

УДК 541(127+64):536.4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДОВ

Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Жукова Т. И., Бессонов М. И.

Показано, что в размягченном состоянии ПИ деструктируют быстрее, чем в застеклованном, и при размягчении происходит скачкообразное увеличение эффективной энергии активации. Получены соотношения, связывающие величину этого скачка с коэффициентами теплового расширения и сжимаемости, а также с теплоемкостью полимера.

В твердых полимерах кинетика химических реакций тесно связана с молекулярной подвижностью, что обусловлено трудностями реализации активированного комплекса оптимальной структуры в элементарном акте реакции. Влияние молекулярной подвижности выражается в более медленном спаде органических соединений в кристаллических областях по сравнению с аморфными [1], в замедлении реакций внутримолекулярной циклизации [2–4], раскрытия циклов в цепях и их сшивания [5], в изменении динамики вращения спинового зонда в полимерах при переходе через температуру стеклования [6, 7], а также в других фактах.

Область науки об элементарных химических процессах в твердых полимерах в настоящее время быстро развивается. Значительный вклад в нее внесены работами Н. М. Эмануэля и его школы. Результаты этих работ, позволившие сформулировать структурно-физические принципы стабилизации полимеров, обобщены в монографии [8].

Различия в физическом состоянии полимеров в условиях опыта часто привлекаются для объяснения некоторых особенностей их термодеструкции [9–11]. При этом возникает вопрос о количественной оценке наблюдаемого эффекта, что имеет значение, в частности, при изучении теплового старения ПИ разного химического строения, поскольку в исследуемой области температур (300–500°) они существенно различаются по своим термомеханическим свойствам.

В основе расчетов были следующие представления. При размягчении полимера скачкообразно увеличивается коэффициент термического расширения, ускоряется темп изменения межмолекулярных расстояний. Это облегчает образование активационного объема, необходимого для реализации элементарного акта химической реакции, в результате чего она ускоряется.

Оценим, как сказывается тепловое расширение на эффективной энергии активации термодеструкции, предполагая, что начальный элементарный акт этой реакции является и лимитирующей ее стадией.

По теории абсолютных скоростей реакций [12], константа скорости k составит

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta \Phi / RT} = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S' R} \cdot e^{-\Delta H / RT}, \quad (1)$$

где $\Delta \Phi = \Delta H - T \Delta S$ – свободная энергия активации; ΔH и ΔS энталпия и энтропия активации соответственно; k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; R – газовая постоянная; T – температура.

Для элементарного акта можно написать $\Delta H = \Delta E + \epsilon$, где ΔE – изменение внутренней энергии вещества, участвующего в элементарном акте, а ϵ – энергия образования активационного объема.

Будем считать, что при повышении температуры на ΔT энергия ε уменьшается на величину $\Delta \varepsilon$, равную энергии, затраченной на тепловое расширение вещества, участвующего в элементарном акте.

Если $\varepsilon = \varepsilon(T_0)$ при $T = T_0$, то при $T = T_0 + \Delta T$ имеем $\varepsilon(T) = \varepsilon_0(T) - \Delta \varepsilon(T)$ и

$$\Delta H(T) = \Delta E + \varepsilon(T_0) - \Delta \varepsilon(T) = \Delta H(T_0) - \Delta \varepsilon(T) \quad (2)$$

Энергию $\Delta \varepsilon$ можно выразить через мольные теплоемкости C_p и C_v , так как на тепловое расширение идет разность теплот, затраченных на нагревание вещества от T_0 до $T = T_0 + \Delta T$ при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$. При этом следует учесть, что на вещество, участвующее в элементарном акте, приходится лишь часть энергии теплового расширения, пропорциональная его мольной доле β в повторяющейся единице цепи. Окончательно получим

$$\Delta \varepsilon = \Delta Q = \beta \int_{T_0}^T (C_p - C_v) dT \quad (3)$$

Эффективная энергия активации U определяется из экспериментальных данных по наклону графика Аррениуса

$$U = -R \frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln(k/T)$$

Обычно достаточную точность дает выражение

$$U = -R \frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln k \quad (4)$$

Считая энтропию активации ΔS постоянной, не зависящей от температуры, из соотношений (1) – (4) получим

$$U = \Delta H - T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta H) = \Delta H(T_0) - \beta \left[\int_{T_0}^T (C_p - C_v) dT - T(C_p - C_v) \right]$$

При переходе через температуру стеклования T_c теплоемкость C_p испытывает резкое изменение, выше и ниже T_c ее можно считать постоянной. C_v при переходе через T_c не меняется. Для застеклованного (индекс a) и размягченного (индекс b) полимеров получим, заменив T_0 на T_c ,

$$\begin{aligned} U_a &= \Delta H(T_c) - \beta [(C_p - C_v)_a(T - T_c) - T(C_p - C_v)_a] = \\ &= \Delta H(T_c) + \beta T_c (C_p - C_v)_a \\ U_b &= \Delta H(T_c) + \beta T_c (C_p - C_v)_b \end{aligned}$$

Из этих формул следует, что эффективная энергия активации U при переходе через T_c испытывает скачок, равный

$$\Delta U = U_b - U_a = \beta T_c [(C_p - C_v)_b - (C_p - C_v)_a] \quad (5)$$

Используя известное соотношение $C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa}$ (α – термический коэффициент объемного расширения, V – мольный объем, κ – коэффициент сжимаемости), получим для области вблизи T_c

$$\Delta U = \beta T_c^2 V \left(\frac{\alpha_b^2}{\kappa_b} - \frac{\alpha_a^2}{\kappa_a} \right) \quad (6)$$

Формулы (5) и (6) позволяют предсказать величину скачка эффективной энергии активации ΔU химической реакции при переходе полимера через T_c по его физическим характеристикам в окрестностях этого перехода.

Для оценки величины β необходимы сведения о механизме реакции и химическом строении полимера. Начальным актом термодеструкции ПИ

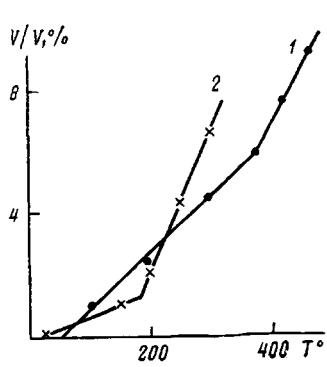


Рис. 1

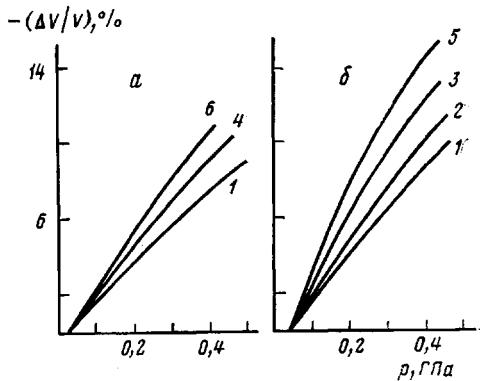


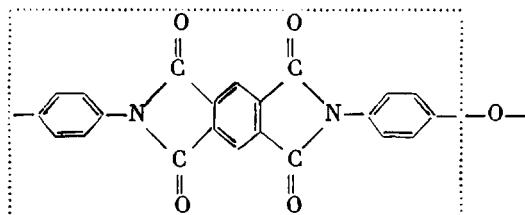
Рис. 2

Рис. 1. Тепловое расширение ПИ ПМ (1) и Р-Р (2) при атмосферном давлении

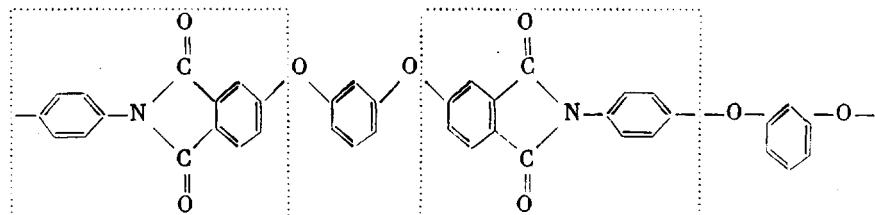
Рис. 2. Изменение объема ПИ ПМ (а) и Р-Р (б) под давлением p при 20 (1), 200 (2), 250 (3), 275 (4), 300 (5) и 475° (6)

является отщепление карбонильных групп [13]. Эти группы жестко связаны с аромидными ядрами. Поэтому для образования в окрестностях каждой отщепляющейся группы $C=O$ необходимого свободного пространства требуется смещение или поворот всего аромидного ядра и соответствующие затраты энергии. Кроме того, аромидное ядро может быть связано цепью сопряжения с ближайшими фенильными циклами по связям $C_{ap}-N$ [14, 15]. Тогда величина β будет определяться относительной массой блока сопряжения в повторяющейся единице.

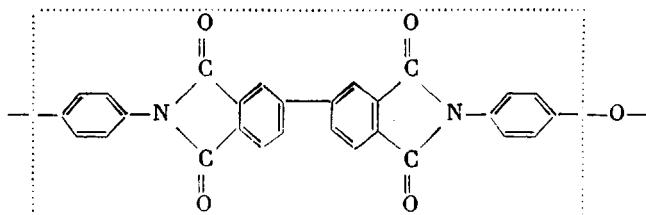
При таких допущениях можно определить численную величину β для рассмотренных нами ПИ. Приведем для них также другие необходимые характеристики.



ПИ ПМ (блок сопряжения выделен) ($M=382$, $\rho=1410$ кг/м³, $T_c=370^\circ$, $\beta=0,96$, степень кристалличности не более 10%)



ПИ Р-Р ($M=658$, $\rho=1400$ кг/м³, $T_c=200^\circ$, $\beta=0,336$, полимер аморфный)



ПИ ДФ-ДФЭ ($M=458$, $\rho=1410$ кг/м³, $T_c=320^\circ$, $\beta=0,965$, степень кристалличности не более 10%)

Аналогичные рассуждения справедливы и для случая термоокислительной деструкции. Тот факт, что она начинается с отщепления водородного атома от фенильного цикла, ничего существенно не меняет, так как в большинстве случаев фенильные циклы и ароматические ядра входят в один и тот же блок сопряжения.

Для прямого расчета ΔU по формуле (6) были измерены зависимости изменений объема от температуры при постоянном давлении (рис. 1) и от давления при постоянной температуре (рис. 2).

Опыты выполнены на образцах ПМ и Р-Р в виде цилиндров диаметром 20 и высотой 16 мм в пресс-форме. Изменение объема регистрировали по перемещению плунжера с помощью микрометра. Образец ПМ вытачивали из стопки пленок толщиной 100 мкм. Образец Р-Р был отпрессован из порошка.

Как видно из рис. 1, наклон зависимости $\Delta V/V-T$ выше и ниже T_c сохраняется примерно постоянным, но при $T=T_c$ испытывает скачкообразное изменение. Было получено для ПМ $\alpha_a=1,9 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b=3,4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и для Р-Р $\alpha_a=1 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b=-4,75 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. По данным рис. 2 были рассчитаны значения $1/\kappa$ при разных T . Из рис. 3 видно, что $1/\kappa$ меняется плавно и при T_c скачка не испытывает. Поэтому при расчетах использовали величины $1/\kappa$, соответствующие $T=T_c$: для ПМ $1/\kappa=-4 \text{ ГПа}$, для Р-Р $1/\kappa=3 \text{ ГПа}$.

При указанных β , α и $1/\kappa$ скачок эффективной энергии активации у ПМ составляет $\Delta U=35 \text{ кДж/моль}$ и у Р-Р $\Delta U=23 \text{ кДж/моль}$.

Величину ΔU можно оценить еще одним способом. Так как C_v при $T=T_c$ скачка не испытывает, то из формулы (5) следует, что

$$\Delta U=\beta T_c(C_{p,i}-C_{p,a})=\beta T_c \Delta C_p \quad (7)$$

Согласно работе [16], для всех аморфных полимеров выполняется соотношение $T_c \Delta C_p=115 \text{ кДж/кг}$. Это позволяет независимым путем найти значение ΔU по формуле (7). Для ПМ, Р-Р и ДФ-ДФЭ получим соответственно 42, 25 и 51 кДж/моль. Первые два примера показывают, что расчеты по формулам (6) и (7) дают близкие результаты.

Количественные изменения скорости деструкции полимера вследствие его размягчения или стеклования можно оценивать по формуле

$$\ln \frac{k_b}{k_a} = \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \cong \frac{\Delta U (T - T_c)}{RT_c^2}$$

Из этой формулы видно, что величина эффекта определяется не только самим фактом перехода полимера через температуру стеклования, но и тем, как далеко раздвинуты температуры T и T_c . Оценки показывают, что в диапазоне температур 300–500° при $\Delta T=T-T_c=100^\circ$ размягченный ПИ деструктирует в ~2 раза быстрее, чем застеклованный.

Для проверки правильности теоретических оценок было проведено экспериментальное исследование кинетики термодеструкции пленок ПИ по скорости потери прочности и веса в интервале температур 275–500°.

Кроме указанных выше ПИ были испытаны также ПИ

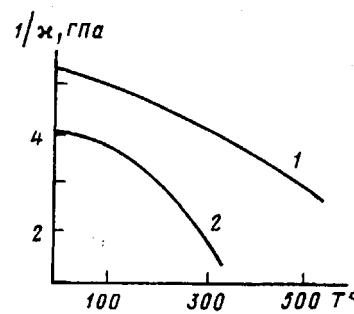
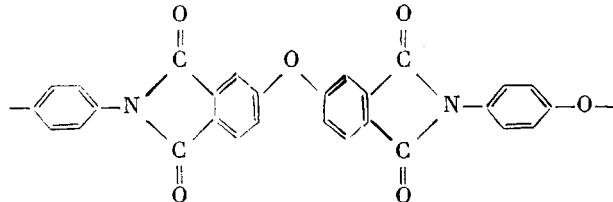


Рис. 3. Температурные зависимости модуля сжатия ПИ ПМ (1) и Р-Р (2)

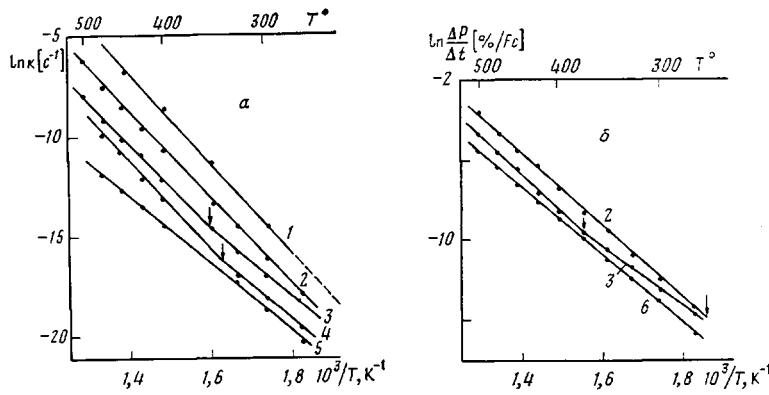
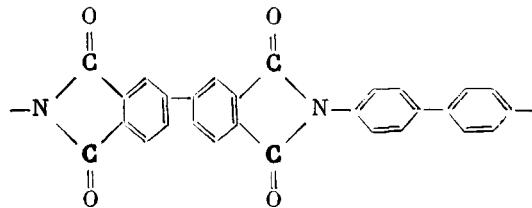
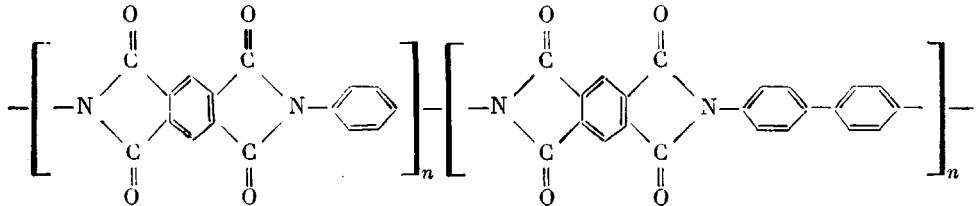


Рис. 4. Температурные зависимости константы скорости потери прочности (а) и потери веса (б) ПИ Р-Р (1), ДФО (2), ПМ (3), ДФ-ДФЭ (4), ДФ-Б (5), ПМ-ПФ/Б (6). Кривые 3–5 на рис. 4, а смещены вниз по оси ординат на 1, 2 и 3 единицы соответственно. Стрелками отмечены точки изломов графиков вблизи T_c

ДФО ($M=474$, $\rho=1380$ кг/м³, $T_c=270^\circ$)



ДФ-Б ($M=442$, $\rho=1410$ кг/м³, $T_c>500^\circ$)



сополимерид ПМ-ПФ/Б ($M=328$, $\rho=1500$ кг/м³, $T_c>500^\circ$).

У двух полимеров (ПМ и ДЭ-ДФЭ) T_c находится внутри экспериментального интервала температур, у остальных – за пределами его верхней (ДФ-Б и ПМ-ПФ/Б) или нижней (ДФО и Р-Р) границ.

Из рис. 4 видно, что графики в координатах уравнения Аррениуса для потерь прочности и веса у ПМ и ДФ-ДФЭ имеют небольшие изломы (отмечены стрелками) как раз вблизи $T=T_c$. Таким образом, эксперимент подтверждает существование предсказанного скачкообразного увеличения эффективной энергии активации термодеструкции при переходе полимера из твердого в размягченное состояние. Из таблицы видно, что согласие расчета и опыта вполне удовлетворительные.

У остальных полимеров графики на рис. 4, как и следовало ожидать, изломов не имеют. Однако легко заметить, что наклоны графиков для ДФО и Р-Р (полимеров, подвергнутых деструкции в размягченном состоянии), больше, чем для ДФ-Б и ПМ-ПФ/Б, испытанных в твердом состоянии. Разница эффективных энергий активации термодеструкции в этих двух состояниях получается снова положительной и равной ~ 12 – 30 кДж/моль.

Хорошее соответствие ожидаемых и фактических результатов свидетельствует о том, что физические представления о механизме термодеструкции ПИ, на которых основаны наши расчеты, правильно отражают это явление. Тем самым подтверждается также высказанная ранее [14, 15] точка зрения о важной роли блоков сопряжения в процессе деструк-

**Расчетные и экспериментальные значения ΔU для ПИ
ПМ и ДФ-ДФЭ**

ПИ	ΔU , кДж/моль	
	расчет *	эксперимент **
ПМ	35/42	21/35
ДФ-ДФЭ	-50	50/-

* В числителе — по формуле (6), в знаменателе — по формуле (7).

** В числителе — по рис. 4, б, в знаменателе — по рис. 4, а.

ции полигетероариленов. Однако из данной работы вытекает, что эта роль обусловлена не столько повышенной стабильностью самого блока сопряжения как структурного элемента полимерной цепи, сколько его сильным взаимодействием с ближайшим окружением, что затрудняет образование активационного объема.

В значительной мере этим эффектом можно объяснить высокую термостабильность ПИ, не имеющих в цепи шарнирных мостиковых групп [11], поскольку $<500^\circ$ их деструкция, как правило, протекает в застеклованном состоянии.

Можно полагать, что полученные в работе соотношения годятся для количественных оценок влияния агрегатного состояния полимера на скорость не только термодеструкции, но и других химических реакций в цепях.

ЛИТЕРАТУРА

- Химия твердого состояния/Под ред. Гарнера В. М. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 346.
- Коршак В. В., Берестнева Л. Г., Брагина И. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1714.
- Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
- Даповецкий М. Н., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 4, с. 912.
- Олейник Э. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ, АН СССР, 1980, с. 26.
- Kovarskii A., Plaček, Szocs F. Polymer, 1978, v. 19, № 10, p. 1137.
- Kovarskii A., Wasserman A., Buchachenko A. In: Molecular Motion in Polymers by ESR/Ed. by Boyer R., Keinath S. Michigan: MMI Press, 1979 p. 54.
- Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
- Краснов Е. П., Аксенов В. П., Харьков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 873.
- Праведников А. Н. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 602.
- Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Бессонов М. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 981.
- Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, с. 194.
- Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 242.
- Коршак В. В., Ляшевич В. В., Родз В. В., Выгодский Я. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2559.
- Беляков В. К., Кособуцкий В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2452.
- Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 120.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8.IV.1985

SOFTENING EFFECT ON KINETICS OF THERMODEGRADATION OF POLYMERS

Laius L. A., Dergacheva Ye. N., Zhukova T. I., Bessonov M. I.

Summary

The softened polymers are shown to be degraded with higher rate than in glassy state. The softening is accompanied by jump-like increase of the effective activation energy. The relation between the value of this jump and coefficients of the heat expansion and compressibility and heat capacity have been derived.