

УДК 541.64:536.4

**О ПРИРОДЕ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ**

*Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Бессонов М. И.,
Котон М. М.*

Полиимиды, не имеющие шарнирных гетероатомов в цепи, при высоких температурах более длительно сохраняют свои механические свойства, чем гибкоцепные. На основе анализа кинетических данных по тепловому старению полиимидов на воздухе при сопоставлении полиимидов различного химического строения делается заключение, что явление повышенной термостабильности жесткоцепных полиимидов определяется как наличием в них более сильного сопряжения, так и эффектом клетки.

Данные термогравиметрии [1–3], а также результаты исследований механических свойств [4, 5] свидетельствуют о том, что ароматические полиимиды (ПИ) с жесткой целью обладают повышенной термостабильностью по сравнению с ПИ, имеющими в цепи гибкие шарнирные связи, например простые эфирные. В работе [6] это явление связывается с наличием в указанных полимерах эффективной системы сопряжения. При возникновении на какой-либо из связей избыточной энергии обобществленная система π-электронов способствует быстрому распределению ее по другим связям, предохраняя их от разрушения.

Однако некоторые экспериментальные факты, наблюдающиеся при тепловом старении ПИ не удается последовательно объяснить, опираясь на эту точку зрения. Поэтому, как уже указывалось ранее в работе [6], нельзя не учитывать, что помимо сопряжения на термическую стабильность ПИ влияют и некоторые другие факторы. В их числе может оказаться и физическое состояние, в котором находится полимер во время испытания. Такая возможность анализируется в настоящей работе.

Объектами исследования служили ПИ разного химического строения, представленные в таблице. Пленки, приготовленные из растворов соответствующих полиамидо-кислот, подвергали тепловому старению в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 275 до 475°, в некоторых случаях – до 500°. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре.

Исследованные ПИ весьма существенно отличались по своим термомеханическим свойствам. На рис. 1 представлены их термомеханические кривые. Они сняты в ступенчатом режиме [7], чтобы избежать изменения структуры полимеров при испытании. У ДФО и ДФ-ДФЭ наблюдается типичный переход в высокоэластическое состояние, а у других ПИ – слабое увеличение податливости в области температур 400–600°.

Изменение предела прочности многих полимеров, в том числе и ПИ, в условиях изотермического теплового старения на воздухе удовлетворительно описывается выражением

$$\ln \sigma_p = \ln \sigma_{p0} - kt,$$

где σ_{p0} и σ_p – начальное и текущее значения предела прочности, t – продолжительность старения при температуре T , k – постоянная, играющая роль константы скорости изменения прочности.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по тепловому старению полиимидов разного химического строения в координатах уравнения Аррениуса. Видно, что явное преимущество ПИ, имеющих непрерыв-

Химическое строение и некоторые характеристики исследованных ПИ

ПИ	Строение повторяющегося звена	Область температур теплового старения	U_0 ($\alpha=0,9$) кДж/моль	$\ln A_0$ [с ⁻¹]	T_p°	Исходные прочностные характеристики		Модуль упругости, МПа	Время снижения σ_p (по сравнению с σ_{p0}) вдвое при 475°, мин
						σ_{p0} , МПа	ε_{p0} , %		
ДФ-ДФЭ		$>T_p =$ $<T_p =$	184±7 142±15	21,8 13,6	325	170	100	3500	20
ДФО		$>T_p =$	164±6	18,6	270	170	85	3000	15
ПМ		$>T_p =$ $<T_p =$	171±14 150±7	19,6 16,1	370	170	60	3500	30
ДФО-Б		$<T_p =$	153±5	16,4	выше 500	300	100	7000	35
ДФ-Б		$<T_p =$	141±5	13,9	выше 500	300	30	9000	60
ДФ-пФ		$<T_p =$	146±26	14,7	выше 500	320	18	9000	85

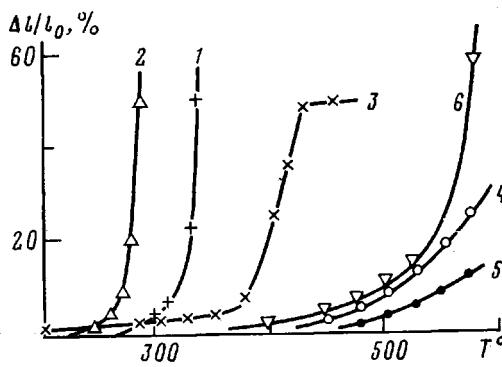


Рис. 1. Термомеханические кривые полиимидов разного химического строения, полученные в ступенчатом режиме при напряжении 10 МПа:
1 – ДФ-ДФЭ, 2 – ДФО, 3 – ПМ, 4 – ДФО-Б, 5 – ДФ-Б, 6 – ДФ-пФ

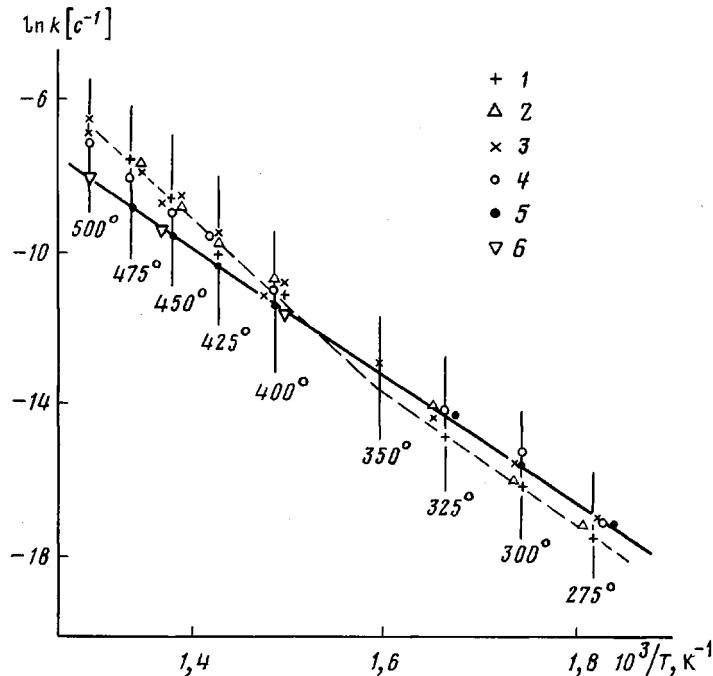


Рис. 2. Зависимость от обратной температуры логарифма константы скорости изменения прочности при тепловом старении на воздухе полиимидов ДФ-ДФЭ (1), ДФО (2), ПМ (3), ДФО-Б (4), ДФ-Б (5), ДФ-пФ (6). Во избежание наложения точки смещены параллельно оси абсцисс от истинных положений, отмеченных вертикальными линиями и числами, указывающими температуру старения. Сплошная линия относится к полиимидам ДФ-Б и ДФ-пФ, штриховая – к ДФ-ДФЭ. Для остальных полимеров нанесены только точки

ную цепь сопряжения, т. е. без шарнирных гетероатомов в цепи (ДФ-Б и ДФ-пФ), наблюдается лишь при высоких температурах (450° – 500°). В низкотемпературной области они таким преимуществом не обладают.

Эту особенность поведения жесткоцепных ПИ трудно объяснить, учитывая только эффективность сопряжения, так как этот фактор должен действовать одинаково при любой температуре.

Из графиков, построенных в координатах уравнения Аррениуса, были определены эффективные энергии активации U_0 и предэкспоненциальные множители A_0 . В тех случаях, когда температура размягчения полимера T_p находилась внутри исследуемого интервала температур, разделяя его на две области, величины U_0 и A_0 рассчитывали (таблица) для каждой из этих областей.

Из таблицы и рис. 2 видно, что значения U_0 для разных ПИ несколько различаются, причем жесткоцепные ПИ характеризуются более низкими величинами U_0 .

При $T > T_p$ энергия активации выше, чем при $T < T_p$ (в первом случае U_0 меняется от 164 до 184, а во втором — от 141 до 153 кДж/моль). Изменение энергии активации при переходе через T_p при надежности $\alpha=0,9$ имеет величину, превышающую экспериментальный разброс: для ДФ-ДФЭ $\Delta U=42\pm17$, а для ПМ — 21 ± 16 кДж/моль. Этую особенность кинетики старения также не удается объяснить с учетом только эффективности сопротяжения.

У ПИ с низкой энергией активации при увеличении температуры ускорение процесса старения осуществляется медленнее, чем у полимера с высокой энергией активации.

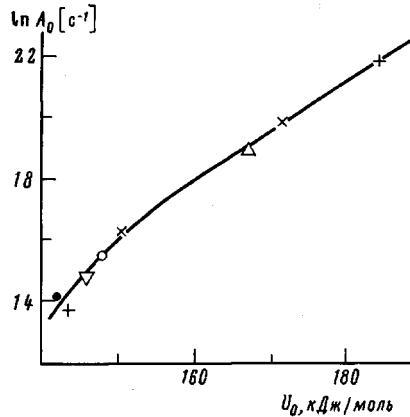


Рис. 3

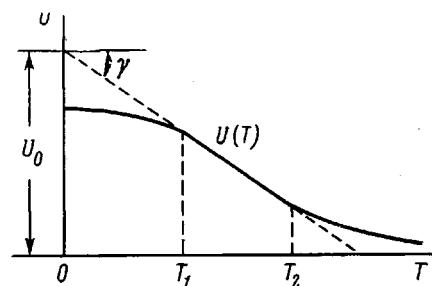


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предэкспоненциального множителя A_0 от энергии активации U_0 в уравнении Аррениуса для теплового старения ПИ. Обозначения те же, что и на рис. 2

Рис. 4. Схематическое изображение температурной зависимости U от T

соким U_0 , т. е. при достаточно высоких температурах полимер будет более термостабилен. В этой связи представляется важным вопрос о физическом смысле величины U_0 .

В случае элементарных процессов энергии активации U_0 можно придать определенный физический смысл, отождествив ее с энергией диссоциации химической связи. В данном случае такая интерпретация лишена смысла, так как из нее вытекает, что наиболее высокой термостабильностью должны обладать полимеры со слабыми химическими связями.

Легко заметить, что более высокому значению U_0 соответствует большая величина предэкспоненциального множителя в формуле Аррениуса $k=A_0 e^{-U_0/RT}$, т. е. имеет место так называемый компенсационный эффект (рис. 3). Происхождение этого эффекта обусловлено [8] температурной зависимостью энергии активации. Действительно, если $U=U(T)$, то для некоторого ограниченного диапазона температур ее можно представить в виде $U(T)=U_0-\gamma T$ (рис. 4), где U_0 и γ — постоянные, причем U_0 представляет собой линейную экстраполяцию $U(T)$ к $T=0$. Величина U_0 в выражении $U(T)=U_0-\gamma T$ совпадает с энергией активации, которая находится обработкой экспериментальных данных по формуле Аррениуса. Следует подчеркнуть, что указанная формула предполагает постоянство U_0 и A_0 . Это видно, если в нее подставить $U(T)$:

$$k = A e^{-\frac{U(T)}{RT}} = A e^{-\frac{U_0-\gamma T}{RT}} = A e^{\frac{\gamma}{R} - \frac{U_0}{RT}} = A_0 e^{-\frac{U_0}{RT}}$$

Здесь A — предэкспонента, соответствующая истинному значению $U(T)$.

Таким образом, если U зависит от температуры, то определить ее из кинетических данных оказывается невозможно, равно как и величину A .

Вместо этого находятся некоторые фиктивные величины U_0 и A_0 , тем сильнее отличающиеся от действительных, имеющих физический смысл величин U и A , чем больше U зависит от температуры.

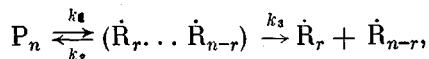
Поскольку U_0 и $\ln A_0$ определенным образом зависят от γ ($U_0 = -U(T) + \gamma T$ и $\ln A_0 = \ln A + \frac{\gamma}{R}$), они оказываются связанными между собой

функциональной зависимостью $\ln A_0 = \ln A + (U_0 - U(T))/RT$, что и составляет существо компенсационного эффекта¹.

Относительно причин зависимости энергии активации от температуры, можно сказать (по данным таблицы и рис. 2), что определенную роль в этом играет, по-видимому, физическое состояние полимера. Известно [9], что полимерная матрица влияет на элементарные акты химических реакций, в частности на молекулярный распад. Согласно этой точке зрения, для осуществления акта разрыва молекулярной цепи необходим некоторый свободный (активационный) объем. Энергия его образования возрастает с увеличением жесткости матрицы, что затрудняет термодеструкцию. В соответствии со сказанным следовало ожидать увеличения эффективной энергии активации термодеструкции жесткоцепных ПИ, однако на опыте этого не наблюдается.

Если принять во внимание, что состояние полимерной матрицы жесткоцепных и гибкоцепных ПИ при изменении температуры меняется по-разному (соответственно меняется и энергия образования активационного объема), то с учетом компенсационного эффекта наблюдаемые на опыте зависимости удается объяснить, по крайней мере, качественно. Можно указать пути, по которым жесткость матрицы способна влиять как на скорость гомолитического распада, так и на скорость термоокислительной деструкции полимера.

Для случая гомолитического распада удобно воспользоваться представлениями об эффекте клетки [10]. Для разрыва полимерной цепи необходимо, чтобы на одной из ее связей сконцентрировалась энергия, превышающая энергию диссоциации этой связи. Однако если после разрыва вновь образовавшиеся концы не разойдутся на достаточное расстояние, то после рассеяния избыточной энергии образовавшиеся концевые радикалы способны вновь рекомбинировать. Окончательный разрыв цепи произойдет лишь после выхода концов из реакционной клетки. Схематически процесс представляется в виде



где P_n — полимерная молекула со степенью полимеризации n , $(\dot{R}_r \dots \dot{R}_{n-r})$ — пара радикалов в клетке, \dot{R}_r и \dot{R}_{n-r} — макрорадикалы, вышедшие за пределы реакционной клетки, $k_i = A_i e^{-U_i/RT}$ константы скорости соответствующих процессов.

Эффективная константа скорости разрыва связей $k_{\text{эфф}}$ в квазистационарном приближении для такой системы выражается как $k_{\text{эфф}} = \frac{k_1}{1+k_2/k_3}$. Если

$k_2/k_3 \ll 1$, то $k_{\text{эфф}} \approx k_1$. Это означает, что образовавшиеся концы быстро расходятся, и клеточный эффект несуществен. Если же $k_2/k_3 \gg 1$, то $k_{\text{эфф}} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} = \frac{A_1 A_3}{A_2} \cdot e^{-\frac{U_1 - U_2 + U_3}{RT}} = A e^{-U/RT}$. Здесь $U = U_1 - U_2 + U_3$, $A = A_1 A_3 / A_2$.

Величина U_3 представляет собой энергию активации миграции радикалов из клетки и в области температур, близких к температуре размягчения, и выше ее нельзя рассматривать как независящую от температуры.

¹ Помимо действительного компенсационного эффекта, обусловленного изложенными выше физическими причинами, может иметь место и кажущийся компенсационный эффект, заключающийся в том, что если температурная зависимость скорости реакции определяется с некоторой погрешностью, то ошибка вносится одновременно как в U_0 , так и в $\ln A_0$, причем с тем же знаком, как и в случае реального компенсационного эффекта. Это связано с тем, что U_0 и $\ln A_0$ определяются не независимо друг от друга, а из одних и тех же экспериментов.

Это нетрудно показать следующим образом. Чем выше вязкость системы, чем ниже молекулярная подвижность в ней, тем медленнее вновь образовавшиеся концы будут покидать реакционную клетку.

Будем считать, что k_3 обратно пропорциональна вязкости η вещества: $k_3 = c/\eta$, где c – коэффициент пропорциональности. Используя уравнение Вильямса – Ланделла – Ферри [11]

$$\eta = \eta_p \cdot e^{-\frac{(1/f_p)(T-T_p)}{(f_p/\Delta\alpha) + (T-T_p)}},$$

где T_p – температура размягчения, η_p – вязкость при $T=T_p$, f_p – удельный свободный объем при $T=T_p$, $\Delta\alpha$ – разность между температурными коэффициентами расширения полимера ниже и выше T_p , получим

$$k_3 = A_3 e^{-U_3/RT} = \frac{c}{\eta_p} \cdot e^{\frac{(1/f_p)(T-T_p)}{(f_p/\Delta\alpha) + (T-T_p)}},$$

откуда

$$U_3 = RT \left[\ln \frac{c}{A_3} - \ln \eta_p + \frac{(1/f_p)(T-T_p)}{(f_p/\Delta\alpha) + (T-T_p)} \right]$$

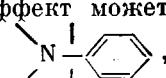
В оригинальном уравнении Вильямса – Лэнделла – Ферри фигурирует температура стеклования, а не температура размягчения, но в нашем случае они отождествляются.

Обозначая через U_{3p} энергию активации при $T=T_p$, получим выражение

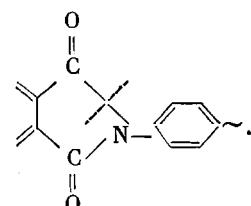
$$U_3 = RT \left[\frac{U_{3p}}{RT_p} - \frac{(1/f_p)(T-T_p)}{(f_p/\Delta\alpha) + (T-T_p)} \right] \quad (1)$$

Формула (1) применима лишь при $T > T_p$. Она вытекает из рассмотрения изменения свободного объема в полимере. При температурах ниже T_p свободный объем меняется слабо. Поэтому будем считать, что и U_3 при $T < T_p$ остается неизменной. Нетрудно заметить, что при $T > T_p$ второе слагаемое в скобках в формуле (1) является возрастающей функцией температуры, следовательно, U_3 с возрастанием температуры уменьшается. А энергия активации U , равная $U_1 - U_2 + U_3$, является спадающей функцией температуры, что и обуславливает наличие компенсационного эффекта.

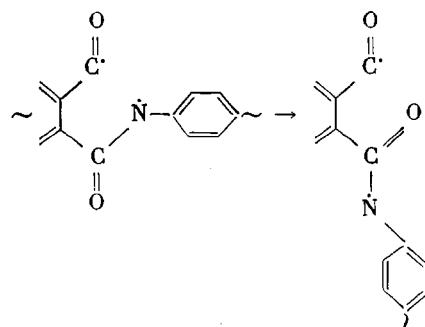
При термической деструкции полиимидов клеточный эффект может сказываться при разрыве как одиночной связи, например



так и связей, входящих в имидный цикл –

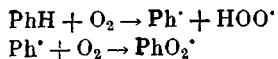


В последнем случае радикалы будут выходить из реакционной клетки за счет изменения конформации линейного участка цепи, образовавшегося в результате разрыва одной из связей цикла



Карбонильные радикалы малостабильны [12] и диссоциируют с отщеплением CO, после чего восстановление цикла становится невозможным. Для разрыва цепи на две части необходимо отщепление второй CO-группы. В осуществлении этого акта клеточный эффект может играть свою роль.

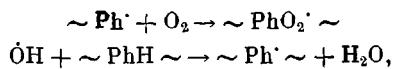
При термоокислительной деструкции процесс усложняется. У ПИ в этих условиях наиболее уязвимыми оказываются фенильные ядра диаминной компоненты [13]. Окисление фенильных ядер, если брать за основу обобществленную схему окисления бензола Норриша — Делькур — Ювера, является разветвленным цепным процессом [13]. Для него трудно указать стадию, где бы эффект клетки мог сказался на скорости реакции. Однако процесс в целом содержит в себе такие этапы, скорость которых может зависеть от молекулярной подвижности, в частности этап окисления бензола — взаимодействие перекисного радикала PhO₂[·], образующегося при инициировании



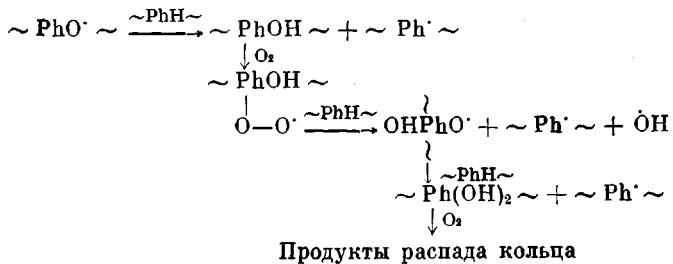
с бензольным ядром, в результате чего получается несколько свободных радикалов и происходит разветвление кинетической цепи. Применительно к полимерной молекуле процесс должен выглядеть следующим образом:



Радикалы Ph[·] и OH могут начинать новые кинетические цепи



а дальнейшие превращения PhO[·], если продолжать аналогию с бензолом, будут приводить к разрушению ароматического ядра и к разрыву полимерной цепи предположительно по схеме



Взаимодействие ~PhO₂[·] с ~PhH~ будет протекать тем быстрее, чем выше молекулярная подвижность в полимере, так как реагенты должны пронифильтровать на некоторое расстояние, чтобы прореагировать. Поэтому энергия активации этого процесса будет также зависеть от температуры, как и в случае миграции радикалов из клетки. И скорость реакции в свою очередь будет оказывать влияние в той или иной мере на скорость и эффективную энергию активации термоокислительной деструкции в целом таким же образом, как и в случае эффекта клетки.

Согласно изложенной точке зрения, систематические различия в термической стабильности ПИ, имеющих сходную химическую структуру, но различную температуру размягчения, должны обнаруживаться наиболее отчетливо в области высоких температур, где одни ПИ могут быть в размягченном, а другие — в застеклованном состоянии. При этом ПИ с жесткой цепью и высокой температурой размягчения должны быть более устойчивыми. В области же низких температур нет оснований ожидать систематических различий, обусловленных разными физическими состояниями полимеров.

Как видно из приведенных в работе данных, в основном эти ожидания оправдываются. Однако ДФО-Б несколько выпадает из общей схемы. Имея температуру размягчения выше 500°, по термостабильности он занимает промежуточное положение между ДФ-Б и ДФ-пФ с одной сторо-

ны и ПМ, ДФО и ДФ-ДФЭ — с другой. Отличительной особенностью этого ПИ по сравнению с ДФ-Б и ДФ-пФ является наличие шарнирного атома кислорода в диангидридной компоненте. Можно предполагать, что нарушение системы сопряжения, вызываемое этим гетероатомом, и обуславливает снижение термостабильности ДФО-Б по сравнению с ДФ-Б.

Таким образом, наряду с эффективностью сопряжения на скорость теплового старения ПИ оказывает влияние физическое состояние полимера, в котором он находится при данной температуре.

Особо следует подчеркнуть, что остаток дифенилтетракарбоновой кислоты в диангидридной компоненте ДФ-пФ и ДФ-Б придает цепи некоторую изогнутость, обеспечивая более высокую эластичность полимера по сравнению с соответствующими полипиромеллитимидами. Однако температура размягчения остается очень высокой ($>500^\circ$) и система сопряжения по цепи не нарушается. Этим и объясняются, по-видимому, превосходные механические свойства и высокая термостабильность жесткоцепных ПИ на основе диангидрида дифенилтетракарбоновой кислоты [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilham J. K., Hallock K. D., Stadnicki S. J. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 1, p. 221.
2. Jewell R. A. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 7, p. 1717.
3. Varma I. K., Goel R. N., Varma D. S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 703.
4. Явич Е. Н., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Адррова Н. А. Пласт. массы, 1972, № 11, с. 64.
5. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Маричева Т. А., Бессонов М. И., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, 23, № 9, с. 712.
6. Беляков В. К., Кособуцкий В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2452.
7. Лайус Л. А., Бессонов М. М. В кн.: Пр. XV научной конференции ИВС АН ССР. Л.: Наука, 1970, с. 139.
8. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 4, с. 496.
9. Рощупкин В. П., Гафуров У. Г. Докл. АН ССР, 1977, т. 235, № 4, с. 868.
10. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979, с. 39.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 582.
12. Пшежецкий С. Я., Котон А. Г., Миличук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 239.
13. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 238.

Институт высокомолекулярных
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
9.VIII.1982

ON THE NATURE OF HIGHER THERMAL STABILITY OF RIGID POLYIMIDES

*Latus L. A., Dergacheva Ye. N., Bessonov M. I.,
Koton M. M.*

Summary

Polyimides without hinge hetero-atoms in the chain keep their mechanical properties at high temperatures for a longer time, than flexible ones. On the basis of analysis of kinetic data about heat ageing of polyimides in the air and comparing of polyimides of various chemical structure it is concluded that the phenomenon of higher thermal stability of rigid polyimides is related both with stronger conjugation and the cage effect.