

рактерны для гауссовых цепей с сильным гидродинамическим взаимодействием.

Значения коэффициентов набухания α для растворов ПВК в ДМФА, рассчитанных из соотношения $\alpha^2 = [\eta]/[\eta]_0$, где $[\eta]_0 = K_0 \sqrt{M}$ [9], в пределах значений молекулярных масс $0,3 \cdot 10^6 - 1,67 \cdot 10^6$ слабо зависят от них и составляют 1,01–1,06, что подтверждает предположение о близости ДМФА по своим качествам к идеальным растворителям. Значения α фракций ПВК в этаноле заметно больше единицы (1,15–1,32), это подтверждает высказанное ранее утверждение о том, что значение экспоненты $a=0,8$ для этанола обусловлено неидеальностью растворителя: макромолекулы ПВК испытывают в этаноле довольно заметное набухание по сравнению с ДМФА.

Из совпадения значений гибкостей в ДМФА и этаноле можно сделать вывод об отсутствии каких-либо специфических взаимодействий (ассоциация молекул растворителя с полимером, склонность растворителя к самоассоциации) [10] макромолекул ПВК с различными по природе растворителями, что свидетельствует в данном случае о корректности используемого метода экстраполяции данных по измерению вязкости растворов для определения невозмущенных размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970, с. 134.
2. Cobianu N., Marculescu B., Boghina C., Vasilescu S. D., Matache S. Mater. Plast., 1973, v. 10, № 2, p. 75.
3. Кирш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Кобяков В. В., Синицына Л. А., Островский С. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2734.
4. Брянцев Б. И., Никитина Т. Х., Панов В. П. Фармац. журн., 1983, т. 17, № 8, с. 1006.
5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 122.
6. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 145.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 126.
8. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, v. 1, p. 137.
9. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981, с. 53.
10. Dondos A., Benoit H. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 279.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
23.III.1984

УДК 541.64:536.4

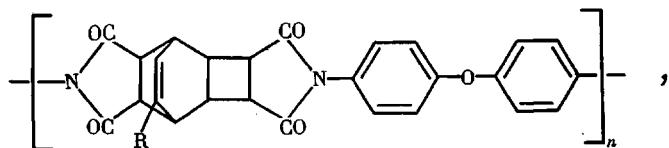
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИИМИДОВ АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

*Жубанов Б. А., Миркаримова Г. М., Леонова М. Б.,
Сазанов Ю. Н., Алмабеков О. А., Шибаев Л. А.,
Даузнгайэр С. А.*

На основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот получены термостойкие полимеры [1], по ряду свойств не уступающие ароматическим полииimidам. Между тем в литературе отсутствуют систематические исследования по термической деструкции алициклических полииimidов [2]. В связи с этим в настоящей работе приведены результаты анализа термической и термоокислительной деструкции арилалициклических полимеров, исследованных методами ТГА, термоволюметрическим (ТВА) и масс-спектрометрическим термическим (МТА).

Исследовали мелкодисперсные порошки полимеров, полученные двухстадийным методом на основе диаминодифенилового эфира и диангидридов трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-дец-7-ен-, -7-изо-пропил-, -7-хлор-дец-7-ен-3,4,9,10 тет-

ракарбоновых кислот. Полимеры имели следующую формулу:



где R=H (ПИ-I), (CH₃)₂CH (ПИ-II), Cl (ПИ-III). Характеристики исследуемых полиимидов приведены в табл. 1.

При исследовании термоокислительной и термической деструкции методом ТГА на дериватографе МОМ (ВНР) разложение полиимидов проводили в токе воздуха или гелия (50 мл/мин) в динамическом режиме со скоростью нагревания 5 град/мин в интервале температур 293–873 К. В качестве держателей образцов использовали керамический тигель, причем в случае изучения термической деструкции исследуемое вещество находилось в тигле с платиновой крышкой под слоем оксида алюминия.

Таблица 1
Характеристика полиимидов на основе диангидридов трициклодецентетракарбоновых кислот и диаминодифенилового эфира

Полимер	[η].10 ⁻¹ , м ³ /кг (в H ₂ SO ₄)	Элементный состав, %					
		Найдено			Вычислено		
		C	H	N	C	H	N
ПИ-I	0,64	71,3	4,6	6,3	71,2	4,1	6,4
ПИ-II	0,38	72,8	5,0	6,1	72,5	5,0	5,8
ПИ-III	0,47	65,9	4,1	5,6	66,0	3,6	5,9

Математическую обработку кривых ТГА проводили по методу, предложеному авторами работы [3], позволяющему по одной кривой ТГА одновременно определять три кинетических параметра: порядок реакции, кажущиеся энергию активации и фактор частоты.

Расчеты проводили по формуле, справедливой для определенной стадии процесса *m*, методом наименьших квадратов

$$-\frac{dW}{dt} = B_m e^{-\frac{E_m}{RT}} (W - W_k)^{n_m},$$

где *W* – текущая масса образца, *W_k* – конечная масса образца, *B_m* – кажущийся фактор частоты, *E_m* – кажущаяся энергия активации, *n_m* – порядок реакции.

Термоволюметрические исследования осуществляли на установке, описанной в работе [4], в вакууме 1,33–0,13 Па при скорости нагревания 5 град/мин в интервале 293–1173 К.

Масс-спектрометрический термический анализ проводили на масс-спектрометре МХ-1320 с использованием системы прямого ввода анализируемых веществ в ионный источник [5]. Газообразные продукты, поступавшие в течение всего опыта в ионный источник масс-спектрометра, анализировали, а результаты записывали в виде масс-спектров в области 15–250 *m/e* с интервалом 1–3 мин.

На рис. 1 представлены кривые ТВА, характеризующие общее газовыделение при термическом разложении ПИ-I и ПИ-II. Как видно из рис. 1, *a*, на кривой ТВА для ПИ-I имеются три максимума в области температур 358, 658 и 748 К. Первый максимум характеризует, по-видимому, выделение адсорбционной влаги и остатков растворителя. Два других максимума характеризуют процесс термического разложения ПИ-I, проходящего в две стадии. Кривая ТВА для ПИ-II также имеет три менее выраженных максимума в области 373, 673 и 753 К (рис. 1, *b*).

По данным МТА были идентифицированы общие для всех образцов летучие продукты такие как вода, оксиды углерода, бензол, синильная кислота, аммиак, фенол, анилин, а также малеимидный фрагмент с *m/e*=94. На рис. 1, *b* и 2 приведены кривые, построенные по относительным интенсивностям молекулярных ионов в масс-спектрах продуктов термического разложения, которые характеризуют выделение индивидуальных продуктов. Из рис. 1, *b* видно, что разложение ПИ-I представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии происходит интенсивное выде-

ление бензола с максимумом в области 628 К с характерными пиками в масс-спектре ($m/e=78, 64, 51, 50, 39$ и 27). Появление бензола может быть связано с термической диссоциацией трициклоденовых фрагментов [6]. Впервые установлено, что ретродиеновый синтез наблюдается и для других полиимидов на основе диангидридов трициклоденентетракарбоновых кислот. Так, при термическом разложении ПИ-II выделяется изопропилбензол с его характерными пиками ($m/e=120, 105, 78, 64, 51, 50$ и 39), а в случае термической деструкции ПИ-III в масс-спектрах продуктов

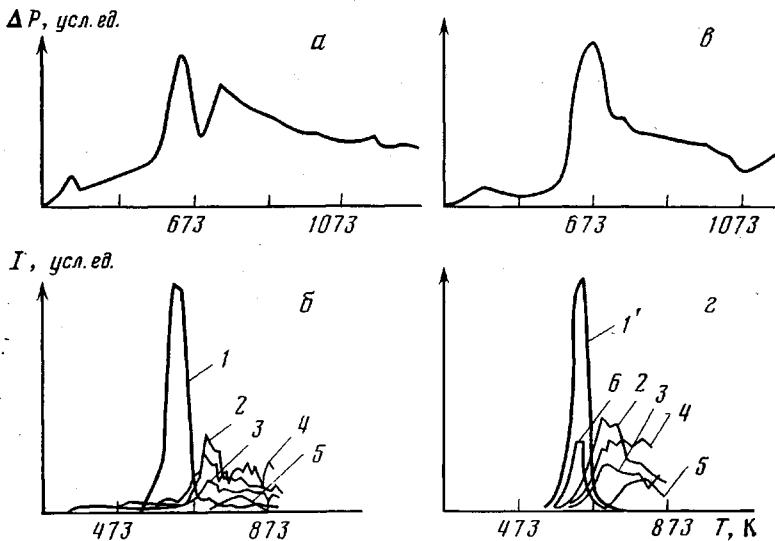
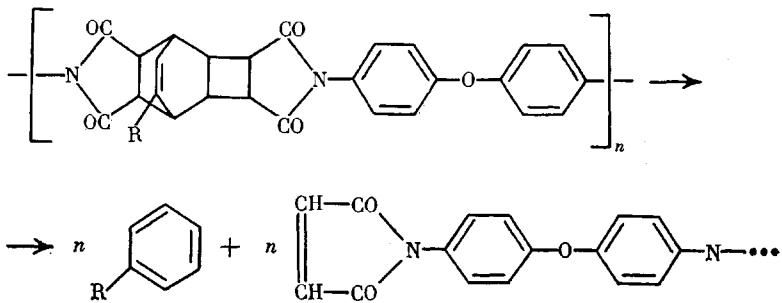


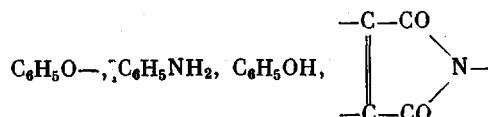
Рис. 1. Зависимость изменения давления от температуры (данные ТВА) при термическом разложении ПИ-I (a) и ПИ-II (b) и кривые выделения летучих продуктов термической деструкции ПИ-I (c) и ПИ-II (d) по данным МТА. 1 – бензол, 1' – продукт с массовым числом 105, 2 – CO_2 , 3 – вода, 4 – CO , 5 – продукт с массовым числом 94, 6 – изопропилбензол

разложения появляется хлорбензол ($m/e=114, 112, 77, 51, 50, 39, 37, 36$). Максимум выделения изопропилбензола ($m/e=120$) приходится на 653 К, а хлорбензола ($m/e=112$) – на 643 К.



На второй стадии, как видно из рис. 1, б, г и 2, происходит выделение группы веществ: CO ($m/e=28$), CO_2 ($m/e=44$) и воды ($m/e=18$), имеющих максимум выделения в одной для всех полимеров температурной области 703–723 К. Появление оксидов углерода связано, по-видимому, с разрывом имидного цикла, а вода при таких высоких температурах может образоваться в результате взаимодействия концевых аминных групп с карбонилом гетероцикла. Наряду с перечисленными выше продуктами на масс-спектрах были зарегистрированы ионы с массовыми числами 93

и 94, которые могут соответствовать следующим структурам:



Характер выделения летучих продуктов деструкции по данным МТА аналогичен кривым общего газовыделения по данным ТВА и подтверждается

Таблица 2

Термические свойства полимеров и кинетические параметры реакций разложения

Поли- мер	Термическая деструкция						Термоокислительная деструкция					
	т. разложения, К				E_a , кДж/ моль	n	т. разложения, К				E_a , кДж/ моль	n
	T_0	T_5	T_{10}	T_{50}			T_0	T_5	T_{10}	T_{50}		
ПИ-I	638	683	698	873	148,2	1,0	583	638	648	773	122,3	0,9
ПИ-II	628	673	693	883	141,5	1,3	558	623	643	778	136,1	1,4
ПИ-III	633	683	703	845	155,3	1,0	598	663	678	793	137,3	0,9

ет двухстадийный процесс разложения полииimidов алициклического строения.

В табл. 2 приведены термогравиметрические и кинетические данные термической и термоокислительной деструкции ПИ-I – ПИ-III. Видно, что температурные характеристики потери веса исследованных полииimidов (T_0 , T_5 , T_{10} , T_{50}) при деструкции в инертной среде близки между собой и на 50–70° выше, чем при разложении их на воздухе. Термостабильность полимеров в окислительной среде убывает в ряду ПИ-III > ПИ-I > ПИ-II. Кинетические параметры были рассчитаны для первой стадии процесса разложения (в интервале температур 588–728 К), при которой происходит выделение ароматических углеводородов. Эффективные энергии активации термического разложения полимеров несколько выше, чем для термоокислительной деструкции, а порядок реакции равен 1 или близок к ней для всех исследованных полимеров.

Таким образом, на основании различных методов термического анализа установлено, что при термическом разложении полииimidов наблюдается ретродиеновый синтез, протекающий с кажущимися энергиями активации 122,3–155,3 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 71.
- Шафранская И. Б. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1974. 22 с.
- Липскис А. Л., Квицлис А. В., Липскене А. М., Мочюлис А. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 426.
- Sazanov Yu. N., Sysoev V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 9, p. 867.
- Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Жукова Т. И., Конгон М. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2543.
- Angus J., Brice-Smith D. J. Chem. Soc., 1959, № 10, p. 326.

Институт химических наук АН КазССР
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.III.1984