

Энергии активации U_m и потенциальный барьер $\Delta\Phi$ разрыва цепочки *

F	U_m	$\Delta\Phi$	$P(U > \Delta\Phi)$, %
0,9109	0,028	0,020	94
0,8470	0,074	0,058	97
0,7223	0,158	0,111	99
0,6272	0,213	0,177	87
0,5318	0,335	0,258	98

* U_m и $\Delta\Phi$ в единицах D .

рассматривали систему при $T=\text{const}$, в то время как в настоящей работе изучали систему при постоянной энергии. Влияние этого различия на полученные результаты требует отдельного рассмотрения.

Значения t_{ef} в уравнении (3) в пределах ошибок численного эксперимента не отличаются от предэкспоненциального множителя в работе [5].

Авторы выражают глубокую благодарность А. Н. Орлову за полезные замечания.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
3. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 4, 928, 1962.
4. Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 12, 3202, 1970.
5. G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids, 3, 121, 1957.
6. В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов, В кн. Термически активированные процессы в кристаллах, «Наука», 1973, стр. 3.
7. D. H. Tsai, R. Bullough, R. C. Perrin, J. Phys. C3, 2022, 1970.
8. И. В. Разумовская, М. Г. Зайцев, Физика твердого тела, 20, 248, 1978.
9. J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, Phys. Rev., 120, 1229, 1960.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Сазанов Ю. Н., Флоринский Ф. С., Федорова Г. Н.,
Котон М. М.

Повышение требований к термостабильности полииimidов (ПИ) с одновременным сохранением высоких показателей упругости и прочности привело к синтезу ПИ на основе «безшарнирных» диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот [1–3]. Полученные на основе этих ПИ пленки и волокна обладают комплексом ценных физико-механических свойств, в особенности по температурным зависимостям прочности, а на примере некоторых образцов показана зависимость этих свойств от химического строения полимера [4–8]. Представляет несомненный интерес рассмотрение термической и термоокислительной стабильности гомологических рядов жестких ПИ в зависимости от химического строения диаминной и диагидридной компоненты. С этой целью исследована термическая и термоокис-

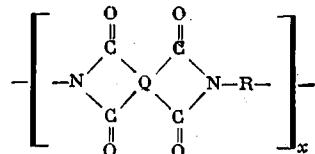
лительная деструкция ряда образцов пленок и волокон, приготовленных из ПИ, на основе диангидридов пиromеллитовой, дифенил- и дифенилоксид тетракарбоновых кислот и ряда диаминов (табл. 1 и 2) методом ТГА — ДТА, описанным в работах [8, 9].

Температурные и гравиметрические характеристики термоокислительной деструкции исследованных ПИ показывают высокую термостабильность образцов. Температура начала весовых потерь большинства ПИ $\sim 400^\circ$, а для ПИ на основе сложных циклических диаминов флуорена и фенокситиана достигает $420\text{--}430^\circ$. До температуры 500° полимеры теряют не более 10% веса, а образцы В, Д и Е $\sim 2\text{--}3\%$. Обращает на себя внимание интересная зависимость термостабильности ПИ от количества фениленовых звеньев в диамине. С увеличением числа фениленовых звеньев в цепи ПИ растет его термостабильность, что видно из сравнения величин T_{cr} , P_1 и P_2 для образцов А, Б и В. Очевидно, что закономерность связана с упрочнением макромолекулы за счет повышения сопряжения с увеличением количества фениленовых звеньев. Кроме того, как показано в работе [6], «жесткие» структуры ПИ типа I А имеют низкие значения молекулярной массы и, таким образом, относительное содержание концевых групп, ответственных за начало термоокислительной деструкции ПИ, понижается при переходе от А к Б и В или от I к II и III. Структура ПИ типа Г, Д и Е по существу подобна структуре полулестничных полимеров и от нее можно было ожидать высокой термостабильности. Действительно, для ПИ на основе диаминов фенокситиана и особенно флуорена наблюдаются высокие показатели по термоокислительной стабильности. Кроме того, как показано нами ранее в работе [5], полимеры IE, IIЕ и IIIЕ имеют значительно больший модуль упругости по сравнению с полипиromеллитимидом и сохраняют вплоть до 300° высокие значения прочности и эластичности. Высокая термостабильность и хорошие деформационно-прочностные характеристики полифлуоренимидов тесно связаны с кристалличностью этих ПИ и наличием межмолекулярных взаимодействий за счет циклических группировок. При повышении температуры происходит дополнительное структурирование ПИ за счет отрыва атомов водорода флуоренового цикла, что также способствует замедлению термодеструкции этих полимеров [8]. По сравнению с ПИ типа Д и Е термостабильность образцов IГ и IIIГ ниже, несмотря на то, что их структура также отвечает полулестничному типу как у полимеров Д и Е. Объяснения этого эффекта можно найти из сравнения термостабильности ряда ароматических соединений [10], где установлено, что в ряду бензол — дифенил — терфенил — нафталин — антрацен — фенантрен наименьшую термостабильность в аналогичных условиях показывают антрацен и его производные. Это связано с изменением электронной заселенности у двух центральных атомов углерода антрацена, приводящей при высокой температуре к образованию реакционноспособных бирадикальных структур.

Как показано ранее в работе [4], жесткость фрагментов полиимидной цепи не является препятствием для получения высокоориентированных полимерных систем, образующихся в результате комплексного воздействия температурно-силового поля. В табл. 2 приведены температурные характеристики ряда волокон, полученных на основе исследованных ПИ. При сравнении данных табл. 1 и 2 видно, что температуры начала термоокислительной деструкции волокон выше, чем у пленок и свидетельствуют о положительном влиянии одноосновной ориентации на термостабильность ПИ. Величины T_5 и T_{10} в ряде случаев близки для пленок и волокон одинаковой химической структуры; следовательно, при этих температурах основное влияние на деструкцию ПИ оказывает химическая структура полимера, а не его надмолекулярная организация, хотя не исключено, что постэффект ориентации может оказывать воздействие на термодеструкцию и при более высоких температурах. Например, величины T_{10} для IE и IIIЕ у пленок на 55° выше, чем для волокон.

Таблица 1

Температурные и гравиметрические характеристики термоокислительной деструкции пленок ПИ*



Q	R	Обозначение ПИ	T_0	T_5	T_{10}	T_{50}	T_{cp}	P_1	P_2
 (I)	$n\text{-C}_6\text{H}_4-$ $n\text{-C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_6\text{H}_4-$ $-n\text{-C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_6\text{H}_4-$	IА	340	430	450	550	470	12,5	15
		IБ	410	500	520	580	500	8	58
		IВ	370	530	540	620	513	2	38
		IГ	360	480	520	590	488	6	65
		IД	420	530	560	610	530	3	37
		IЕ	430	520	570	630	538	1	18
 (II)	$n\text{-C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_6\text{H}_4$ $-n\text{-C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_6\text{H}_4$	IIБ	360	490	510	570	483	7	65
		IIВ	400	560	600	660	555	2	12

* T_0 , T_5 , T_{10} , T_{50} — температуры начала, 5-, 10- и 50%-ных потерь веса, °С; $T_{cp} = (T_0 + T_5 + T_{10} + T_{50})/4$, °С; P_1 и P_2 — потери веса ПИ (%) в интервале температур 400–500° и 500–600° соответственно.

Таблица 1 (окончание)

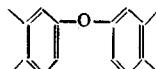
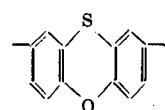
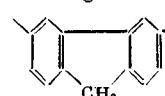
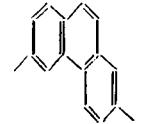
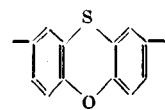
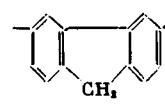
<i>Q</i>	<i>R</i>	Обозначение ПИ	<i>T</i> ₀	<i>T</i> ₅	<i>T</i> ₁₀	<i>T</i> ₅₀	<i>T</i> _{cp}	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂
		ПД	400	510	540	600	513	3	33
		ПЕ	430	530	560	630	538	2	36
	<i>n</i> -C ₆ H ₄	IIIA	410	500	550	620	520	3	39
	<i>n</i> -C ₆ H ₄ - <i>n</i> -C ₆ H ₄	IIIB	400	530	560	630	530	2	32
	<i>n</i> -C ₆ H ₄ - <i>n</i> -C ₆ H ₄ - <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	IIIC	360	540	590	660	535	2	10
		IIID	380	490	520	570	470	3	63
		IIIE	400	480	520	560	480	6	63
		IIIF	400	540	560	640	535	2	24

Таблица 2

Температурные и гравиметрические характеристики термической и термоокислительной деструкции волокон ПИ

Полимер	T_0		T_5		T_{10}		T_{50}		$T_{ср}$		P_1		P_2	
	воздух	гелий	воздух	гелий	воздух	гелий	воздух	гелий	воздух	гелий	воздух	гелий	воздух	гелий
I A	350	385	460	490	495	520	550	560	464	494	8	5	92	95
I B	435	405	510	490	520	515	550	560	504	492	5	9	95	91
I B	425	390	510	515	525	540	560	600	502	511	4	4	96	42
I E	450	445	515	495	525	505	520	540	505	541	10	18	90	82
II B	450	475	525	530	535	545	550	610	515	540	3	2	97	43
III A	395	400	450	460	470	470	500	540	454	468	33	12	67	63
III B	420	420	450	495	480	520	490	590	460	501	66	8	34	56
III E	430	440	490	490	505	510	520	565	486	501	10	10	90	65

При сравнении температурных характеристик волокон ПИ между собой в основном подтверждается зависимость этих величин от химического строения исходных ПИ, показанная на пленочных образцах.

Приведенные в табл. 2 данные по термодеструкции волокон ПИ в инертной атмосфере наглядно показывают влияние кислорода на деструкцию образцов ПИ. Так, для полимеров IA, IB и IV наблюдается обратная по сравнению с окислительной атмосферой зависимость величины T_0 от количества фениленовых групп, что дает основание считать концевые группы ПИ инициаторами термоокисления. Величины T_5 и T_{10} мало отличаются от таковых при деструкции на воздухе, зато температуры 50%-ной деструкции, величины $T_{ср}$ и P_2 еще раз подтверждают, что в инертной атмосфере происходит заметное замедление деструкционных процессов, связанных с выделением низкомолекулярных продуктов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 2034, 1972.
2. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A16, 1199, 1974.
3. Е. Н. Явич, М. И. Бессонов, Т. И. Жукова, М. М. Котон, Л. А. Лайус, Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии, 47, 237, 1975.
4. Л. Н. Коржавин, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1971.
5. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.
6. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A18, 707, 1976.
7. Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.
8. Т. Секей, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, Химич. волокна, 1977, № 1, 25.
9. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., A15, 1654, 1973.
10. I. I. Madison, R. M. Bolerts, Industr. and Engng Chem., 50, 237, 1958.