ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 8

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДОВ НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Микитаев А. К., Берикетов А. С., Коршак В. В., Таова А. Ж.

Проведена оценка термостойкости ряда полиимидов в зависимости от состава модельного сополимера полиимид – дефект. Показано, что разнозвенность приводит к понижению термостойкости. В целом прослеженные закономерности изменения термостойкости и теплостойкости в условиях различных химических модификаций свидетельствуют о том, что одни и те же дефекты (мостиковые группы) в зависимости от их природы и геометрии могут оказывать противоположное влияние на термические характеристики. Это обстоятельство необходимо учитывать при прогнозировании свойств полиимидов.

Развитие промышленного производства полимерных материалов, обладающих высокой термостойкостью (главным образом полиимидов), привело к исследованию главных факторов, регулирующих пределы термостойкости полимеров. Как известно, термостойкость полимеров зависит в основном от двух факторов, структуры элементарного звена полимера и наличия дефектов в структуре макромолекул. Влияние первого фактора в достаточной степени хорошо изучено на модельных соединениях как в теоретическом, так и в экспериментальном плане [1–4]. Менее исследовано влияние дефектов химической структуры макромолекул: гетероатомов, двойных связей в цепи, кислородсодержащих группировок, нарушения регулярного строения цепи, разветвления, разнозвенности и других аномальных «слабых» связей, относящихся к группе локализованных дефектов.

Присутствие в твердом полимере локализованных дефектов может способствовать появлению особенностей в фононном спектре – возникновению локальных и резонансных колебаний, амплитуда которых отлична от нуля лишь в некоторой окрестности вблизи точечного дефекта. Это обстоятельство приводит к значительному изменению энергетических параметров разрыва связей и, возможно, определяющим фактором в распаде полимерной цепи. Из разных видов «слабых» связей в настоящей работе рассмотрены только разнозвенность и точечные дефекты (мостиковые группы между ароматическими кольцами) в диаминной компоненте.

Согласно работе [5], строение реального разнозвенного полиимида можно представить в виде сополимера

$$-[-(\mathrm{M})_n-(\mathrm{A})_m-]-_x,$$

где А – амидокислотное звено, М – имидное звено, n и m – мольные доли. Таким образом, линейная цепочка атомов, содержащая аномальные фрагменты (амидокислотные звенья), является в нашей задаче моделью полимерной цепи с одним из возможных дефектов в ее химической структуре.

Предположим, что распределение аномальных звеньев носит статистический характер, т. е. модельная цепь макромолекулы представляет собой статистический сополимер (полиимид – дефект).

Для анализа зависимости температуры деструкции $T_д$ модельного сополимера от состава воспользуемся расчетной схемой, предложенной в работе [6]

$$T_д = \sum_{i=1}^{n} \Delta V_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} K_i^r \Delta V_i, \qquad (1)$$

где ΔV_i — инкремент ван-дер-ваальсового объема каждого из атомов, входящего в повторяющееся звено полимера; K_i^T — параметр для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия, связанный с энергией химических связей, распадающихся в процессе деструкции.

В случае сополимеров соотношение (1) приобретает вид

$$T_д = \frac{n_1\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1 + (1-n_1)\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{n_1\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i\right)_1 + (1-n_1)\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i\right)}, \qquad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к амидокислотным и амидным звеньям. Чтобы выразить температуру начала деструкции сополимера через температуры начала деструкции соответствующих гомополимеров, т. е. $T_{д_1}$ и $T_{д_2}$, воспользуемся соотношением

$$(K_i^T \Delta V_i)_1 = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_1 \Big/ T_{д_1} \text{ и } (K_i^T \Delta V_i)_2 = \left(\sum_i \Delta V_i\right)_2 \Big/ T_{д_2}$$

В этом случае уравнение (2) можно записать в виде

$$T_д = \frac{n_1\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1 + (1-n_1)\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{n_1 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1}{T_{д_1}} + (1-n_1)\frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{T_{д_2}}} \qquad (3)$$

Величина ван-дер-ваальсового объема вычислена по методике работы [7]. Значения параметров $\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i\right)_1$ и $\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i\right)_2$ определены по инкрементам, предложенным в работе [6]. Все данные, необходимые для расчета $T_д$, а также химическое строение полиамидокислот и соответствующих им полиимидов представлены в таблице. Вычисленные по этим данным с использованием формул (2) и (3) температуры начала деструкции модельных сополимеров, составленных из гомополимеров 1 и 1′, 2 и 2′, 3 и 3′ (таблица), приобретают значения, отложенные на рис. 1.

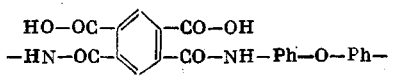
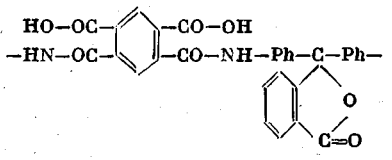
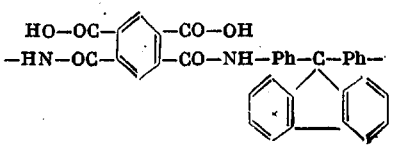
Предельные значения $T_д$ для полиимидов, как видно из рис. 1, равны соответственно 721, 715, 737 К. Отклонение полученных нами результатов от экспериментально найденных значений $T_д$, приведенных в работе [6], не превышает 5%.

Температуру начала деструкции ПАК следует рассматривать как условную величину, поскольку в реальных условиях невозможно исключить процесс циклизации.

Расчетные значения, полученные нами, сравнимы с экспериментальными данными, определенными в условиях динамического нагревания полимера в инертной среде со скоростью 5 град/мин.

Следует отметить, что этот расчет проведен при условии аддитивного вклада каждого звена разнозвенного полимера в $T_д$, т. е. в предположении, что появление разнозвенности не приводит к дополнительному усилению или ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Интересно, что даже в этом случае зависимость $T_д$ от состава не имеет вид прямой, соединяющей температуры деструкции двух гомополимеров, а является кривой, расположенной ниже линейной зависимости. Эта особенность была отмечена в работе [8] для других сополимеров.

Химическое строение и значения параметров $\sum_{i=1}^{n} K_i^T \Delta V_i$ и $\sum_{i=1}^{n} \Delta V_i$ полимеров

Полимер, №	Строение повторяющегося звена полимера	Уравнения для расчета	$\sum_{i=1}^{n} K_i^T \Delta V_i \cdot 10^1$, (нм)^3·град	$\sum_{i=1}^{n} \Delta V_i \cdot 10^3$, (нм)^3
1		$K_C \cdot 204{,}3 + K_C^d \cdot 31{,}4 + K_{OH} \cdot 20{,}6 + K_{NHCO} \cdot 56{,}5 + K_O^d \cdot 11{,}7 + K_O \cdot 2{,}1 + K_H \cdot 20$	555,3	346,6
2		$K_C \cdot 272{,}76 + K_C^d \cdot 47{,}1 + K_{OH} \cdot 20{,}6 + K_{NHCO} \cdot 56{,}5 + K_H \cdot 20{,}96 + K_O^d \cdot 2{,}8$	697,0	445,91
3		$K_C \cdot 337 + K_C^d \cdot 31{,}4 + K_{OH} \cdot 20{,}6 + K_{NHCO} \cdot 56{,}5 + K_H \cdot 36 + K_O^d \cdot 11{,}7$	744,61	493,2
1′	Полиимид из полиамидокислоты № 1	$K_C \cdot 204{,}3 + K_C^d \cdot 56{,}4 + K_O \cdot 2{,}1 + K_O^d \cdot 23{,}4 + K_H \cdot 20 + K_{N_Ц} \cdot 1{,}8$	427,0	308,0
2′	Полиимид из полиамидокислоты № 2	$K_C \cdot 272{,}6 + K_C^d \cdot 72{,}1 + K_H \cdot 28 + K_O^d \cdot 32{,}65 + K_{N_Ц} \cdot 1{,}8$	569,4	407,7
3′	Полиимид из полиамидокислоты № 3	$K_C \cdot 337{,}0 + K_C^d \cdot 56{,}4 + K_H \cdot 36 + K_O^d \cdot 23{,}4 + K_{N_Ц} \cdot 1{,}8$	616,4	454,6

Для полиимидов такой характер зависимости $T_д$ от дефекта справедлив. По данным работы [9], приблизительно по такой же зависимости меняется температура стеклования и размягчения полиимидов самого различного строения. Очевидно, характер влияния дефекта на термические характеристики других классов полимеров, образующихся путем внутримолекулярной циклизации, будет аналогичным. Например, экспериментальные результаты, приведенные в работе [10], по изменению температу-

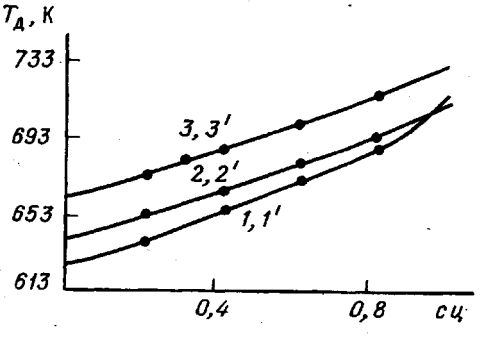


Рис. 1. Зависимость $T_д$ от состава модельного сополимера (цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице). сц – степень циклизации

ры стеклования полигидразидов в зависимости от содержания дефектных звеньев носят такой же характер.

Известно, что термостабильность низкомолекулярных соединений, моделирующих основные фрагменты цепей полиимидов [3], достигает на воздухе при кратковременном нагревании 773 К, а в токе инертной среды превышает 873 К. Однако, как показывают наши расчеты и работы ряда

Рис. 2. Схематическая модель полиимидной цепи с дефектом в диаминной компоненте. *1* – фенильные ядра, *2* – имидные циклы, *3* – мостиковые группы

авторов [2, 4, 11–16], реализация этой возможности для полиимидов затруднительна. Это видно на примере полиимида 1′ (таблица), $T_д$ которого на воздухе равна в среднем 653 К [2], а в инертной среде, по расчетным данным, 721 К, что значительно ниже соответствующих температур $T_д$ низкомолекулярных аналогов. Очевидно, это объясняется главным образом влиянием точечных дефектов, находящихся между ароматическими циклами (рис. 2).

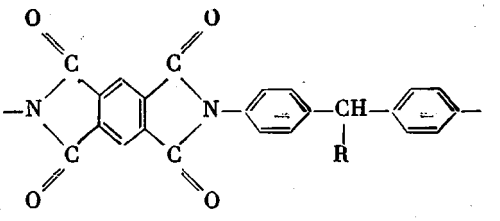
Решение проблемы повышения термостойкости осложняется еще и тем, что одни и те же дефекты (в данном случае структурные единицы, являющиеся соединительными) могут влиять на термические характеристики различным образом: повышая термостойкость, вызывают понижение теплостойкости и, наоборот, при повышении теплостойкости приводят к понижению термостойкости.

Эти закономерности хорошо прослеживаются для полиимидов, приведенных в таблице. Видно, что при изменении природы и геометрии мостиковых групп в диаминной компоненте соотношение между теплостойкостью и термостойкостью изменяется. Для полиимидов 1′–3′ значения температур стеклования (размягчения) $T_р$, приведенных в работах [17, 18], соответственно равны 643, 788, 723 К. Сравнивая с расчетными величинами $T_д$, видим, что для полиимидов 1′ и 3′ $T_д > T_р$, а для полиимида 2′ – $T_р > T_д$.

Очевидно, распространенный способ повышения теплостойкости введением полярных группировок приводит к менее устойчивым к тепловому удару структурам (полиимид 2′). Последнее обусловлено тем, что устойчивость химических связей значительно зависит от диполь-дипольных и водородных связей, образующихся в твердом состоянии.

Исходя из этого, а также на основе анализа литературных данных [2, 4, 11–16] можно сделать вывод о том, что полиимиды, имеющие симметричные структуры, обладают высокой термостойкостью и, наоборот, асимметричные звенья менее устойчивы к тепловому удару.

Ниже представлено химическое строение полиимидов с различными мостиковыми группами между ароматическими кольцами в диаминной компоненте и температуры начала интенсивной термической деструкции этих полимеров



Обозначение полимера	I	II	III	IV
R	H	C_6H_5	n-ClC_6H_4	n-C_3H_7
$T_д$, К[1]	703	688	678	658

Экспериментальные данные по $T_д$ заимствованы из работы [16]. Видно, что полимер I, обладающий симметрией в звене диамина, имеет $T_д$= =723 К, тогда как другие полиимиды, имеющие асимметричные звенья, являются менее стойкими.

Это, по-видимому, связано с тем, что симметричные структуры обеспечивают более равномерное распределение тепловой энергии по всей макромолекуле и энергия колебательного движения отдельных групп при этом возрастает сравнительно мало. В асимметричных звеньях флуктуация тепловой энергии, локализуясь на дефектных структурах, приводит к значительному изменению энергетических параметров разрыва связей, вследствие чего деструкция полимера начинается при меньших значениях тепловой энергии.

В заключение отметим, что рассмотренная в настоящей работе упрощенная модель полимера, естественно, не отражает всех особенностей реальной полимерной системы и, следовательно, полученные результаты нельзя рассматривать как предельные значения $T_д$ полиимидов. Очевидно, переход от упрощенной модели к реальным полиимидам не может не влиять на кинетику и механизм деструкции, но основные закономерности, полученные с ее помощью, должны сохраняться.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коршак В. В., Хомутов В. А., Дорошенко Ю. Е.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 523.
2. *Котон М. М., Бессонов М. И., Сазанов Ю. Н.* Пласт. массы, 1981, № 5, с. 22.
3. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979, с. 403.
4. *Татевский В. М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977, с. 511.
5. *Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 16, с. 1179.
6. *Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2013.
7. *Китайгородский А. И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 559.

[1] Термогравиметрические данные получены в условиях динамического нагревания со скоростью 9 град/мин на воздухе.

8. *Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Кавтезов А. И., Бычко К. А., Антипов Б. А., Шаугумбекова Ж. С.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2051.
9. *Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
10. *Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П., Еремина Г. В., Крылова В. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1714.
11. *Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайс Л. А., Рудаков А. П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1968.
12. *Рудаков А. И., Бессонов М. И., Туйгнев Ш., Котон М. М., Флоринский Ф. С., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 641.
13. *Котон М. М.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2496.
14. *Kabilov Z. A., Muilov T. M., Shibaev L. A., Sazanov Yu. N., Korzhavin L. N., Prokopchuk L. R.* Thermochim. Acta, 1973, v. 28, № 2, p. 333.
15. *Грибкова П. Н., Родэ В. В., Коршак В. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 3, с. 568.
16. *Chatge N. D., Khune C. D.* J. Polymer, 1980, v. 21, № 9, p. 1052.
17. *Перепечко И. И., Проказов А. В.* Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 445.
18. *Аскадский А. А.* Успехи химии, 1977, т. 46, вып. 6, с. 1122.

Институт высокомолекулярных соединений при Кабардино-Балкарском государственном университете

Поступила в редакцию 17.III.1982

INFLUENCE OF DEFECTS OF CHEMICAL STRUCTURE OF POLYIMIDES ON THEIR THERMAL RESISTANCE

Mikitaev A. K., Beriketov A. S., Korshak V. V., Taova A. Zh.

Summary

The thermal resistance of the range of polyimides has been evaluated as a function of the composition of the model copolymer: polyimide + defect. The repeat-unit heterogeneity is shown to decrease the thermal resistance. The same defects (bridge groups) depending on their nature and geometry are shown to have the contrary effect on thermal characteristics. This fact should be taken into account for prediction of properties of polyimides.