

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ИСПЫТАНИЙ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

© 1994 г. А. В. Антонов, А. А. Кузнецов, В. И. Берендеев, С. В. Лавров,
Р. М. Гитина, Б. В. Котов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Каргова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 27.05.93 г.

Исследовано влияние различных факторов на термическую стабильность термопластичных полиэфиримидов на основе диангидрида 2,2'-бис-[4-(3,4-дикарбоксиленокси)фенил]пропана как методом ТГА в высокотемпературной области, так и в стационарных условиях при температуре, характерной для переработки этих полимеров из расплавов (320°C). Установлено, что наименьшей термостойкостью характеризуется полиэфиримид, полученный методом нуклеофильного полинитрозамещения и содержащий незамещенные концевые нитрогруппы. Показано значительное влияние примесей растворителей и кислорода воздуха на термостойкость полиэфиримида. Замещение реакционноспособных концевых групп в данном полимере на инертные повышает термостойкость полимеров и предотвращает рост их вязкости в расплавах. Выполнено детальное исследование сшивания полиэфиримида в расплавах при 320°C в зависимости от указанных выше факторов; показано сильное влияние примесей растворителей и кислорода на сшивание полиэфиримида.

ВВЕДЕНИЕ

Жесткость цепей ароматических ПИ, сильные внутри- и межмолекулярные взаимодействия в них обусловливают нерастворимость и неплавкость большинства известных полимеров этого класса [1]. Важным достижением в решении данной задачи явилась разработка термопластичных ПИ, содержащих в цепи шарнирные простые эфирные группы (не менее двух на повторяющееся звено), – полиэфиримидов (ПЭИ), переходящих в вязкотекучее состояние при температурах значительно ниже температур начала термической деструкции [2]. Если изучению синтеза ПЭИ и их свойств посвящено довольно много работ (например, работы [2 - 4]), то исследованию термодеструкции ПЭИ, особенно в области температур 300 - 350°C , при которых проводят их переработку из расплавов, удалено сравнительно мало внимания. Для ряда ПЭИ показано [5, 6], что начиная с 320°C в их расплавах происходит термическое структурирование, которое может вызвать определенные затруднения при переработке.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий синтеза ПЭИ (способ получения, природа концевых групп, ММ, присутствие примесей, в частности растворителей, использованных при синтезе), а также условий испытания (температура, присутствие кислорода воздуха) на термическую деструкцию этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭИ на основе *m*-фенилендиамина (МФДА) и диангидрида 2,2'-бис-[4-(3,4-дикарбоксиленокси)фенил]пропана (диангидрид А) – ПЭИ-1, а также ПЭИ на основе диангидрида А и диэфирдиаминов – 2,2'-бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]пропана (диамин А) и 1,3-бис-(4-аминофенокси)бензола (диамин Р) – ПЭИ-2 и ПЭИ-3 соответственно.

Синтез ПЭИ осуществляли разными способами. Образцы ПЭИ-1а - ПЭИ-1в, ПЭИ-2 и ПЭИ-3 получали низкотемпературной поликонденсацией мономеров в растворе в *N*-метилпирролидоне (МП) с последующей химической циклизацией образующихся полиамидокислот (ПАК) в растворе под действием уксусного ангидрида и третичного амина как катализатора. Образующиеся ПЭИ осаждали, выливая реакционные растворы в воду, отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре водой, затем спиртом и сушили в вакууме при 160°C в течение 6 ч. В случае ПЭИ-1б для регулирования природы концевых групп при небольшом избытке МФДА над диангидридом использовали фталевый ангидрид (ФА, 3 мол. %). Образец ПЭИ-1в получали в результате дополнительной очистки из ПЭИ-1а, который растворяли в хлороформе, высаждали в ацетон и сушили в вакууме при 180°C в течение 6 ч.

Образцы ПЭИ-1 получали также другими методами. ПЭИ-1г был получен по реакции нуклеофильного полинитрозамещения взаимодействием динатриевой соли дифенилолпропана

с N,N'-(*m*-фенилен)-бис-(4-нитрофталимидом) в ДМСО согласно методике [4]. Образцы ПЭИ-1д, ПЭИ-1е получали методом одностадийной термической циклополиконденсации в расплаве при 140°C, близким к использованному ранее для синтеза других ПИ [7]. Этим же способом были получены образцы ПЭИ-1 в присутствии добавок монофункциональных соединений – ФА (1%) и *n*-анизидина (3%) для регулирования природы концевых групп (образцы ПЭИ-1ж и ПЭИ-1з соответственно). После проведения синтеза застывшую реакционную массу измельчали и экстрагировали в аппарате Сокслета для отделения ПКС, выделенный полимер сушили в вакууме.

Спектры ПМР-полимеров и конденсируемых продуктов их разложения записывали на ЯМР-спектрометре BS-497 фирмы "Tesla" с рабочей частотой 100 МГц в CDCl₃, ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре "Shimadzu Model-150" для твердых веществ в виде таблеток с КBr. Термостойкость ПЭИ на воздухе и в инертной среде (аргон) оценивали по данным динамического ТГА, полученным на дериватографе Q-1000 при скорости нагревания 5 град/мин и навеске ~0.1 г. Термическую деструкцию ПЭИ исследовали также в изотермических условиях при 320°C на воздухе и в инертной среде, т.е. в условиях, близких к условиям переработки этих полимеров из расплавов. Полимер после прогревания в указанных условиях разделяли на две фракции: растворимую в хлороформе (исходные ПЭИ хорошо растворимы в этом растворителе) и нерастворимую, весовым методом определяли выход гель-фракции. Методами вискозиметрии, ИК- и ПМР-спектроскопии анализировали растворимую фракцию.

Температуру стеклования T_c и начала течения T_t определяли по данным термомеханического

анализа (прибор для термомеханических испытаний УИП-70М, работающий в режиме пенетрации кварцевого штока в таблетку полимера). Регистрировали изменения механической податливости образца, находящегося под нагрузкой 0.1 МПа, при сканировании температуры со скоростью 10 град/мин. Толщина образца во всех случаях составляла 300 мкм. Значения логарифмической вязкости полимера (0.5 г полимера в 100 мл CHCl₃, 25°C) определяли с помощью вискозиметра Уббелоде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены условия синтеза и свойства исследованных ПЭИ. Как видно, при увеличении η_{ln} ПЭИ-1 выше 0.5 дL/g температура перехода в вязкотекучее состояние T_t заметно возрастает; температура начала тепловой деформации, которая для аморфных полимеров близка к T_c, как и следовало ожидать, практически не изменяется с ростом ММ. Для переработки из расплава оптимальные характеристики имеет ПЭИ-1 с η_{ln} = 0.4 - 0.5 дL/g, что соответствует T_t не выше 270°C; при более высокой ММ значительно увеличивается вязкость расплава полимера. Из табл. 1 следует, что все три метода синтеза позволяют воспроизведимо получать образцы ПЭИ-1 с T_t не выше 270°C. Хорошо выраженными термопластическими свойствами обладают также и ПЭИ на основе диангидрида А и ароматических диэфирдиаминов (ПЭИ-2 и ПЭИ-3), характеризующиеся более высокими значениями η_{ln}, чем ПЭИ-1; это обусловлено, по-видимому, большим числом шарнирных эфирных атомов кислорода в повторяющемся звене этих ПЭИ.

Методом ТГА исследована термическая стабильность полученных ПЭИ на воздухе и в инертной атмосфере. На рис. 1 в качестве примера

Таблица 1. Условия синтеза и свойства ПЭИ

Полимер	Используемый диамин	Монофункциональное соединение	Метод получения	η _{ln} , дL/g	T _c , °C	T _t , °C
ПЭИ-1а	<i>m</i> -Фенилендиамин	–	Химическая циклизация	0.67	220	280
ПЭИ-1б	»	Фталевый ангидрид 3%	»	0.45	210	260
ПЭИ-1в*	»	–	»	0.73	–	–
ПЭИ-1г	»	–	Полинитрозамещение	0.42	215	–
ПЭИ-1д	»	–	Плавкая среда	0.7	225	275
ПЭИ-1е	»	–	»	0.4	220	260
ПЭИ-1ж	»	Фталевый ангидрид 1%	»	0.52	234	268
ПЭИ-1з	»	Аницидин 3%	»	0.40	–	–
ПЭИ-2	Диамин А	–	»	0.8	196	265
ПЭИ-3	Диамин Р	–	»	0.75	187	220

* Полимер подвергали дополнительной очистке.

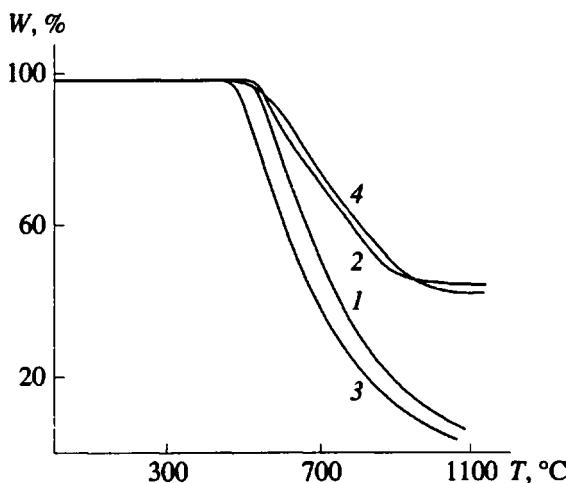


Рис. 1. Кривые ТГА ПЭИ-1д (1, 2) и ПЭИ-1з (3, 4), снятые при нагревании на воздухе (1, 3) и в инертной среде (2, 4).

представлены соответствующие кривые ТГА для образцов ПЭИ-1д и ПЭИ-1з. Из данных ТГА оценивали температуры 1%-5%- и 50%-ной потери массы, а также величины карбонизованного остатка при разложении полимеров в атмосфере аргона при $\sim 1000^{\circ}\text{C}$, приведенные в табл. 2. Как можно видеть из этих данных, способ получения, природа концевых групп и присутствие примесей растворителя оказывают значительное влияние на термостойкость образцов ПЭИ-1. Кроме того, ММ полимера не оказывает заметного влияния (образцы ПЭИ-1д и ПЭИ-1е).

Наименьшей термической стабильностью из исследованных образцов ПЭИ-1, как на воздухе, так и в аргоне, характеризуется ПЭИ-1г, получен-

ный по реакции нуклеофильного ароматического полинитрозамещения: низкую термостойкость в этом случае можно связывать с присутствием в полимере концевых нитрогрупп. На термостойкость ПЭИ-1, полученного в расплаве, существенно влияет природа концевых звеньев. Наибольшую термостойкость обнаружил образец ПЭИ-1з ($T_1 = 485^{\circ}\text{C}$), при синтезе которого для блокирования концов цепи использовали *n*-анизидин. Несколько меньшей термостойкостью ($T_1 = 477^{\circ}\text{C}$) характеризовался ПЭИ-1ж, при синтезе которого с этой же целью был использован фталевый ангидрид; еще ниже термостойкость образцов ПЭИ-1д и ПЭИ-1е с незащищенными концевыми группами.

В целом термостойкость образцов ПЭИ-1, полученных в расплаве, несколько выше термостойкости образцов этого полимера, полученных двухстадийным методом в растворе в МП. Природа концевых групп в последнем случае, по-видимому, существенно не влияет на термостойкость. Можно предположить, что здесь на термическую стабильность полимера влияют остатки трудноудалимого амидного растворителя — МП. По-видимому, по этой же причине окружающая атмосфера также не влияет на температуру начала разложения указанных образцов. Остатки амидного растворителя или продукты его разложения, вероятно, вызывают распад имидных циклов в ПЭИ, и это определяет понижение его термостойкости. Термическая стабильность ПЭИ-2 и ПЭИ-3 на воздухе существенно ниже термостойкости ПЭИ-1, что связано, по-видимому, с более высокой молекулярной подвижностью этих полимеров.

Как видно из данных табл. 2 и рис. 1, кислород воздуха оказывает небольшое влияние на про-

Таблица 2. Результаты ТГА образцов ПЭИ

Полимер	$T_1, ^{\circ}\text{C}$		$T_5, ^{\circ}\text{C}$		$T_{50}, ^{\circ}\text{C}$		$W, \%$
	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	
ПЭИ-1а	455	460	482	480	605	750	48
ПЭИ-1б	457	462	475	478	665	790	47
ПЭИ-1в	460	480	482	495	657	880	48
ПЭИ-1г	348	375	460	405	510	735	43
ПЭИ-1д	462	478	483	497	665	875	45
ПЭИ-1е	463	477	484	498	663	872	47
ПЭИ-1ж	477	485	510	515	705	860	44
ПЭИ-1з	485	495	520	530	708	870	46
ПЭИ-2	435	445	490	495	575	700	47
ПЭИ-3	420	435	485	490	590	870	48

Примечание. T_1 , T_5 и T_{50} — температура 1%-5%- и 50%-ной потери массы; W — масса остатка при 1000°C (нагревание в аргоне).

цесс разложения всех исследованных ПЭИ в начальный период (до 30% потери массы). Однако при деструкции ПЭИ на воздухе наблюдается полное разложение полимеров до газообразных продуктов, тогда как в инертной атмосфере при 1000°C остается еще около 40% карбонизованного остатка. Приведенные данные показывают, что при высоких температурах (выше 550°C) кислород воздуха полностью окисляет ПЭИ и нелетучие продукты их термического разложения.

Выделение летучих продуктов при деструкции ПЭИ-1 начинается при довольно высокой температуре (>450°C и выше, рис. 1). Известно [8], что основными летучими продуктами термического разложения ПЭИ, близкого по структуре к ПЭИ-1, являются CO₂, толуол, фенол, 2-метил-1-гептен, 4-изопропенилфенол, 2- и 3-гидроксибензоиланилины, N-бензоил-*n*-аминофенол. Некоторые из этих продуктов указывают на радикальную природу процессов их образования. Образование парамагнитных продуктов наблюдалось также и при низкотемпературной деструкции других ПЭИ в расплавах [5, 6].

Переработку ПЭИ-1 обычно осуществляют при температурах, близких к 320°C, поэтому представлялось интересным исследовать термическую деструкцию ПЭИ при данной температуре в инертной атмосфере и на воздухе, т.е. в условиях, при которых практически не наблюдается образование летучих продуктов деструкции. На рис. 2 и 3 представлены изменения логарифмической вязкости растворимой фракции и выхода гель-фракции образцов исследуемых ПЭИ после нагревания при 320°C.

Из всех образцов ПЭИ наименьшую термостойкость имеет ПЭИ-1г, содержащий концевые нитрогруппы. Нагревание этого образца при 320°C в изотермическом режиме приводит к образование нерастворимого геля в течение более короткого времени (рис. 3) по сравнению с другими образцами ПЭИ-1. Одновременно наблюдается падение η_{inh} золь-фракции, доля которой мала. Эти результаты позволяют охарактеризовать ПЭИ-1, полученный методом нуклеофильного полинитрозамещения без замещения концевых нитрогрупп, как практически неперерабатываемый из расплава полимер.

Кислород воздуха не оказывает заметного влияния на выход гель-фракции при нагревании образцов ПЭИ-1а и ПЭИ-1б, что согласуется с данными ТГА для этих полимеров. Повышенной стабильностью в отношении гелеобразования, особенно в начале разложения (рис. 3), по сравнению с ПЭИ-1а, обладает образец ПЭИ-1в, полученный из ПЭИ-1а путем дополнительной очистки и не содержащий амидного растворителя. Выход гель-фракции в процессе прогревания ПЭИ-1в при 320°C в инертной атмосфере меньше, чем на воздухе. Этот результат указывает, что за сшивание ПЭИ-1 на воздухе в основном от-

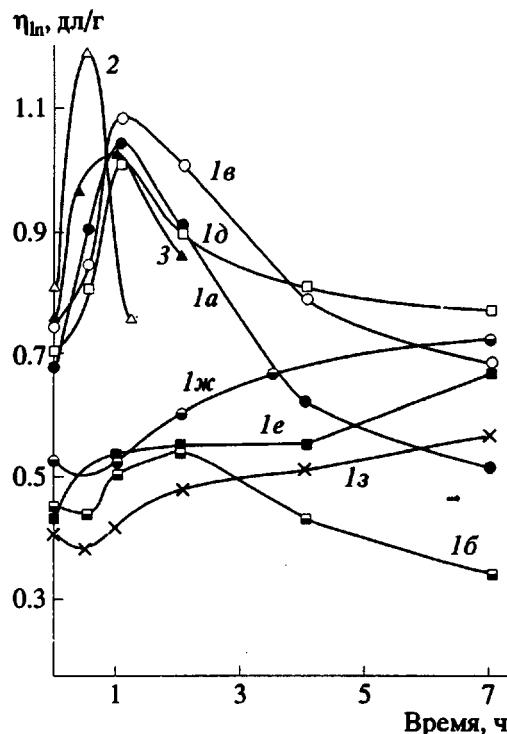


Рис. 2. Изменение логарифмической вязкости золь-фракции в процессе изотермического прогревания ПЭИ при 320°C в инертной атмосфере. Номера кривых соответствуют обозначениям ПЭИ в табл. 1.

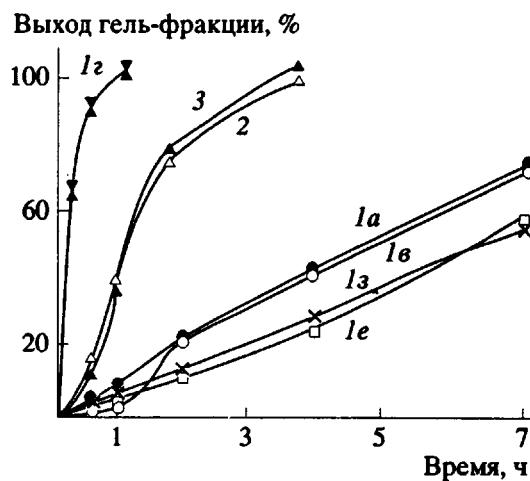


Рис. 3. Изменение доли гель-фракции в процессе изотермического нагревания ПЭИ при 320°C в инертной атмосфере. Номера кривых соответствуют обозначениям ПЭИ в табл. 1.

ветственны реакции, протекающие с участием кислорода. В инертной атмосфере, как это видно из сравнения образцов ПЭИ-1а и ПЭИ-1в, остатки амидного растворителя могут быть, по-видимому, источником свободных радикалов при нагревании, инициирующих процессы сшивания, и тем самым маскировать эффект кислорода. Как

видно из рис. 3, термическая стабильность при 320°C образцов ПЭИ-1в и ПЭИ-1д практически одинакова, т.е. в отсутствие примеси растворителя способ получения существенно не влияет на стабильность ПЭИ. Не влияет на процесс сшивания и замена реакционноспособных концевых групп на инертные (образцы ПЭИ-1ж и ПЭИ-1з). ПЭИ-2 и ПЭИ-3 сшиваются при 320°C быстрее, чем ПЭИ-1, что можно связать с более высокой молекулярной подвижностью этих полимеров.

Характер изменения η_{inh} золь-фракции образцов ПЭИ-1, полученных при соотношении мономеров, близком к стехиометрическому (ПЭИ-1а, ПЭИ-1в и ПЭИ-1д), в ходе нагревания при 320°C заключается в довольно быстрым увеличении η_{inh} до максимального значения с последующим спадом (рис. 2). В случае защищенных концевых групп (образцы ПЭИ-1б, ПЭИ-1ж и ПЭИ-1з или полимера, полученного с отклонением от стехиометрического соотношения мономеров (ПЭИ-1е)) экстремальная зависимость η_{inh} от времени прогревания при 320°C отсутствует и наблюдается вначале сохранение исходной η_{inh} с последующим медленным ее возрастанием (рис. 2).

В ходе нагревания при 320°C, как на воздухе, так и в инертной атмосфере, основная химическая структура ПЭИ не претерпевает каких-либо заметных изменений, поскольку ИК- и ПМР-спектры исходных образцов и растворимых фракций образцов, подвергнутых прогреванию, идентичны. Можно предполагать, что при переработке ПЭИ в области температур вблизи 320°C протекает несколько процессов: конденсация реакционноспособных групп, циклизация оставшихся непревращенными амидокислотных звеньев и их распад с разрывом цепи, другие реакции разрыва и сшивания макромолекул ПЭИ с участием примесей и продуктов их разложения, кислорода воздуха, которые обсуждаются более подробно ниже.

Рост η_{inh} золь-фракции в случае образцов ПЭИ, содержащих реакционноспособные концевые группы разной природы, обусловлен конденсацией этих групп, поскольку замена их инертными концевыми группами или наличие реакционноспособных концевых групп только одного типа вследствие нарушенного стехиометрического соотношения мономеров (образец ПЭИ-1е) замедляют быстрый рост η_{inh} в ходе прогревания. Экстремум η_{inh} золь-фракции в зависимости от времени прогревания можно объяснить исчерпанием реакционноспособных концевых групп и обеднением золь-фракции макромолекулами с более высокой ММ путем их сшивания и перехода в гель-фракцию. Нельзя также исключить возможности протекания деструкции макромолекул ПЭИ под действием нуклеофильных агентов (вода, амидные растворители и некоторые продукты их разложения, концевые аминогруппы), имеющихся или образующихся в расплаве ПЭИ.

В связи с этим можно отметить, что вблизи экстремума зависимости η_{inh} от времени прогревания содержание геля не выходит за пределы 25% (рис. 3), тогда как проявляется четкая тенденция к снижению η_{inh} золь-фракции. При замене реакционноспособных концевых групп инертными экстремальная зависимость η_{inh} становится слабо выраженной или вообще исчезает. Наблюдается только замедленный рост η_{inh} золь-фракции при быстром возрастании доли гель-фракции (рис. 2, образцы ПЭИ-1ж, ПЭИ-1з); этот рост можно связать с образованием разветвленных макромолекул.

На скорость образования гель-фракции в процессе прогревания при 320°C существенно влияют, как уже отмечено выше, остатки растворителя в полимере и присутствие кислорода воздуха, однако и в их отсутствие происходит, хотя и замедленное, сшивание ПЭИ в расплаве. Сшивание в расплавах наблюдалось и в случае других ПЭИ [5, 6]. В работе [9] установлено различие процессов сшивания в присутствии кислорода и в его отсутствие.

Механизм термического сшивания ПЭИ, по-видимому, свободнорадикальный; на это указывает, в частности, накопление парамагнитных центров в сшитых полимерах [6]. Можно предположить, что радикалы, образующиеся при термораспаде примесей и продуктов окисления кислородом воздуха, инициируют процесс сшивания; в отсутствие примесей и кислорода сшивание может быть инициировано распадом "слабых" и дефектных структур в самих ПЭИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Johnson R.O., Burlhis H.S. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1983. V. 70. P. 129.
- Takekoshi T. // Polym J. 1987. V. 19. № 1. P. 191.
- Коршак В.В., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Забельников Н.С., Матвелашили Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1795.
- Котон М.М., Болотникова Л.С., Светличный А.М., Давыдова И.Ф., Киселев Б.А., Кудрявцев В.В., Мнацаканов С.С., Панов Ю.Н., Перов Б.В., Френкель С.Я. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 11.
- Котон М.М., Френкель С.Я., Панов Ю.Н., Болотникова Л.С., Светличный В.М., Шибаев Л.А., Кулличихин С.Г., Крупнова Е.Е., Рейтова А.С., Ушакова И.Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2425.
- Выгодский Я.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
- Farong H., Xuegiu W., Shijin L. // Polym. Degrad. and Stab. 1987. V. 18. № 2. P. 247.
- Kuroda S., Mita I. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 6. P. 611.

Thermal Degradation of Polyetherimides as Influenced by the Synthetic and Testing Conditions

A. V. Antonov, A. A. Kuznetsov, V. I. Berendyaev, S. V. Lavrov,
R. M. Gitina, and B. V. Kotov

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The effect of various factors on thermal stability of thermoplastic polyetherimides on the basis of 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride was studied using TGA at high temperatures and in steady-state conditions at 320°C (the temperature at which these polymers are processed in the molten state). It was established that low thermal stability is characteristic of polyetherimide synthesized by nucleophilic polynitro substitution, and which contains unsubstituted terminal nitro groups. It was also shown that admixtures of solvents and atmospheric oxygen produce a significant effect on thermal stability of polyetherimides. Substitution of unreactive terminal groups for reactive ones improves thermal stability of the studied polymers and precludes an increase in their viscosity in melts. Cross-linking of polyetherimides in melts at 320°C in the presence of said factors was studied in detail. The strong effect of solvent admixtures and oxygen on the extent of cross-linking was demonstrated.