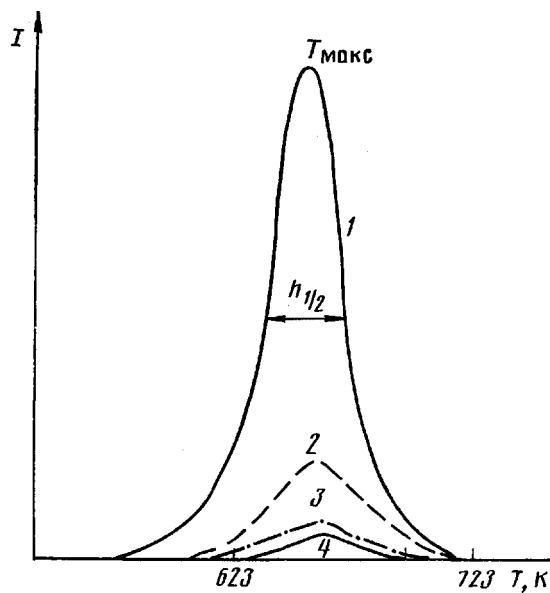


Рис. 4. Кривые МТА термодеструкции ПВП (скорость нагревания 5 град/мин. $m/e=93$ (1), 119 (2), 79 (3) и 105 (4). T_{\max} – температура максимума пика, $h_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты

о чем можно судить по результатам МТА: максимальная температура и полуширина пика выхода воды (циклогидратационной), характеризующие упорядоченность карбоксиамидных групп ПАК [7], в случае чистой ПАК-ПМ и композиционной пленки являются одинаковыми.

Тем не менее механические характеристики имидизованных композиционных пленок свидетельствуют о росте жесткости системы (увеличение модуля Юнга и уменьшение удлинения), при сохранении прочности (табл. 1) (невысокие параметры механических характеристик связаны с низкотемпературной имидизацией при 523 К для предотвращения выгорания ПВП). Это указывает на наличие межмолекулярного взаимодействия двух полимеров в твердой фазе.

Термодеструкция ПВП в виде порошка и в виде пленки, отлитой из ДМАА, происходит в два этапа: до 700 К – быстрый распад в области 655–670 К с потерей 75% массы полимера и медленное разложение до 900 К остальных 25% (рис. 3). По данным МТА, на первом этапе деструкции происходит разрыв основной полимерной цепи, отрыв пиридиновых колец (молекулярные ионы с массовыми числами 79, 93, 105, 119) (рис. 4). Термогравиметрический анализ композиционных пленок показывает (табл. 2), что такие параметры термодеструкции, как температура начала, 5 и 10%-ного разложения уменьшаются при увеличении количества добавленного ПВП по сравнению с чистым полиимидом. Однако сохранение температуры максимальной скорости разложения и конечной температуры распада композиционной пленки свидетельствуют о стабилизации системы вторым полимером при более глубоких степенях распада. Об этом можно также судить по изменению соотношения интенсивности пиков ДТА в области 855–905 К: происходит некоторое увеличение пика при 905 К (рис. 5).

Известно [8], что в блок-сополимерах ПАК ПМ с винильными полимерами происходит повышение термической стабильности исходного полимера, что объясняется образованием радикалов в области 625–675 К в макромолекулах полиимида и винильного полимера с их последующей рекомбинацией. В нашем случае, очевидно, имеет место тот же процесс: образующиеся радикалы на молекулах ПВП могут рекомбинировать с радикалами, образующимися из дефектных структур полиимида, или взаимодействовать с ароматическими кольцами полимеров [9]. Таким образом,

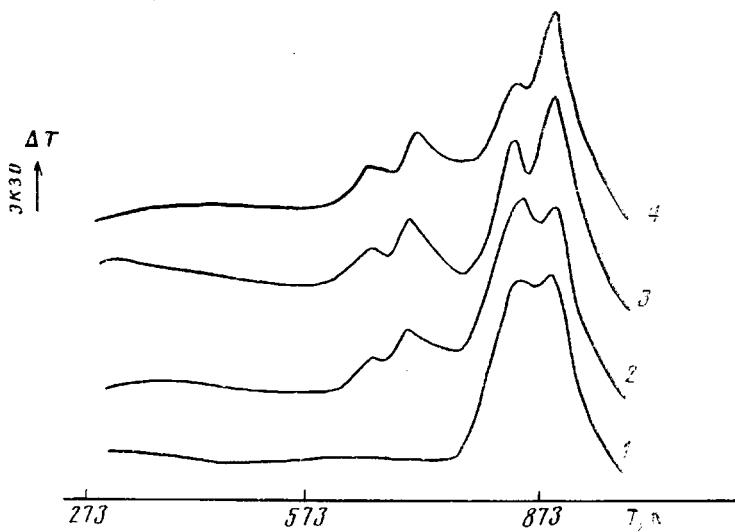


Рис. 5. Кривые ДТА пленки ПАК ПМ (1) и композиционных пленок ПАК ПМ+ПВП (2–4) с соотношением ПАК ПМ:ПВП = 1 : 1 (2), 1 : 2 (3) и 1 : 3 моль/моль (4)

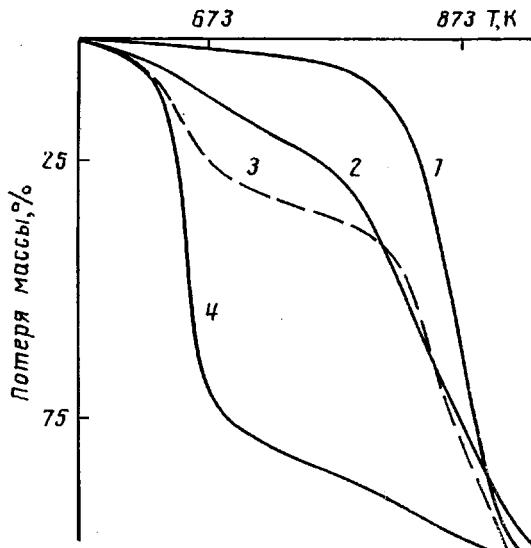


Рис. 6. Кривые ТГА пленок ПАК ПМ (1), ПАК ПМ+ПВП (2, 3) и ПВП (4). Мольное соотношение ПАК ПМ : ПВП = 1 : 2; 3 – кривая, рассчитанная для случая отсутствия взаимодействия между полимерами

происходит «зашивание» полиимидной пленки и некоторая ее стабилизация в высокотемпературной области. О том, что такое взаимодействие происходит в области 655–795 К, свидетельствует тот факт, что кривая изменения потери массы композиционной смеси сильно отличается от рассчитанной для случая, если бы деструкция каждого из полимеров происходила независимо друг от друга (рис. 6). При этом получается, что только 50% вместо 75% ПВП деструктирует к 700 К, т. е. не 25%, а 50% ПВП входит в состав композиционной структуры полимера. Следовательно, в высокотемпературной области в результате химического взаимодействия полимеров образуется термостойкая спиртная структура.

Проведенное исследование позволило выяснить в широком температурном интервале (от синтеза до деструкции) особенности характера интерполимерного взаимодействия полиамидокислоты ПМ с поли-2-винилпиридином, которые проявляются в стабилизации раствора ПАК ПМ, конку-

ренции полимеров с растворителем, повышении термостабильности и жесткости системы за счет образования спиральной структуры.

Авторы выражают благодарность Ю. М. Боярчуку за проведение ИК-спектроскопических исследований и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sazanov Yu. N., Sekei T., Antonova T. A., Jakab E., Blazso M., Dauengauer S. A., Shibaev L. A., Spirina T. N. // Thermochim. Acta. 1986. V. 102. P. 223.
2. Спирина Т. Н., Новоселова А. В., Сазанов Ю. Н., Эгонник В. Н., Шибаев Л. А. // Тез. докл. Х Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Л., 1989. С. 197.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 541.
4. Костерева Т. А. // Тез. докл. Х Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Л., 1989. С. 198.
5. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Котон М. М. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
6. Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Zhukova T. I., Stepanov N. G., Dauengauer S. A., Bulinina T. M. // J. Thermal Anal. 1983. V. 27. P. 327.
7. Шибаев Л. А., Степанов Н. Г., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 934.
8. Котон М. М., Артемьева В. Н., Кукаркина Н. В., Щербакова Л. М., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Ушакова И. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 830.
9. Данилина Л. И., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 5. С. 1121.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.02.91

T. A. Kostereva, L. A. Shibaev, N. G. Stepanov,
Yu. N. Sazanov

INTERPOLYMER INTERACTION OF POLYOXYDIPHENYLENEPYROMELLITAMIDE ACID WITH POLY-2-VINYLPYRIDINE

S u m m a r y

Interpolymer interaction of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitamide acid with poly-2-vinylpyridine has been studied in the wide temperature range from the stage of synthesis in solution up to thermal degradation of compositional films by thermal analysis, IR-spectroscopy and determination of mechanical characteristics of compositional films methods. The mutual stabilization of polymers and formation of the new structure as a result of appearance of salt-like bonds and intermolecular crosslinks is shown.