

веса составляют 20–25%. Выше 200° наблюдается резкое возрастание потери веса. При 300° наблюдается потеря веса выше 50%.

Из значений величин потери веса, приведенных в табл. 2, видно, что накопление метильных групп у внутренней двойной связи несколько повышает термостойкость сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лишанский И. С., Зак А. Г., Гулиев А. М., Фомина О. С., Хачатуров А. С. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 5, с. 1084.
2. Лишанский И. С., Виноградова Н. Д., Гулиев А. М., Зак А. Г., Зязгина А. Б., Кольцов А. И., Фомина О. С., Хачатуров А. С. Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970, с. 35.
3. Гулиев А. М., Лишанский И. С. Азерб. хим. журн., 1973, № 4, с. 68.
4. Гулиев А. М., Лишанский И. С., Гулиев К. Г., Сафаралиева Г. М. Азерб. хим. журн., 1976, № 6, с. 73.
5. Takahashi T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 3, p. 617.
6. Takahashi T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 3, p. 739.
7. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Петрова Т. Л., Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 407.

Институт хлорорганического синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию
31.X.1984

УДК 541.64:535.3:539.3

МЕХАНООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

*Гриценко А. Е., Бызова В. В., Николаев В. Я.,
Вилесова М. С., Мухин В. Е., Сапрыкина Н. Н.*

Пленки поли-*n*-ксилилена (ППК) используют в качестве электроизоляционных и защитных покрытий [1]. Технологические характеристики пленок ППК существенно зависят от условий их получения и термообработки. Однако свойства ППК на молекулярном уровне изучены слабо из-за его плохой растворимости [1].

В настоящей работе исследуются свойства тонких пленок ППК методом двойного лучепреломления и торсионного маятника.

Исследовали тонкие пленки, полученные путем полимеризации из газовой фазы. В качестве исходного соединения использован ди-*n*-ксилилен, подвергнутый вакуумной очистке. Температура плавления фракций мономера, примененных в синтезе ППК, 244–245°. Синтез осуществляли при следующих условиях. Мономер, помещенный в зону возгонки лабораторной установки, сублимировали при 180° и в условиях динамического вакуума 0,1 мм рт. ст. транспортировали в зону пиролиза, которая представляет собой кварцевую трубку диаметром 20 и длиной 600 мм. При 600±50° происходил распад мономера на реакционноспособные фрагменты. Попадая в зону полимеризации, они конденсировались на термостатируемой при 14° стальной подложке или на стекле.

В работе исследованы свойства приповерхностных слоев в пленках ППК методом измерения двойного лучепреломления Δn в зависимости от угла падения i света на пленку [2, 3]. Величину Δn измеряли визуально с использованием полутеневого компенсатора Брейса [4]. Ориентацию пленки относительно оптической оси установки осуществляли при помощи лимба с приспособлением для фиксации пленки. При этом ось вращения лимба совпадала с плоскостью пленки и составляла угол 90° с оптической осью установки.

В работе исследована температурная зависимость коэффициента фотоупругости e , равного Δn , отнесенного к действующему напряжению $\epsilon = \Delta n / \sigma$. Для определения e лимб заменяли блоком, состоящим из термокамеры и растягивающего устройства.

Температурную зависимость тангенса механических потерь $\text{tg} \Delta$ измеряли методом свободных затухающих колебаний с использованием торсионного маятника [5].

Измеряли разность фаз δ между обыкновенным и необыкновенным лучами в зависимости от угла падения i света на полимерную пленку. На рис. 1 для примера представлена зависимость $\delta=f(i)$ для пленок ППК различной толщины. Видно, что с увеличением i величина δ возрастает. В соответствии с теорией этого явления [2] зависимость $\delta=f(i)$ имеет вид

$$\delta=B(1-\cos 2i), \quad (1)$$

где

$$B=-\frac{\pi N_0 H(\alpha_1-\alpha_2)}{n^3 \lambda} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 S \quad (2)$$

Здесь $(\alpha_1-\alpha_2)$ — разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепной молекулы; N_0 — число сегментов в единице объема; n — по-

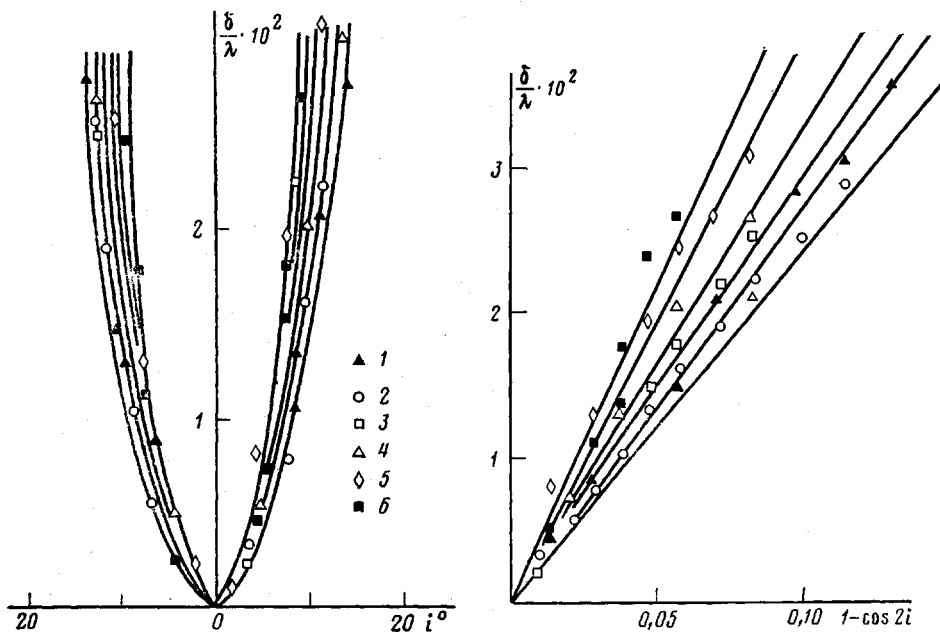


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\delta=f(i)$ для пленок ППК толщиной 9,9 (1); 10,8 (2); 11,7 (3); 10,6 (4); 11,8 (5) и 15,0 мкм (6)

Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\delta=f(1-\cos 2i)$. Обозначения графиков те же, что и на рис. 1

казатель преломления полимера; λ — длина волны света; H — толщина пленки; S — фактор ориентационной упорядоченности элементов структуры полимера относительно поверхности пленки: $S=1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$; θ — угол между осью сегмента и нормалью к поверхности пленки.

Как видно из формулы (2), знак величины B определяется знаком оптической анизотропии сегмента $(\alpha_1-\alpha_2)$ и параметра S .

В соответствии с формулой (1) для всех исследованных пленок зависимости δ от $(1-\cos 2i)$ оказались линейными (рис. 2), что позволило для всех пленок определить величину коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B . На рис. 3 представлена зависимость B от толщины H полимерной пленки. При изменении H от 2 до 15 мкм величина B линейно возрастает с увеличением H . Это позволяет сделать вывод о том, что толщина оптически анизотропного слоя ППК по крайней мере не меньше 10 мкм.

Зависимость $\epsilon=f(T)$ представлена на рис. 4. Как видно, при комнатной температуре $\epsilon \approx 20 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$, что соответствует атомарному эффекту в яв-

лении фотоупругости [4]. При 50° величина ε (рис. 4, кривая 1) резко увеличивается, достигая максимального значения $\varepsilon \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ при $\sim 70^\circ$. Этот переход соответствует температуре стеклования ППК [6–8]. При дальнейшем увеличении температуры уменьшается ε , что зависит от длительности воздействия высоких температур на ППК. По-видимому, этот эффект связан с кристаллизацией ППК. При малой скорости нагревания образца (рис. 4, кривая 1) степень кристалличности ППК достигает зна-

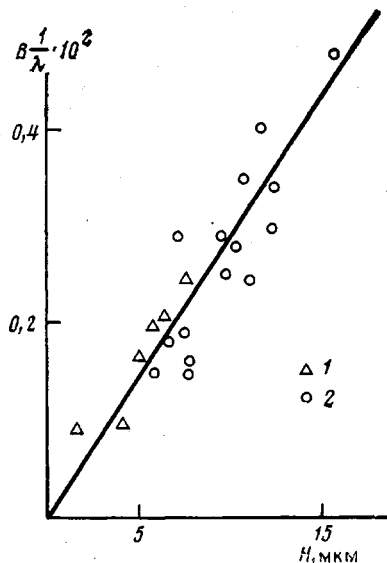


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины B от толщины пленки H , нанесенной на стеклянную (1) или стальную (2) подложку

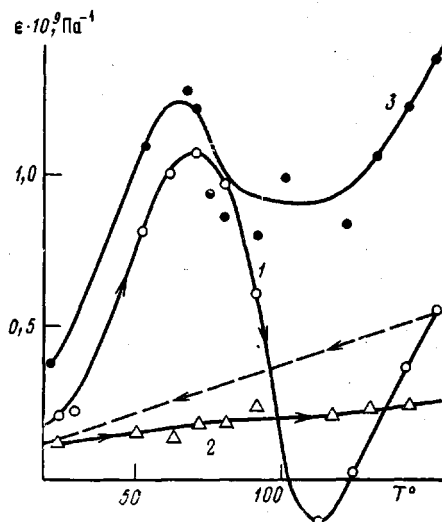


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\varepsilon=f(T)$ для ППК при скорости повышения температуры 10 град/ч в первом (1) и повторном циклах нагревания (2), а также при скорости повышения температуры 15 град/ч (3)

чительных величин, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей ППК под действием растягивающего напряжения. После охлаждения образца в повторном цикле нагревания полимер из-за большой степени кристалличности не переходит в высокоэластическое состояние, о чем свидетельствуют малые ($\varepsilon < 30 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$) значения коэффициента фотоупругости (рис. 4, кривая 2).

На рис. 4, кривая 3 представлена также зависимость $\varepsilon=f(T)$ для другого образца ППК, нагреваемого с большей скоростью (15 град/ч). Видно, что при увеличении скорости нагревания полимер не успевает закристаллизоваться до значительных степеней при $T > T_c$, поэтому уменьшение ε в области $70^\circ < T < 110^\circ$ существенно меньше по сравнению с первым образцом ППК.

При $T > 110^\circ$ наблюдается увеличение коэффициента фотоупругости ε . Эти данные коррелируют с температурной зависимостью тангенса угла механических потерь $\text{tg } \Delta$. Как видно из рис. 5, на зависимости $\text{tg } \Delta=f(T)$ обнаруживаются два максимума при $T_1 \sim 50-80$ и $T_2 \sim 110-130^\circ$. Первый максимум соответствует температуре стеклования ППК, что находится в соответствии с литературными данными [6–9]. Для выяснения природы второго максимума требуются дополнительные исследования.

Максимальное значение коэффициента фотоупругости $\varepsilon = 1,25 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$, очевидно, не является равновесным в связи с отмеченными выше причинами. Тем не менее оно позволяет оценить значение оптической анизотро-

ции $(\alpha_1 - \alpha_2)$ статистического сегмента ППК по формуле Куна — Трелора [10]

$$\epsilon = \frac{2\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

Сопоставим вычисленное таким образом значение $(\alpha_1 - \alpha_2) = 33 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ с разностью главных поляризуемостей Δa мономерного звена ППК в осях молекулярной цепи (рис. 6).

Для вычисления Δa сначала целесообразно определить разность главных поляризуемостей Δb мономерного звена ППК в осях (b_1, b_2) , так как

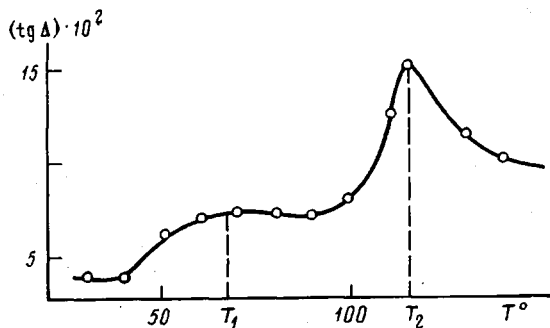


Рис. 5. Зависимость $\text{tg } \Delta$ от температуры

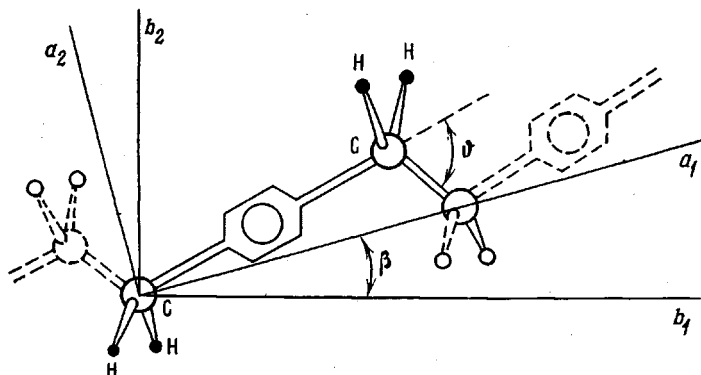


Рис. 6. Схема, поясняющая расчет оптической анизотропии мономерного звена ППК

в этих осях связи С—С образуют с направлением оси b_1 один и тот же угол $\varphi_1 = \theta/2$ и все связи С—Н образуют угол $\varphi_2 = \pi/2$. Величина Δb может быть определена по формуле

$$\Delta b = \Delta b^{\text{Ph}} + 3\Delta b^{\text{C-C}} F(\varphi_1) + 4\Delta b^{\text{C-H}} F(\varphi_2)$$

Здесь Δb^{Ph} — оптическая анизотропия фенильного радикала; $\Delta b^{\text{C-C}}$, $\Delta b^{\text{C-H}}$ — оптические анизотропии связей С—С и С—Н; $F(\varphi_i)$ — функция ориентации связей С—С и С—Н относительно оси (a_1, a_2) .

В молекулярных осях (a_1, a_2) величина оптической анизотропии мономерного звена ППК определяется по формуле

$$\Delta a = \Delta b \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1)$$

Физический смысл угла β виден из рис. 6.

Полученное таким образом значение $\Delta\alpha \approx 50 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Экспериментальная величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ оказывается меньше теоретического значения $\Delta\alpha$. Причина этого довольно очевидна, так как значение ε при 70° не равновесно.

Поскольку величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ оказалась положительной, можно сделать вывод о характере ориентации молекулярных фрагментов ППК относительно поверхности пленки. Так как $(\alpha_1 - \alpha_2) > 0$ и, кроме того, $B > 0$ в соответствии с формулой (2) видим, что фактор ориентационного порядка $S < 0$. Отсюда следует, что угол между осью сегмента и нормалью к поверхности пленки лежит в интервале $123^\circ > \theta > 57^\circ$, т. е. молекулярные цепи ППК в поверхностных слоях тонких пленок ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленки.

Экспериментальное значение оптической анизотропии сегмента ППК $(\alpha_1 - \alpha_2)$, найденное с использованием ε при 70° , близко к значению оптической анизотропии мономерного звена $\Delta\alpha$, вычисленного на основании валентно-оптической схемы, что подтверждает соответствие температурного перехода в ППК в области $50^\circ < T < 70^\circ$ α -релаксационному процессу, т. е. температуре стеклования ППК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 871.
2. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
3. Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 6, с. 1384.
4. Цветков В. Н., Грищенко А. Е., Воробьева Е. П. Сб. Карбоцепные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 198.
5. Грищенко А. Е., Котов Л. Н., Афонин С. Н., Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Ткачева Н. И., Сказка В. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1861.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1, с. 331.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 356.
8. Kubo S., Wunderlich B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1972, v. 10, № 8, p. 1949.
9. Kubo S., Wunderlich B. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 9, p. 4558.
10. Kuhn W., Grun F. Kolloid Z., 1942, № 101, S. 248.

Сыктывкарский государственный университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию 26.XI.1984

Государственный институт прикладной химии

УДК 541.64 : 542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО КАРДОВОГО ПОЛИИМИДА

Фялалков А. С., Колтыкова Е. Ф., Гладкова Л. Г., Константинова Д. С., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В.

Значительный интерес, проявляемый в последние годы к углеродным материалам (УМ) на основе полимеров, обусловлен комплексом свойств, которые не достигаются при их изготовлении из традиционных для этого класса изделий видов сырья.

Известно [1], что продуктами для получения УМ могут служить полимеры, образующие высокие коксовые остатки и выделяющие минималь-