

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 1, с. 82–86

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ ПИРИМИДИНОВЫХ ЦИКЛОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИИМИДОВ

© 1998 г. Е. В. Белобородова, Ю. Н. Сазанов, А. В. Грибанов, Г. М. Михайлов,
М. Ф. Лебедева, Т. А. Маричева, Н. В. Боброва

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 14.01.97 г.

Принята в печать 14.04.97 г.

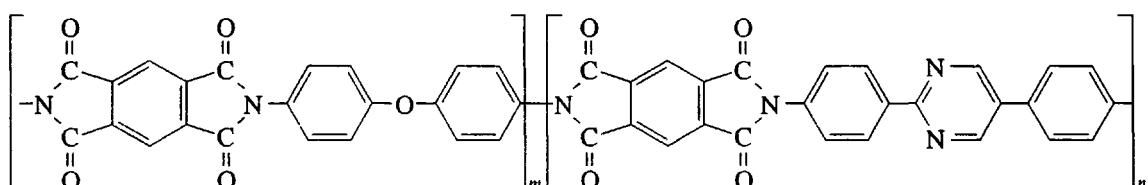
Исследованы механические, термические и спектральные характеристики полииimidных волокон, полученных из полипиромеллитимида с различным содержанием звеньев диаминодифенилового эфира и 2,5-диаминодифенилпиримидина. Показано, что введение в полииimid пиримидиновых циклов повышает прочность и гибкость волокна за счет улучшения его морфологии, улучшает термостойкость и создает условия для получения углеродных волокон с повышенным содержанием углеродной массы по сравнению с волокном Аримид.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано [1–3], что введение в основную цепь полииимида азотсодержащих фрагментов приводило к заметному повышению термостойкости полииimidных пленок.

В настоящей работе рассмотрено влияние пиримидиновых циклов на термические характеристики

полипиромеллитимидов (ППИ) в ориентированном состоянии. Испытанные образцы представляли собой волокна гомополимеров и сополимеров полииimidов на основе пиромеллитового диангидрида и двух диаминов: 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) и 2,5-бис-(аминофенил)пиримидина (ПРМ) общей формулы



где соотношение n и m (мол. %) меняли от 0 до 100.

Синтез исходных полимеров и формование волокон проводили согласно методике [4]. Для определения термических характеристик образцов и изменения структуры ППИ в ходе термохимических реакций, протекающих в интервале 20–1000°C в режимах динамического и изотермического нагревания, использовали методы ТГА, ДТА, ЯМР ^{13}C в твердом теле, рентгенофотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС) и элементного анализа. Подробности эксперимента описаны ранее [5–7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Волокна, сформованные из сополимеров ППИ по внешнему виду не отличаются от промышленных волокон типа Аримид. Механические испытания (рис. 1) показали, что характеристики

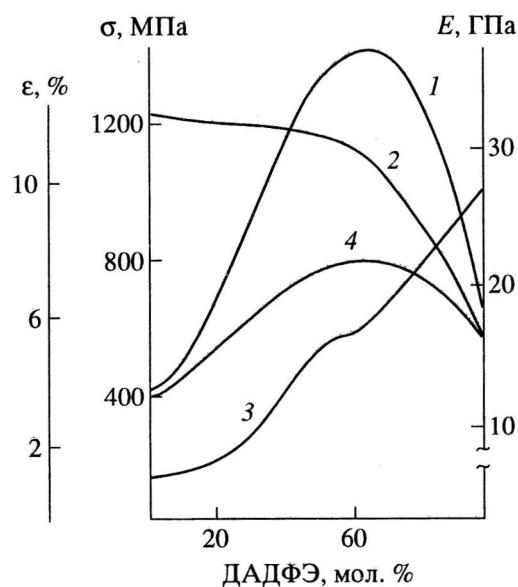


Рис. 1. Зависимости прочности при разрыве σ (1), начального модуля упругости E (2), удлинения ϵ (3) и прочности при разрыве ПИ-волокон, полученных из механических смесей гомополимера (фрагментарные составы смесей адекватны сополиимидным) (4) полиимидных сополимерных волокон на основе ДАДФЭ + ПРМ от содержания звеньев ДАДФЭ в полимерной цепи.

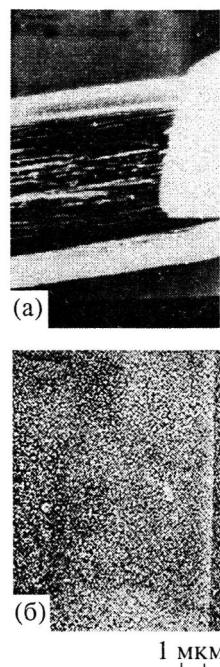


Рис. 2. Электронные микрофотографии волокна сополимера ПИ на основе ДАДФЭ + ПРМ. а – волокно с лущением на 1/3 диаметра вдоль оси (оболочка – внутреннее ядро); б – поверхность оболочки волокна в виде микросфер.

исследованных волокон как по прочности, так и по эластичности превосходят показатели гомополимеров ППИ, полученных в аналогичных условиях [4]. Было также установлено, что соотношение фрагментов ДАДФЭ и ПРМ в структуре сополимеров ППИ играет существенную роль в формировании волокон с максимальными показателями прочности и удлинения.

Рентгеновские и микроскопические исследования структуры волокон (рис. 2 и 3) показали, что звенья ПРМ, введенные в ППИ в количестве 30–40%, обеспечивают более чем двукратное повышение прочности с сохранением достаточной гибкости за счет оптимальной межмолекулярной упаковки, инициатором которой служат жесткие микроблоки пиромеллитимида и ПРМ. Межмолекулярная упаковка способствует также внутренней организации волокна по типу ядро-оболочка, что обеспечивает волокнам большую пластичность, однородность и высокие показатели прочности.

Анализ температурных характеристик волокон ППИ, по данным ТГА, показывает, что соотношение ДАДФЭ : ПРМ, как при механических испытаниях, заметно влияет на эти величины. Как видно из рис. 4а, температуры начала распада основной цепи ППИ, 50%-ной потери прочности волокна, начала процесса карбонизации и

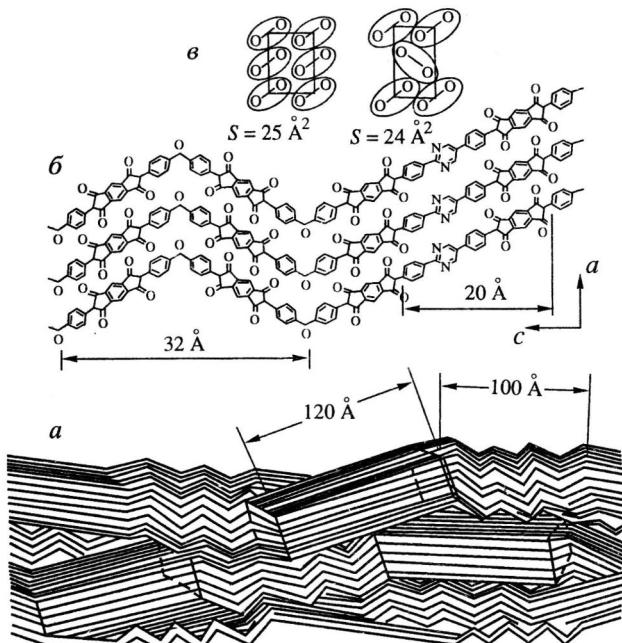


Рис. 3. Модель микроблоччной упаковки сополимера, полученная по данным рентгенографии. а – микроблоки, образованные полиимидными фрагментами на основе ПРМ (120 Å) и фрагментами из ДАДФЭ (100 Å); б – схема укладки фрагментов вдоль оси ориентации; в – укладка молекул в микроблок (поперечное сечение).

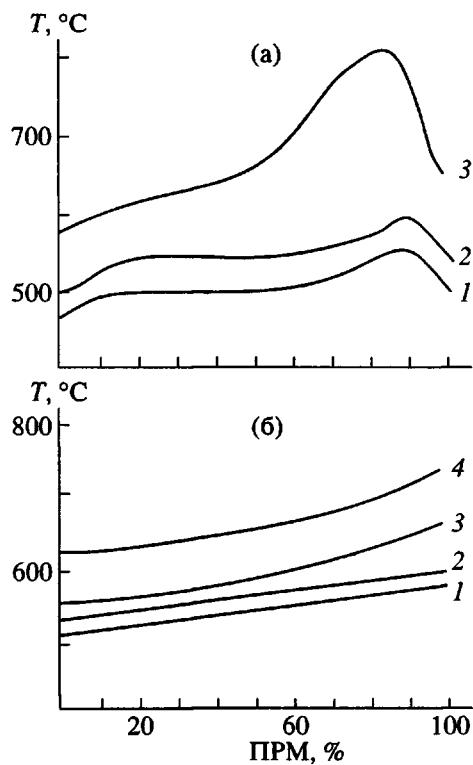


Рис. 4. Зависимость температурных характеристик термической (а) и термоокислительной деструкции (б) от содержания ПРМ в сополимере. Потеря массы 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 100% (4).

полного разрушения карбонизата, находятся в экстремальной зависимости от содержания звеньев ПРМ в сополимере ППИ.

Максимальные значения этих характеристик соответствуют содержанию в волокне 70–90% звеньев ПРМ, в то время как температурные характеристики деструкции в гелии волокна гомополимера ППИ со 100%-ным содержанием ПРМ лишь на 30–40°C превышают таковые для гомополимера на основе ДАДФЭ.

Что касается температурных характеристик термоокислительной деструкции гомо- и сополи-

меров, то их зависимость от соотношения звеньев ДАДФЭ: ПРМ показывает незначительное монотонное увеличение соответствующих температур по мере роста содержания ПРМ в цепи полимида. Это закономерно, так как при повышении концентрации циклических азотсодержащих фрагментов в элементарном звене полимера его термоокислительная стабильность возрастает (рис. 4б). В этих условиях влияние морфологических различий в структуре незаметны из-за глубокого разложения макромолекул сополиимида, при котором реакции термоокислительной деструкции с выделением летучих продуктов преобладают над реакциями термохимического структурирования. При термодеструкции в инертной атмосфере влияние морфологии сополиимида волокна более заметно и коррелирует с максимумом прочностных характеристик. Повышенная термостойкость микроблоков на основе ПРМ, по сравнению с гибкими имидными блоками ДАДФЭ, является основной для образования карбонизата сополиимида при его термообработке в вакууме. Величины потери массы при 600 и 700°C, а также наличие заметного карбонизованного остатка, сохраняющего форму исходного волокна при завершении ТГА при 1000°C, свидетельствует о принципиальной возможности получения угольных волокон на базе изученных сополиимидов.

Первичные опыты по вакуумной термообработке волокон сополимеров ППИ, содержащих фрагменты ПРМ, в динамическом и изотермическом режимах нагревания показали хороший выход карбонизированных волокон при температурах, ниже, чем температуры карбонизации волокна на основе ДАДФЭ, т.е. чистого волокна Аримид. В таблице сопоставлены величины потери массы в квазизотермическом режиме (нагревание с постоянной скоростью до 500, 600 и 800°C с последующей выдержкой в течение 1 ч при этих температурах) для трех образцов.

Как видно, наблюдается прямая зависимость между понижением температуры карбонизации, величиной коксового остатка и количеством структурного азота в составе ППИ. Эти наблюдения подтверждают высказанное ранее [5–9] предположение об особой роли азота в формировании карбонизированной структуры полигетероциклических соединений.

Для получения характеристик карбонизированных волокон ППИ, указанных выше, и определения изменений химической структуры в процессе карбонизации (влияние атомов азота на этот процесс) были использованы спектральные методы РФЭС и ЯМР ^{13}C в твердом теле. Из рис. 5 видно, что с увеличением температуры термообработки ППИ наблюдается формирование новых связей атомов азота в карбонизуемом образце. За счет

Потери массы исследованных волокон

Образец	Потери массы, %			Понижение содержания N после термообработки при 800°C, % от исходного
	500°C	600°C	800°C	
Гомополимер ППИ	31.7	40.0	50.4	65
Гомополимер ПРМ	4.7	7.7	35.1	43
Сополимер на основе ДАДФЭ и ПРМ (40 : 60)	4.1	19.2	36.3	15

разрушения имидного цикла (пик E_{N_1} , при 400, 8 эВ) образуются двойные связи $-C=N-$, отвечающие за образование как промежуточных продуктов линейной структуры, так и сопряженных структур, что является следствием возрастающей ароматизации полииimidного карбонизата. Эти связи в виде пиков при 399.3 и 398.6 характерны для спектров РФЭС карбонизованных ППИ при температурах выше 550°C. Однако соотношение площадей пиков постепенно меняется с повышением температуры термолиза в сторону увеличения доли ароматических связей атома азота. Кроме того, при 620–650°C наблюдается пик, соответствующий амидной связи в ароматическом цикле, образование которого является промежуточным этапом удаления кислорода из ППИ. На спектрах карбонизованного образца прогретого до 1000°C имеется лишь два пика азотных связей (E_{N_1} , 398.6 и 401.4 эВ), соответствующих атомам азота в ароматических структурах.

Спектры ЯРМ ^{13}C в твердом теле карбонизованных ППИ (рис. 6) также показывают, что при 550°C начинается деструкция ППИ (сигнал 137.0 м. д. становится шире и менее четким становится разделение сигналов 165.2 и 156.7 м. д., относящихся к карбонильному углероду имидного цикла и атому углерода бензольного кольца, связанного с эфирным кислородом диаминного фрагмента). С повышением температуры происходит дальнейшая перестройка структуры ППИ. Так, при 800°C полностью исчезают сигналы атомов углерода имидного цикла, но более ярко проявляются сигналы, связанные с ароматизацией всей структуры.

Спектры волокна из ППИ на основе ПРМ показывают, что в тех же условиях прогревания волокна полииimidная структура более термостабильна за счет наличия пирамидинового цикла. После прогревания волокна до 600°C можно наблюдать лишь первые признаки деструкции. По сравнению с волокном на основе ДАДФЭ почти не изменяется сигнал 164 м. д., соответствующий карбонильному углероду в имидном цикле. Кроме того, небольшая ширина сигнала 129 м. д. свидетельствует о том, что в этих условиях полимер на основе ПРМ сохраняет свою кристалличность. Прогревание волокна до 800°C приводит к полному разрушению имидного цикла. Однако на спектре еще заметны слабые сигналы 165.5, 154.6 и 137.0 м. д., указывающие на следы полииimidной структуры, превратившейся в высокоароматизированный карбонизованный остаток.

Таким образом, введение в структуру полипиromеллитимида пирамидинового цикла не только повышает термостойкость волокон на основе указанных полимеров, но и изменяет их морфологию, прочность и гибкость. Это создает благо-

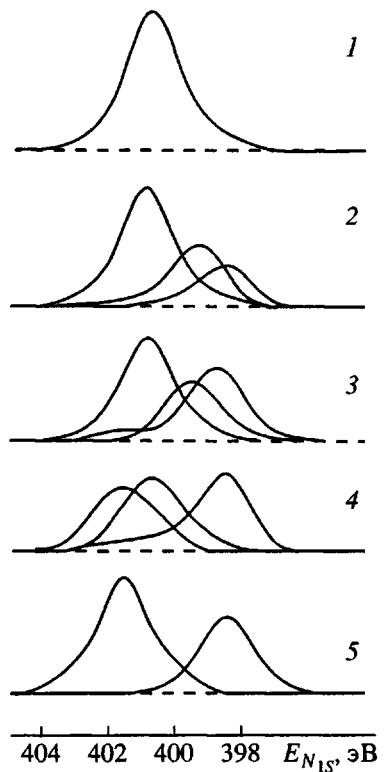


Рис. 5. Спектры РФЭС атома азота. Термообработка полииимида на основе ДАДФЭ при 400 (1), 550 (2), 620 (3), 770 (4) и 970°C (5).

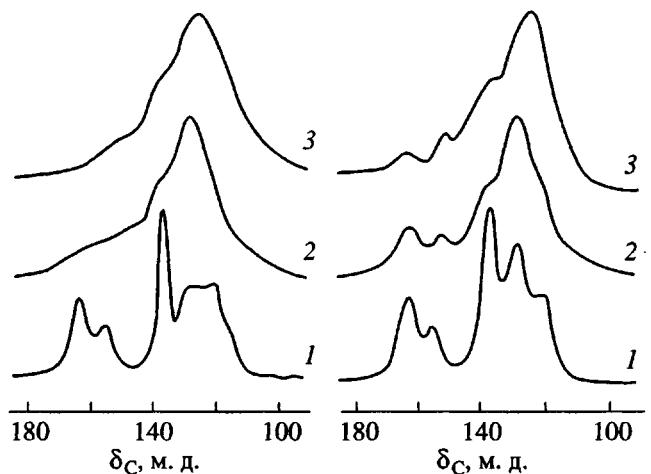


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C карбонизованных ППИ с твердым телом. а – волокно, полученное из гомополимера ППИ до (1) и после карбонизации до 600 (2) и 800°C (3); б – волокно сополимера, содержащее 40% фрагментов ПРМ до (1) и после карбонизации до 600 (2) и 800°C (3).

приятные условия для получения углеродных волокон с повышенным содержанием углеродной массы при меньших энергетических затратах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М.М., Киселева Т.М., Жукова Т.И., Николаева С.Н., Лайус Л.А., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1736.
2. Мамаев В.П., Боровик В.Н., Котон М.М., Киселева Т.М., Некрасова Е.М., Дергачева Е.Н., Николаева С.Н., Федорова Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 102.
3. Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Некрасова Е.М., Киселева Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 949.
4. Михайлов Г.М., Боброва Н.В., Лебедева М.Ф., Баклагина Ю.Г., Маричева Т.А., Суханова Т.Е. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 12. С. 2027.
5. Sazanov Yu.N., Stepanov N.G., Shibaev L.A., Antonova T.A., Gribanov A.V., Bertoti I., Toth A., Blazso M., Jakab E., Szekely T. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 8. S. 431.
6. Sazanov Yu.N., Szekely T., Gribanov A.V., Bertoti I., Antonova T.A., Toth A. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 9. S. 516.
7. Грибанов А.В., Широкова Н.А., Колпикова Е.Ф., Федорова Г.Н., Борисова Т.И., Кольцов А.И., Михайлова Н.В., Гладкова Л.Г., Секей Т., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2351.
8. Hu C.Z., Andrade J.D., Dryden P. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 1149.
9. Sazanov Yu.N., Antonova T.A., Stepanov N.G., Blazso M., Toth A., Szekely T. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. № 1. S. 119.

Effect of Pyrimidine Cycles on the Thermal Stability of Polyimides

**E. V. Beloborodova, Yu. N. Sazanov, A. V. Gribanov, G. M. Mikhailov,
M. F. Lebedeva, T. A. Maricheva, and N. V. Bobrova**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Mechanical, thermal, and spectral characteristics of polyimide fibers obtained from poly(pyromellitimide) with different content of diaminodiphenyl ether and 2,5-diaminodiphenylpyrimidine units are studied. It is shown that introduction of pyrimidine cycles into polyimide increases strength and flexibility of fibers by improving their morphology, enhances thermal stability, and creates conditions for the synthesis of carbon fibers with increased carbon content, as compared to Aramide fibers.