

в вырожденном разветвлении цепной реакции окисления промежуточных продуктов (перекисей и альдегидов). При высокотемпературном окислении роль последних уменьшается или нивелируется. Реакцией, лимитирующей скорость брутто-процесса окисления вещества, становится реакция зарождения активных центров. В результате эффективная энергия высокотемпературной стадии самовоспламенения углеводородных газов возрастает.

Интересно отметить, что изменение значений A у исследованных полимеров непредельных олигоэфиров наблюдается также, как и у этана, при достижении температуры 430° [5]. Исключение составляет полимер ТГМ-3, при пиролизе которого образуется значительное количество альдегида. Возможно, что это приводит к расширению температурного диапазона протекания цепных реакций окисления с участием подобных разветвляющих агентов.

Формальный кинетический подход не позволяет, как мы видим, определить кинетические параметры твердофазных и газофазных реакций, ответственных за самовоспламенение полимеров. Для этого необходима постановка специальных экспериментов с учетом анализа моделей газофазного воспламенения полимеров [6, 7] и прежде всего определение в соответствующих зонах реакции истинных температур, отвечающих моменту самовоспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Ушков В. А., Серков Б. Б., Шашкова В. Т., Андрианов Р. А., Кефели Т. Я., Берлин А. А. Пиролиз и горючесть сетчатых поликарбонатаакрилатов.— Пласт. массы, 1976, № 9, с. 49.
2. Asseyewa R. M., Uschkow W. A., Selenezkaya T. W., Serkow B. B., Andrianow R. A., Berlin A. A. Thermooxydativer Abbau und Brennbarkeit von Polymeren des Triäthylenglykoldimethakrylats.— Plaste und Kautschuk, 1977, № 7, p. 461.
3. Morimoto T., Mori T., Enomoto S. Ignition Properties of Polymers Evaluated from Ignition Temperature and Ignition Limited Oxygen Index.— J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 7, p. 1911.
4. Miller V. B., Martin J. R., Meiser C. H. The Autoignition of Polymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 3, p. 629.
5. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Наука, 1960, 340 с.
6. Либрович В. Б. О воспламенении твердых топлив.— Прикл. матем. и теорет. физика, 1968, № 2, с. 36.
7. Прайс Е., Брэдли Х., Деориги Г., Ибирицу М. Теория воспламенения твердых топлив.— Ракетная техника и космонавтика, 1966, т. 4, № 7, с. 3.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.IX.1980

УДК 541.64:543.422.27

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМАИДА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРА

Довбий Е. В., Калашник А. Т., Кожина Г. В.,
Шетчинин А. М., Френкель Г. Г., Папков С. П.,
Кудрявцев Г. И., Оприц З. Г.

Одной из стадий получения волокон из термостойких полимеров является термическая вытяжка с целью упрочнения волокон и придания им некоторых других свойств. Ее обычно проводят при температурах на $50-100^\circ$ выше температуры стекловования. Для термостойких гетероароматических полимеров эти температуры лежат в пределах $320-450^\circ$, где уже заметно протекание реакций термического распада, стимулируемых к тому

же механическим полем. Как правило, при высоких температурах основным процессом термического распада полимеров является гомолитический разрыв основной цепи или гомолитический отрыв боковых групп [1]. Образующиеся при этом свободные радикалы могут стабилизироваться как за счет сопряжения с системами фениленовых ядер и гетероциклов, составляющих макромолекулярную цепь, так и за счет жесткой полимерной матрицы. О том, что такие процессы имеют место при термовытяжках термостойких волокон, свидетельствует появление сигнала ЭПР. Возникающие парамагнитные центры (ПМЦ) могут оказывать затем большое активирующее влияние на химические реакции в волокне при его эксплуатации в области высоких температур [2]. Для изучения активных центров радикальной природы и выявления их роли в процессе деструкции большие возможности предоставляет метод ЭПР. В настоящей работе мы использовали этот метод для изучения ПМЦ, возникающих при термической вытяжке полиимидных волокон, и их влияния на термостойкость.

Объектом исследования служили волокна на основе полипиромеллитимида (полиимida ПМ), полученного термической имидизацией полииамидокислоты (ПАК), синтезированной из пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира, как описано в работе [3]. Термическую вытяжку полиимидного волокна проводили на воздухе. Спектры ЭПР регистрировали на приборе «Рубин» (частота модуляции 100 кГц). В качестве бокового эталона использовали монокристалл синтетического рубина, центральным эталоном служили калибровочные образцы ДФПГ и Mn^{2+} в твердом растворе MgO .

Термостабильность полимера характеризовали степенью сохранения исходной прочности волокон после прогревания на воздухе при 300° в течение 100 ч. Контроль за содержанием парамагнитных центров ПМЦ проводили на всех стадиях получения полиимидных волокон. В свежесформованном волокне ПАК сигналы ЭПР не регистрируются и появляются только при термической имидизации волокна. После завершения имидизации их содержание в волокне составляет $\sim 0,9 \cdot 10^{15}$ спин/г. Сигнал ЭПР – симметричный синглет с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, шириной 627 А/м. Ранее авторы работы [4] также обнаружили значительные количества ПМЦ при имидизации ПАК.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации ПМЦ от кратности вытяжки при различных температурах для свежеприготовленного волокна. Данные рисунка показывают, что содержание ПМЦ в полимере повышается с увеличением температуры и кратности вытяжки при одном и том же времени воздействия. Образующиеся ПМЦ могут быть двух типов. Первый тип ПМЦ определяется развивающейся при деструкции системой сопряжения [2]. Второй тип образуется непосредственно при гомолитическом разрыве связей и последующей стабилизации радикалов в полимерной матрице. При одновременном действии температуры и механического поля образование таких ПМЦ становится более вероятным, поскольку облегчается выход радикалов из клетки. В нашем случае, по-видимому, в основном образуются ПМЦ второго типа, поскольку для образования ПМЦ первого типа необходима глубокая деструкция. Концентрация ПМЦ второго типа при комнатной температуре может уменьшаться как в результате взаимодействия при трансляционной диффузии макрорадикалов, так и при взаимодействии с кислородом [5]. В вакууме влияние кислорода исключается, и рекомбинация будет проходить только при трансляционной диффузии. В гибкоцепных полимерах в вакууме такая рекомбинация наблюдается [6]. В жестко- и полужесткоцепных полимерах трансляционная диффузия незначительна, и, следовательно, для этих полимеров уменьшение концентрации ПМЦ во времени в вакууме также должно быть незначительным.

Было интересно проследить на образцах полиимida ПМ, как изменяется концентрация ПМЦ во времени в различных средах. При хранении образцов термовытянутых волокон полиимida в вакууме содержание ПМЦ во времени не изменяется. В процессе хранения на воздухе при комнатной температуре наблюдается значительное уменьшение содержания

ПМЦ. Эти данные представлены на рис. 2. Как видно, особенно интенсивное уменьшение концентрации ПМЦ наблюдается в первые 10 дней хранения волокна. За это время их концентрация уменьшается почти в 2 раза,

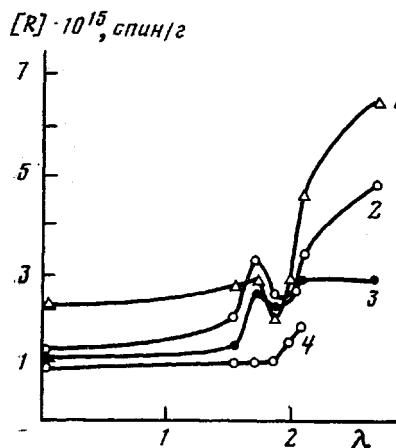


Рис. 1

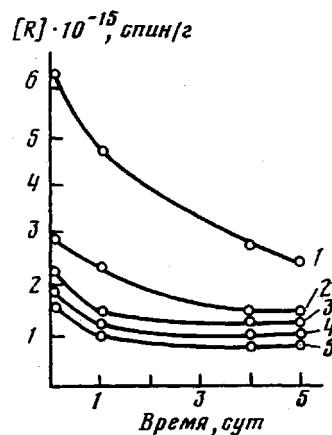


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации ПМЦ от кратности термической вытяжки полиимидных волокон λ . Температура вытяжки: 525 (1), 500 (2), 450 (3) и 400° (4)

Рис. 2. Изменение концентрации ПМЦ в полиимидных волокнах при хранении на воздухе при комнатной температуре. Температура вытяжки: 550 (1), 525 (2), 500 (3), 450 (4) и 400° (5)

по-видимому, в результате взаимодействия с кислородом воздуха. Это подтверждает предположение о том, что значительная часть ПМЦ в полиимиде ПМ образуется непосредственно при гомолитическом разрыве химических связей.

Как показывают экспериментальные данные, ПМЦ, образующиеся при термовытяжке волокон, оказывают существенное влияние на термостойкость волокон. На рис. 3 приведены данные по термостойкости свежеприготовленных образцов полиимida ПМ, термовытянутых в различных температурных режимах. Как видно из рисунка, чем выше температура термообработки и кратность вытяжки волокна, тем ниже его термостойкость. Среди других причин понижения термостойкости [7, 8] ПМЦ, вероятно, играют не последнюю роль.

В самом деле, наименьшая термостойкость наблюдается у образцов с температурой термовытяжки 550° и максимальной кратностью вытяжки. У этих образцов, как это видно из рис. 1, самая большая концентрация ПМЦ. Весьма ярким показателем зависимости термостойкости от концентрации ПМЦ является следующее обстоятельство. Как видно из рис. 1, зависимость концентрации ПМЦ от кратности вытяжкиносит немонотонный характер. В области вытяжек с кратностью 1,8–1,9 наблюдается всплеск концентрации ПМЦ, причины и механизм которого описаны в работе [9]. На эту область приходится минимальная термостойкость волокна (рис. 3). Уменьшение концентрации ПМЦ при кратности вытяжки ~2 приводит к росту термостойкости волокна (рис. 1 и 3).

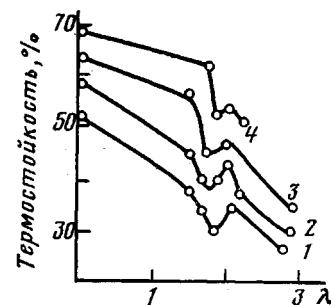


Рис. 3. Зависимость термостойкости полиимидных волокон от кратности термической вытяжки. Температура вытяжки: 550 (1), 525 (2), 450 (3) и 400° (4)

Таким образом, можно сказать, что накопленные при термоимидизации и термической вытяжке ПМЦ играют роль активных центров при окислении полимера, ускоряя процесс распада полимера в волокне при его эксплуатации в области высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2113.
2. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель В. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 239, 21.
3. Конкин А. А., Кудрявцев Г. И., Щетинин А. М., Дружинина Г. В., Мухин Б. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978, с. 16, 112.
4. Болдырев А. Г., Адрова Н. А., Бессонов М. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Рудаков А. П., Флоринский Ф. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 5, с. 1143.
5. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979, с. 59, 85.
6. Нейман М. Б., Федосеева Т. С., Кубарева Г. В., Бучаченко А. Л., Лебедев Я. С. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 9, с. 1339.
7. Кудрявцев Г. И., Шаблыгин М. В., Худошев И. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 868.
8. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. И., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 199.
9. Калашник А. Т., Панков С. П., Милькова Л. П., Бобровницкая Н. И., Довбий Е. В., Щетинин А. М., Френкель Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 412.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию:
5.IX.1980

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ СОЛЕВОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ

*Зимин Э. В., Курлянд В. Д., Лощилова В. Д.,
Панков А. Г., Ткаченко Г. Т.*

Для структурирования эластомеров, содержащих сложноэфирные группы, используются, как известно, системы, обеспечивающие формирование вулканизационных структур с ионными связями в результате гидролиза функциональных групп [1–7]. Поскольку вулканизацию эластомеров проводят в закрытых формах под давлением, образовавшийся спирт в ходе процесса вулканизации сложноэфирных каучуков остается в массе вулканизата [8].

Между тем ранее на примере солевых вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков было установлено, что спирты разрушают микрогетерогенную вулканизационную структуру с ионными связями [9, 10]. Можно было поэтому полагать, что образующийся при вулканизации эластомеров со сложноэфирными группами спирт будет частично разрушать вулканизационную структуру и оказывать влияние на уровень физико-механических свойств вулканизатов. Представляло интерес выделить легколетучие соединения из вулканизатов, полученных на основе эластомеров со сложноэфирными группами, исследовать состав этих соединений и изучить их влияние на структуру и свойства вышеуказанных резин.

Был исследован сополимер бутадиена (90 вес. ч.) и изопропоксикарбонилметилметакрилата (10 вес. ч.) – БЭФ-10И, а также тройной сополимер бутадиена (70 вес. ч.),