

ЛИТЕРАТУРА

1. Dyckman E. J., Montemarano J. A., Anderson D. M., Fischer E. C., Ressler R. R. Auszüge aus den Offenlegungsschriften, 1975, v. 33, № 2458064.
2. Imazaki H., Kitano V., Kitao T., Murakami S., Doi H. Пат. 381275 (Швеция).—Опубл. в РЖХим., 1977, 4T638.
3. Щеглов Г. В., Раев З. М., Ващков В. И., Миронов М. В., Ковалева М. И., Кочкин Д. А. В кн.: Тр. ЦНИИ дезинфекции. М.: 1969, вып. 20, с. 130.
4. Кочкин Д. А., Ботченко О. К., Кураков Г. А. В кн.: Строение веществ и физико-химический анализ. Калинин: 1973, с. 102.
5. Bender M. L., Neveu M. C. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 20, p. 5388.
6. Bruice T. C., Pandit V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 22, p. 5858.
7. Gaetjens E., Morawetz H. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 20, p. 5328.
8. Мусеев Ю. В., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1976, т. 45, № 3, с. 510.
9. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 561.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
23.XI.1980

УДК 541(14+64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОБЛУЧЕННОГО УФ-СВЕТОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, АДСОРБИРОВАННОГО В ВИДЕ УЛЬТРАТОНКОЙ ПЛЕНКИ

Поздняков О.Ф., Табаров С.Х., Регель В.Р.

В работах [1, 2] было показано, что исследование процесса термической деструкции полимеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, позволяет получать информацию о характере взаимодействия между макромолекулами и поверхностью адсорбента. Отличительные черты радикальных реакций деструкции полимеров в слое, близком к мономолекулярному, могут быть обусловлены катализитическим действием подложки, изменением условий диффузии продуктов реакции в ультратонких слоях макромолекул по сравнению с блоком, могут также отражать изменение макромолекулярной подвижности в адсорбированном состоянии. Данных о кинетике и механизме элементарных стадий термической деструкции в ультратонких пленках в литературе мало, между тем они представляют интерес как для развития представлений об особенностях термической деструкции в таких особых условиях, так и потому, что ультратонкие пленки могут моделировать граничные слои в соответствующих композиционных материалах с полимерной матрицей. Сведения о процессах, протекающих на границе раздела полимер — твердое тело, важны также для понимания природы сил адгезии полимеров.

В настоящей работе изучена кинетика деполимеризации макрорадикалов ПММА, адсорбированного на естественноокисленную никелевую ленту. Был использован ПММА, полученный методом анионной полимеризации, с $M=300\,000$. Для генерирования исходных макрорадикалов образец ПММА подвергали предварительному УФ-облучению при комнатной температуре. При облучении ПММА УФ-светом в вакууме образуются и могут длительно сохраняться при комнатной температуре только концевые радикалы типа $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCCH}_3)_2$. Другие типы радикалов не стабильны и превращаются в концевые радикалы [3, 4]. При повышении температуры выше комнатной процесс деполимеризации, приводящий в выбросу молекул мономера, протекает достаточно интенсивно.

Слои ПММА получали на ленте-адсорбенте (используемой одновременно в качестве нагревателя) путем нанесения определенного объема капель раствора ПММА в хлороформе (концентрация 10^{-3} вес.%) при помощи микрощипца. Нанесенная капля после растекания занимала площадь $\sim 10^{-4}\text{ m}^2$ рабочей поверхности ленты. Эту площадь учитывали при расчете усредненной, весовой, толщины полимерного слоя δ . После испарения растворителя образец помещали в вакуумную камеру время-

пролетного масс-спектрометра, где проводили его облучение и нагревание. Масс-спектрометр, использованный в работе, имел чувствительность к потоку мономера MMA $\sim 10^{12}$ молекул/с [1]. Предварительно пленку облучали полным спектром лампы ПРК-2 в вакууме $6 \cdot 10^{-5}$ Па.

При нагревании предварительно облученной пленки ПММА, начиная с 333 К, масс-спектрометр регистрирует образование мономера MMA. На рис. 1, а приведена типичная кривая зависимости скорости выхода MMA от времени при непрерывном повышении температуры. Участок А этой кривой

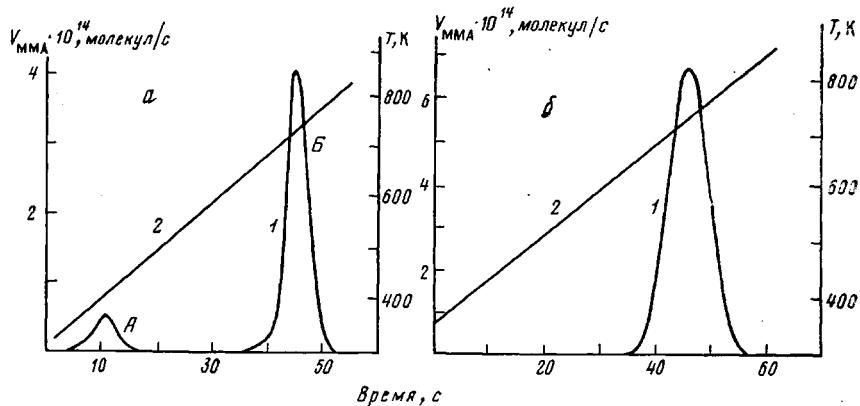


Рис. 1. Зависимость скорости образования мономера MMA (V_{MMA}) (1) и температуры (2) от времени в процессе термодеструкции: a – предварительно облученный ПММА, $\delta_{\text{изх}}=4$ нм; $t_{\text{обл}}=200$ с, $T_{\text{обл}}=298$ К; b – необлученная пленка ПММА, полученная из раствора ПММА в MMA, $\delta_{\text{изх}}=10$ нм

обусловлен процессом деполимеризации макрорадикалов, образовавшихся при облучении. Участок B соответствует термической деструкции макромолекул ПММА с обычными для тонких пленок параметрами [1]. Контрольные опыты по термодеструкции ультратонких пленок ПММА, полученных из раствора ПММА в MMA (концентрация 10^{-3} вес. %), проведенные без предварительного облучения, показывают, что свободный мономер не сохраняется в таких сверхтонких пленках, о чем свидетельствует отсутствие участка A на кинетической кривой зависимости скорости образования MMA от времени (рис. 1, б), что согласуется с результатами, полученными в работе [1].

Обрабатывая экспериментальные данные, подобные приведенным на рис. 1, а, с использованием математического аппарата метода «вспышки» [5], можно получить кинетические характеристики изучаемого процесса: энергию активации, предэкспоненциальный множитель, порядок реакции, а также определить количество образовавшегося в процессе деструкции мономера MMA и сравнить его с нанесенным количеством.

Ниже речь идет только об участке A , который непосредственно связан с условиями предварительного УФ-облучения образца. На рис. 2 приведены зависимости констант скорости выхода MMA от обратной температуры для двух образцов различной исходной толщины. Из рисунка видно, что температурная зависимость кинетики образования MMA в координатах $\ln k - 1/T$ изображается ломаной и характеризуется двумя стадиями с соответствующими энергиями активации E_1 и E_2 , а также температурой T_a излома графика.

Путем испытаний ~ 100 образцов и усреднения полученных данных были определены зависимости величин энергии E_1 и E_2 , а также T_a от средневесовой толщины слоя ПММА δ . Рис. 3 показывает, что E_2 имеет тенденцию к понижению при изменении δ и составляет $21-34$ кДж/моль. Величина же E_1 существенно зависит от толщины наносимых пленок. Так, для $\delta < 10$ нм $E_1=75 \pm 8$ кДж/моль, для $\delta > 100$ нм $E_1=101 \pm 8$ кДж/моль.

Наблюдаемый в опыте разброс в значениях E может быть частично связан с разбросом в фактической толщине слоя ПММА на подложке.

Аналогичный ступенчатый характер, что и для $E_i=f(\delta)$, обнаруживает зависимость T_a от δ . Для $\delta < 10$ нм T_a составляет 393 ± 5 К. Для толстых слоев ($\delta > 100$ нм) $T_a = 373 \pm 5$ К, т. е. соответствует температуре стеклования T_c блочного ПММА.

В литературе опубликованы экспериментальные значения энергий активации E_ϕ фотоинициированной термодеструкции ПММА. Так, в работе [6] определена E_ϕ термодеструкции для ПММА в области температур

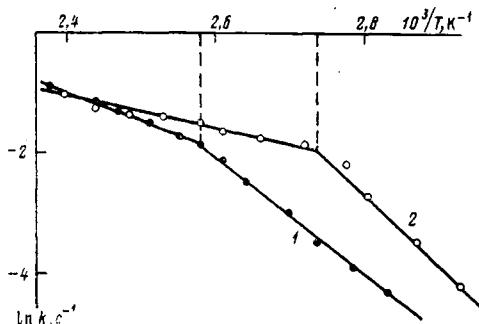


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость констант скорости образования мономера ММА от обратной температуры для двух предварительно облученных образцов ПММА с $\delta_1 = 10$ нм (1) и $\delta_2 = 200$ нм (2); $t_{\text{обл}} = 10$ с; $T_{\text{обл}} = 298$ К

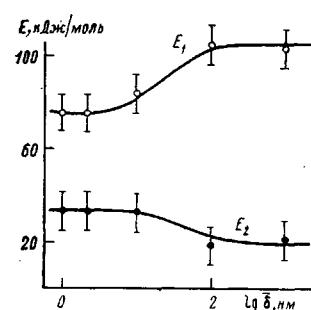


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергий активации термодеструкции предварительно облученных образцов ПММА от исходной толщины пленок δ

выше T_c (433–473 К), а в работе [7] ниже T_c (323–363 К). Они соответственно равны 34 и 101 кДж/моль. Эти результаты были получены на более толстых по сравнению с нашими образцами пленках ПММА.

Сравнение приведенных в работах [6, 7] величин энергии активации фотоинициированной термодеструкции ПММА с результатами, полученными в настоящей работе, показывает, что кинетика деструкции макrorадикалов ПММА зависит не только от фазового состояния полимера (выше или ниже температуры стеклования), но и от толщины пленки полимера.

Известно, что процесс фотоинициированной термодеструкции является сложным многостадийным процессом. Энергия активации – это валовая величина как в области, где $T > T_c$, так и $T < T_c$ [6, 7]. Учитывая это, можно следующим образом интерпретировать полученную зависимость кинетики деструкции от толщины пленки.

При $T < T_c$ в условиях ультратонких пленок ($\delta < 10$ нм) процесс деполимеризации не маскируется другими процессами (например, рекомбинацией макrorадикалов, диффузионными процессами и т. д.). Это подтверждается совпадением E_i с энергией деполимеризации ($E_d = 74,3$ кДж/моль [8]), а также стандартным значением полученного в эксперименте предэкспонента, т. е. $A = 10^{12 \pm 1} \text{ с}^{-1}$. Это означает, что в данном случае процесс лимитируется мономолекулярной реакцией отрыва молекул MMA от концевого макrorадикала.

При $T > T_c$ размораживается сегментальная подвижность и становится значительной вероятность квадратичного обрыва цепи реакции. В этом случае

$$E_2 \approx E_d - \frac{1}{2} E_0 \approx 75 - \frac{84}{2} = 34 \text{ кДж/моль},$$

где E_0 – энергия активации обрыва цепи, принятая за 84 кДж/моль [6].

Размораживание сегментальной подвижности, как видно из полученных результатов, для тонких и толстых слоев ПММА происходит при разных температурах. Это свидетельствует об уменьшении макромолекулярной подвижности в адсорбированном состоянии и о существенном влиянии адсорбционного взаимодействия макромолекул полимера и поверхности адсорбента на кинетику деполимеризации и температуру фазового перехода в ультратонких слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Редков Б. П., Шалимов В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2494.
2. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Амелин А. В., Редков Б. П., Шалимов В. В., Табаров С. Х., Пулатов А. А. Физика и химия обработки материалов, 1979, № 5, с. 129.
3. Fischer H. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 5, p. 529.
4. Butiagin P. Yu. Pure and Appl. Chem., 1972, 30, № 1-2, p. 57.
5. Ageev V. N., Ionov N. I. In: Progress in Surface Science. Oxford — New York — Toronto — Sydneу: Pergamon press, 1975, v. 5, p. 1.
6. Граси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 46.
7. Ясина Л. Л., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1294.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 119, с. 211.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1980

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕР ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Микитаев А. К., Коршак В. В., Шелгаев В. Н.,
Оранова Т. И., Нестеров В. М.

Термическая циклизация полиамидокислот (ПАК) является основным способом получения ароматических полиимидов (ПИ) [1, 2]. Известно, что циклизация ПАК значительно ускоряется третичными аминами [1]. Положительное влияние третичных аминов на скорость циклизации ПАК отмечалось также в других работах, где исследования проводили в растворах [3] и на пленках [4]. Ускорение термической циклизации ПАК в растворах наблюдается и в присутствии фосфорной и соляной кислот [5].

В настоящее время термическую циклизацию ПАК в основном осуществляют путем постепенного нагревания ее пленок до 573—623 К с определенной выдержкой при каждой температуре. Иногда это значительно осложняет или делает невозможным применение ПИ в ряде отраслей промышленности. Поэтому поиск путей понижения температурных пределов и времени циклизации пленок ПАК имеет не только научный, но и практический интерес.

Мы исследовали влияние различных добавок на температурные пределы термической циклизации ПАК в виде пленок, при этом особое внимание обращали на термостойкость образующихся ПИ.