

Для электролиза использовали бездиафрагменную ячейку объемом 3 см<sup>3</sup>, вспомогательным электродом служил Pt, электродом сравнения — Ag/AgCl.

Окисление бензола происходит в области потенциалов 1,5—1,6 В в условиях разряда электролита (рисунок). В области потенциалов 0,5—0,9 В наблюдается рост тока, связанный с *p*-допированием (окисление до полимерного катион-радикала с одновременной интеркаляцией аниона BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). Однако при ограничении конечного потенциала развертки до 1,1 В рост тока прекращается, что подтверждает необходимость поддержания более высокого анодного потенциала (>1,6 В) для окисления бензола и роста пленки. Олеум промотирует не только рост пленки, но также и ее *p*-допирование, так как в электролите, не содержащем бензол и олеум, окисление пленки происходит только при потенциалах 1,6—1,8 В.

Гибкие, гладкие, плотные пленки черного цвета могут быть получены электролизом при постоянном потенциале 2,4 В или при постоянном токе 2,5 мА/см<sup>2</sup>. Поверхность пленки на электронной микрофотографии имеет полусферические выступы размером 0,5—3 мкм. Проводимость пленки равна 10<sup>-2</sup> См/см, и по данным ИК-спектроскопии она содержит неразветвленные цепи, длину которых в соответствии с работой [2] можно оценить в 20—70 звеньев (по частоте 690 см<sup>-1</sup>) в зависимости от режима электролиза.

Пленки такого же качества могут быть получены на никеле и титане; на алюминии образуется пленка с теми же свойствами, полностью покрывающая электрод, на нержавеющей стали образуется не сплошное покрытие порошкообразного типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamamoto K., Asada T., Niscide H., Tsuchida E. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 1731.
2. Soubiran S., Aeiyach S., Aaron J. J., Delamar M., Lacaze P. C. // J. Electroanalyt. Chem. 1988. V. 251. P. 89.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
18.04.91

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. Л. А. Лайус, Т. И. Жукова, Н. П. Кузнецов,

В. В. Кудрявцев, В. М. Светличный, Б. В. Симаков,  
В. И. Островский, Н. М. Растиоргueva, Г. Н. Никифорова

#### ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 2,2-бис-(ДИКАРБОКСИФЕНИЛ)ГЕКСАФТОРПРОПАНА

Исследована серия полиимидных пленок, полученных на основе диангидрида 2,2-бис-(дикарбоксифенил)гексафторпропана и ароматических диаминов. Найдены оптимальные условия термообработки пленок, определены показатели механических, диэлектрических и ряда других свойств. Изучена кинетика изменения деформационно-прочностных характеристик пленок в условиях щелочного гидролиза. Показано, что полиимииды указанной структуры обладают повышенной гидролитической стойкостью по сравнению с промышленной полиимидной пленкой.

Среди полиимидов разного химического строения значительный интерес вызывают фторсодержащие полиимииды [1—5]. Этот интерес обусловлен тем, что наличие фтора в цепи придает полимерам особые качеств-

ва — повышенную огнестойкость, морозостойкость, гидролитическую устойчивость [6].

Фтор, как правило, входит в полимерную цепь в составе перфторалкиленовых, перфторалкиленоксидных либо гексафтоторизопропиленовых групп. Введение последних приводит к разрыхлению структуры полимера, понижению его температуры размягчения, улучшению растворимости и перерабатываемости [6, 7]. Последнее обстоятельство для полииimidов, как известно, является весьма существенным.

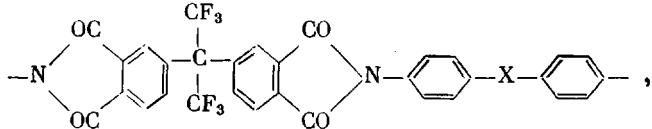
На основе диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтоторпропана (диангидрид 6F) в 70-х годах фирмой «Дюпон» были разработаны полииimidные клеи, хорошо зарекомендовавшие себя при склеивании деталей из титановых сплавов, композиционных материалов, полииimidных пленок [8–11]. Эти же полимеры используют и в качестве связующих для стеклопластиков [12].

Определенный интерес могут представлять и пленки на основе полииimidов, содержащих гексафтоторизопропиленовые группировки. Однако систематических сопоставимых данных о механических свойствах таких пленок в литературе практически нет.

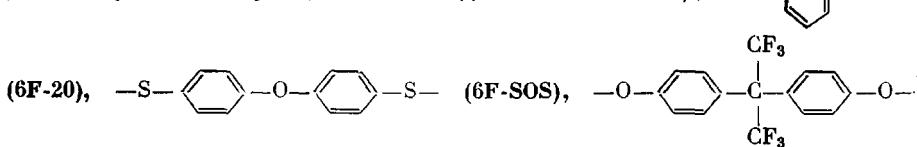
Задача настоящей работы состояла в том, чтобы получить сведения о влиянии систематически изменяющегося химического строения на свойства полииimidных пленок, полученных на основе диангидрида 6F.

При синтезе использовали следующие мономеры: диангидрид 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтоторизопропан,  $T_{пл}=243^{\circ}$  [13]; 4,4'-диамино-дифениловый эфир,  $T_{пл}=191^{\circ}$  (из этанола); бис-(4-аминофениловый эфир)резорцина,  $T_{пл}=116^{\circ}$ ; 4,4'-бис-(4'-аминофенилтио)дифенилоксид,  $T_{пл}=113^{\circ}$  (из изопропанола) [14]; 2,2-бис-[4-аминофенокси]фенил]гексафтоторпропан,  $T_{пл}=15^{\circ}$  (из этанола) [13, 15].

Синтез полииimidов общей формулы



где  $\text{X}=\text{O}$  (соответствующий полииimid обозначен 6F-O),  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3\text{--O}$



(6F-06FO) осуществляли двустадийным способом [16].

Из полученных растворов полiamидокислот (ПАК) поливом на стеклянную пластину с последующей сушкой готовили пленки толщиной 40–50 мкм. Имидизацию осуществляли путем термической обработки при ступенчатом подъеме температуры. Оптимальные условия имидизации определяли в серии опытов с полииimidом 6F-O. По ходу термообработки часть образцов отбирали и испытывали на растяжение при комнатной температуре.

Результаты испытаний представлены на рис. 1 и 2. С повышением температуры прогревания пленки теряют пластичность, становятся более жесткими и прочными, что отражается на их диаграммах растяжения (рис. 1). Если в амидокислотной форме полимер проявляет способность к вынужденно-эластическому деформированию (протяженное плато на кривой растяжения), то в имидной форме этой способностью он уже не обладает. Прочность полимера  $\sigma_p$  монотонно возрастает по мере повышения температуры термообработки, а удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  проходит через минимум при температуре около  $200^{\circ}$ . К  $300^{\circ}$  и по  $\sigma_p$ , и по  $\varepsilon_p$  до-

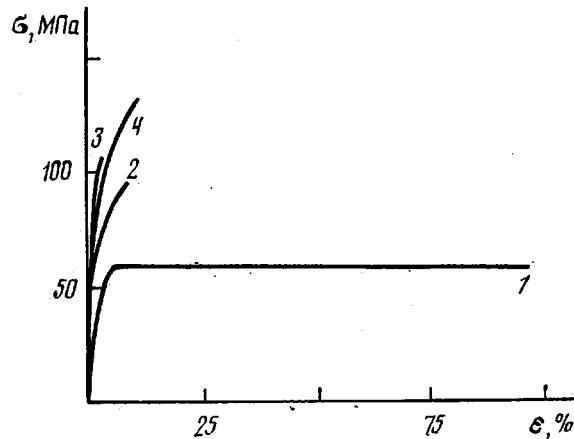


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленок полимера 6F-O, термообработанных при 100 (1), 150 (2), 200 (3) и 250–350° (4)

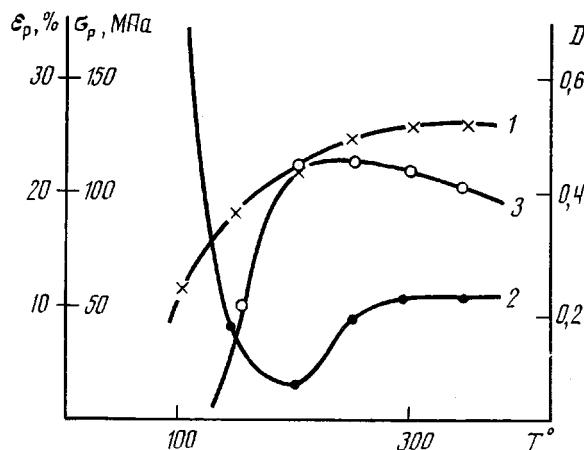


Рис. 2. Изменение прочности  $\sigma_p$  (1), удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  (2) и оптической плотности  $D$  имидной полосы  $1780 \text{ см}^{-1}$  (3) пленки 6F-O в процессе ее термической имидизации

стигается оптимум (рис. 2, кривые 1 и 2). По данным ИК-спектроскопии максимальная степень имидизации (оптическая плотность полосы имидных циклов  $1780 \text{ см}^{-1}$ ) достигается уже к  $250^\circ$  (рис. 2, кривая 3). Причины некоторого понижения оптической плотности этой полосы при дальнейшем повышении температуры прогревания пленок здесь не рассматриваются, но, как отмечено в работе [16], такое поведение может быть обусловлено не снижением степени циклизации, а несоблюдением закона ЛамBERTA – Бера за счет изменения системы межмолекулярных связей.

Кривая потерь массы при прогревании пленки ПАК в режиме динамического ТГА имеет плато в диапазоне  $300–500^\circ\text{C}$ , которое следует за участком интенсивного газовыделения, обусловленного выходом растворителя и имидационной воды. Наличие плато на кривой потерь массы, а также слабое изменение  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$  и оптической плотности имидной полосы  $1780 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о том, что к  $300^\circ$  в основном заканчивается формирование химической и надмолекулярной структуры полимера и в диапазоне  $300–450^\circ$  полимер остается стабильным.

**Свойства полиимидных пленок, полученных на основе диангидрида 6F  
и различных диаминов**

Полиимид	$T_{размаяг}^{\circ}$	$E, \text{ МПа}$	$\sigma_{адг}, \text{ кН/м}$	$\tau_5, ^\circ\text{C}$	Прочностные показатели $\sigma_p/\epsilon_p$ (МПа/%) пленок, выдержаных в 20%-ном кипящем NaOH в течение определенного времени, мин						$\alpha \cdot 10^6,$ $\text{град}^{-1}$	$\varepsilon$	$\text{tg } \delta$
					0	5	10	20	40	60			
6F-O	283	3100	0,4	500	130/11	135/16	44/2				5	3,1	0,0010
6F-2O	227	3070	0,4	505	104/9	100/6	99/5	79/3			6	3,3	0,0012
6F-SOS	245	2360	0,3	512	93/19	97/9	87/5	78/4	46/3		6	2,8	0,0009
6F-O6F0	255	2560	0,4	505	94/14	92/8	98/9	90/3	75/3	26/1	7	2,8	0,0024

Характеристики других исследованных полиимидов меняются аналогичным образом.

Характеристики пленок, прогретых при оптимальной температуре 300°, приведены в таблице. Помимо температуры размягчения, определенной термомеханическим методом, модуля упругости  $E$ , температуры  $\tau_5$ , отвечающей 5%-ной потере массы (скорость подъема температуры 5 град/мин), коэффициента линейного термического расширения  $\alpha$  здесь приведены данные по гидролитической устойчивости пленок и их kleящей способности.

Гидролитическую устойчивость характеризовали изменением во времени прочностных показателей  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  пленок при кипячении их в 20%-ном растворе NaOH. Kleящую способность определяли путем испытания на раздир алюминиевых полосок (фольга толщиной 50 мкм), склеенных слоем полимерного адгезива. Образцы для испытаний готовили прикатыванием друг к другу полосок фольги с проложенной между ними пленкой при температуре выше температуры размягчения (в данном случае при 350°). Испытания на раздир проводили при комнатной температуре.

Как видно из таблицы, температуры размягчения исследованных ПИ лежат в диапазоне 227–283°. Сравнивая температуры размягчения ПИ 6F-O и 6F-2O с известными температурами размягчения ПА аналогичной структуры, но полученных на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты (ДФО) [16], можно заметить, что замена простой эфирной связи гексафторизопропиленовой группировкой приводит к некоторому повышению температуры размягчения полимера. Так, если полиимиды 6F-O и 6F-2O имеют соответственно  $T_{размлч}=285$  и 227°, то соответствующие им аналоги на основе диангидрида ДФО имеют  $T_{размлч}=270$  и 200°. Это указывает на то, что гексафторизопропиленовые группировки обеспечивают макроцепям меньшую подвижность, чем простые эфирные связи.

Исследованные ПИ заметно превосходят промышленную полиипромеллитимидную пленку ПМ по гидролитической устойчивости. Наиболее устойчивый в этом отношении полиимид 6F-O6FO условия испытания выдерживает в течение 1 ч, в то время как пленка ПМ в тех же условиях разрушается полностью уже за 5 мин.

Kleящая способность заимидизованных пленок сравнительно невысокая — усилие раздира не превышает 0,4 кН/м. Однако она заметно усиливается, если склеиваются не чистые алюминиевые поверхности, а с предварительно нанесенным на них покрытием из раствора ПАК. В этом случае усилие раздира достигает 0,7 кН/м (6F-SOS).

Коэффициент теплового расширения в диапазоне температур от комнатной до 100° у разных пленок находится в пределах  $5,5 \cdot 10^{-5}$ — $7,0 \cdot 10^{-5}$  град $^{-1}$ , что в 2,5–3 раза выше, чем у пленки ПМ. По своим диэлектрическим характеристикам исследованные пленки можно отнести к среднечастотным диэлектрикам. На частоте 1 кГц  $\operatorname{tg} \delta$  лежит в пределах от  $0,9 \cdot 10^{-3}$  до  $2,4 \cdot 10^{-3}$ , а диэлектрическая проницаемость — от 2,8 до 3,3.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что полиимидные пленки, полученные на основе диангидрида 6F и ароматических диаминов, обладают достаточно высокими показателями механических свойств, стойкостью к гидролизу и диэлектрическими характеристиками, допускающими их использование в качестве электроизоляционных пленок и покрытий в диапазоне температур 200–250°.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко В. А., Круковский С. А., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М., 1973.
2. Ozari Y., Chow R. H., Gilham J. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 4. P. 1189.
3. Цукерман Н. Я., Клебанский А. Л., Боровикова Н. А., Селиванская Г. А., Алексичук Г. А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 541.

4. Якубович А. Я., Гитина Р. М., Зайцева Е. Л., Маркова Г. С., Симонов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2520.
5. Crithley J. P., McLoughlin V. C. R., Thrower J., White I. M. // Brit. Polymer J. 1970. V. 2. № 2. Р. 288.
6. Коршак В. В., Кнунянц И. Л., Русанов А. Л., Лившиц Б. Б. // Успехи химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 489.
7. Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н., Табидзе Р. С. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 5.
8. Kataoka Shuhro // Japan Plastic Age. 1977. Р. 19, 20.
9. Blatz P. S. // Adhesive Age. 1978. V. 24. № 9. Р. 39.
10. Paul R. D., Winiarski H. C. // Adhesive Age. 1978. V. 24. № 4. Р. 31.
11. Clair A. H. St., Slemm W. S., Clair T. L. St. // Adhesive Age. 1979. V. 22. № 1. Р. 35.
12. Clair T. L. St., Clair A. K. St., Smith E. N. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. Р. 359.
13. Philip R., Young, Judith R. Y., Davis, Chang A. C., John N. Richardson // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. № 11. Р. 3107.
14. Борисова Т. И., Малиновская В. П., Крупнова Е. Е., Светличный В. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 713.
15. Jones R. I., Orell M. K. Pat. 4 111 906 USA. 1978 // РЖХим. 1979. 13 С421.
16. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. С. 210.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.04.91

УДК 541(183+64):532.72

© 1991 г. Т. В. Будтова, С. Я. Френкель

## КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОГЕЛЕЙ С РАСТВОРАМИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе исследовано поведение сильнонабухающего полиэлектролитного гидрогеля в водных растворах солей двухвалентных металлов. Изучена кривая сорбции ионов металлов гидрогелем в широком диапазоне концентраций металла. Аномальное поведение полученной кривой сорбции интерпретируется с позиции кооперативного эффекта проникновения ионов металла в гидрогель.

Исследование взаимного влияния гидрогелей и растворов низкомолекулярных солей представляет значительный интерес не только с научной [1, 2], но и с практической точки зрения, поскольку возникающие при этом эффекты могут быть положены в основу очистных и обогатительных технологий.

В настоящей работе исследовано поведение сверхнабухающего гидрогеля на основе полиакрилата натрия, подшитого аллиловым эфиrom карбоксиметилцеллюлозы (степень замещения 0,40; степень полимеризации 400). Измерена степень коллапса геля  $\alpha$  (т. е. отношение объема образца в солевом растворе к его объему в дистиллированной воде в состоянии равновесия) как функция исходной концентрации солевого раствора  $c_0$ . Определена концентрация низкомолекулярной соли  $c'$  в растворе вне геля после взаимодействия гидрогель – солевой раствор в зависимости от  $c_0$ . Результаты измерений для сульфатов некоторых металлов представлены на рисунке в приведенных координатах  $c_{\text{соли}}/c_n$ , где  $c_n$  – концентрация полиакрилата натрия. Концентрации выражены в г-экв/л и рассчитаны на суммарный объем, занимаемый гидрогелем и раствором соли. Пунктиром нанесена биссектриса  $c' = c_0$ , что соответствует отсутствию как сорбции, так и десорбции.