

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978, с. 544.
2. Сагдиева З. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТИ, 1983, с. 27.
3. Тагер А. А., Каргин В. А. Коллоид. журн., 1948, т. 10, № 6, с. 455.
4. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
5. Meier D. J. J. Polymer Sci., 1969, № 26, р. 81.
6. Scott R. Z. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 1, p. 279.
7. Тагер А. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 657.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6.I.1985

УДК 541.64:532.72

О РОЛИ ДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

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

При проведении кинетических исследований важно знать, в кинетической или диффузионной области осуществляется наблюдаемый процесс. При высоких температурах в ПИ, как и в других полигетероариленах, возможно протекание термической, термоокислительной и гидролитической деструкции [1]. Интенсивность термоокисления должна зависеть от скорости проникновения кислорода в глубь полимера, а термогидролиза — от скорости выхода воды, которая в принципе может выделяться при разложении даже бездефектного ПИ.

Кинетические исследования деструкции ПИ проводятся довольно широко [1–7]. Их результаты обычно толкуются в предположении, что процесс проходит в кинетической области. Чтобы выяснить, насколько это обосновано, исследовали деструкцию пленок разной толщины из широко известного полипиromеллитимида ПМ.

Эксперименты проводили в изотермическом режиме на воздухе и в инертной атмосфере. О ходе деструкции судили по потере веса и по уменьшению прочности пленок. Пленки разной толщины были либо промышленного производства (типа ПМ-1), либо изготовлены в лаборатории методом термической циклизации в строго одинаковых условиях.

На рис. 1 изображены изотермы потерь веса ΔP пленками разной толщины на воздухе. Видно, что при увеличении толщины от 12 до 75 мкм скорость потери веса закономерно уменьшается. Если этот эффект связан только с замедлением диффузии кислорода в объем полимера при возрастании толщины образца, то он должен проявлять при испытаниях в инертной среде. Однако, как видно из рис. 2, отмеченное различие в потерях веса пленками в атмосфере гелия (при температурах 450, 475 и 500°) столь же существенно, как и на воздухе. Более того, количественная зависимость между скоростью потери веса $\Delta P/\Delta t$ на квазилинейном участке изотерм и толщиной h образца одинаковы в обоих случаях. Как видно из рис. 3, изотермы можно описать уравнением

$$\ln \frac{\Delta P}{\Delta t} = A - \alpha h,$$

где постоянная α не зависит от температуры и среды. Ее численное зна-

чение $\alpha = 0,022 \text{ мкм}^{-1}$ весьма устойчиво для данного ПИ, как можно судить по данным для образцов пленок ПМ, полученных в разное время, из разных мономеров в заводских и лабораторных условиях (рис. 3, а).

Эти результаты показывают, что влияние толщины пленки на термостабильность ПИ в данном случае связано не с диффузионными явлениями, а с тем, что пленки ПИ разной толщины, получаемые методом термической циклизации, неизбежно имеют разную надмолекулярную структуру. На этот счет есть и прямые данные. Так в работах [8–10] показано, что тонкие пленки имеют всегда более низкую плотность и кристалличность, чем толстые. Естественно, что они могут отличаться по

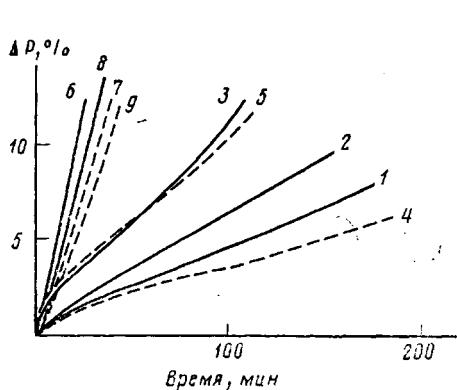


Рис. 1

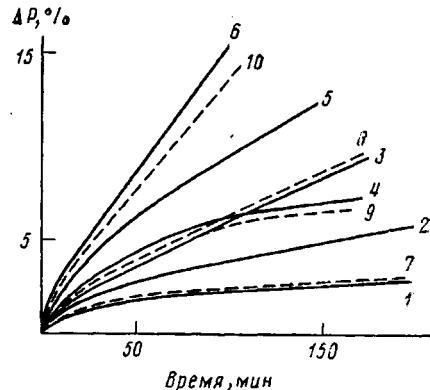


Рис. 2

Рис. 1. Потери веса образцами ПИ разной толщины при старении на воздухе. Сплошные кривые – данные для одинарных пленок при 450° толщиной 75 (1), 35 (2), 12 мкм (3) и при 500° толщиной 12 (6) и 75 мкм (8). Штриховые линии – данные для рулонов из пленки толщиной 12 мкм с эквивалентной толщиной 300 мкм при 450° (5) и 500° (7), а также из пленки толщиной 75 мкм с эквивалентной толщиной 900 мкм при 450° (4) и 500° (9)

Рис. 2. Потери веса образцами ПИ разной толщины в потоке гелия. Сплошные кривые линии – данные для одинарной пленки толщиной 75 мкм при 450 (1), 475 (2), 500° (3) и толщиной 12 мкм при 450 (4), 475 (5) и 500° (6). Штриховые линии – данные для рулонов из пленки толщиной 75 мкм (7, 8) или 12 мкм (9, 10) при 450 (7, 9) и 500° (8, 10)

термостабильности. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при анализе данных о деструкции пленок не только ПИ, но и любых других полигетероариленов.

Чтобы исключить влияние структуры и выявить в чистом виде роль толщины пленки были изготовлены образцы из пленок толщиной 12 и 75 мкм в виде рулонов, намотанных на фарфоровые стержни. Для подклейки конца пленки и герметизации рулонов с торцов использовали ПИ клей. Толщина намотки в рулоне из тонкой пленки – 150, из толстой 450 мкм. Поскольку диффузия возможна только через наружную поверхность рулонов, то они были эквивалентны пленкам толщиной 300 и 900 мкм соответственно.

Изотермы ΔP пленкой и рулонными образцами были сняты на воздухе и в гелии при температурах 450 и 500°. При 450° на воздухе ΔP пленкой 12 мкм и рулоном из нее практически совпадают (рис. 1, кривые 3 и 5). Это означает, что при толщине образца до 300 мкм при 450° диффузия кислорода не лимитирует процесс деструкции. Однако при толщине 900 мкм она уже начинает играть некоторую роль – ΔP рулоном из пленки 75 мкм (кривая 4) заметно ниже, чем для соответствующей оди-

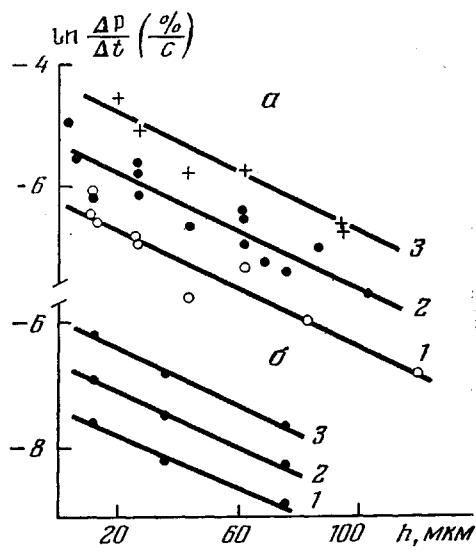


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости логарифма потери веса пленками ПИ от толщины при 450 (1), 475 (2) и 500° (3) в потоке воздуха (а) и гелия (б)

Рис. 4. Диаграммы растяжения промышленных пленок ПИ разной толщины при 20° до (сплошные кривые линии) и после старения в течение 6 ч при 350° (штриховые линии). Толщина пленок 15 (1) и 100 мкм (2)

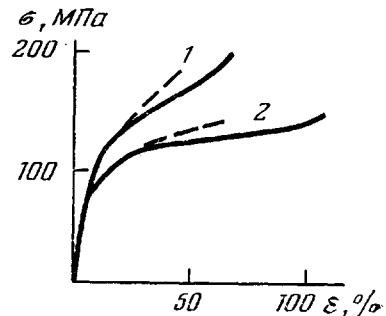


Рис. 4

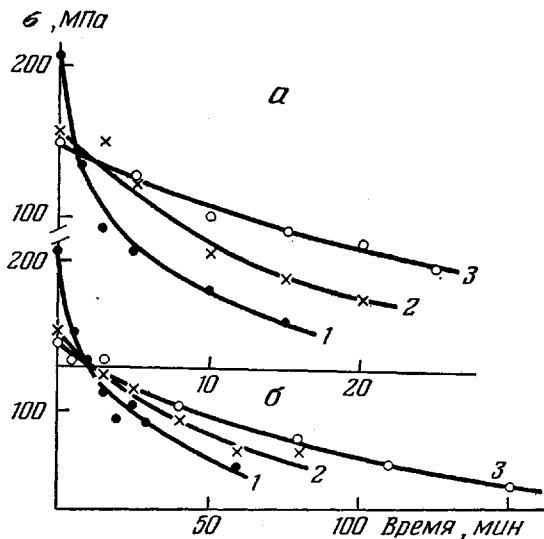


Рис. 5. Изменение предела прочности при растяжении пленок ПИ толщиной 15 (1), 40 (2) и 100 мкм (3) в ходе старения при 500° на воздухе (а) и в среде азота (б)

нарной пленки (кривая 1). При 500° уже в обоих рулонах деструкция идет медленнее, чем в одинарных пленках (рис. 1, кривые 6 и 7, 8 и 9), т. е. при таких температурах деструкция ускоряется настолько, что расход кислорода, растворенного в полимере, не успевает компенсироваться его поступлением извне за счет диффузии.

В атмосфере гелия (рис. 2) ΔP для рулона и одинарных пленок различаются сравнительно немного как при 450, так и при 500° (кривые 7 и 1; 8 и 3; 9 и 4; 10 и 6). Это показывает, что летучие продукты термической деструкции, в том числе и вода, достаточно свободно диффундируют при этих температурах через слои толщиной ~ 1 мм, не оказывая заметного влияния на скорость процесса распада ПИ.

Таким образом, можно утверждать, что при нагревании пленок ПИ толщиной ~100–150 мкм в открытом объеме до 500° гидролитические процессы выражены слабо. Однако такие условия реализуются, как правило, лишь в лаборатории. На практике пленки ПИ обычно работают в полузакрытых или закрытых объемах, диффузия летучих продуктов из которых ограничена. В этих условиях гидролиз может играть более значительную роль.

Помимо термогравиметрических измерений были получены также данные по изменению механических свойств пленок ПИ разной толщины при тепловом старении. На рис. 4 приведены кривые растяжения пленок разной толщины до и после старения в течение 6 ч при 350° на воздухе. Как видно, диаграммы растяжения ни до, ни после старения не совпадают друг с другом. Это свидетельствует о справедливости предположения о различиях в структуре этих пленок. По ходу старения прочность уменьшается (рис. 5), причем тем быстрее, чем тоньше пленка. Эта закономерность сохраняется в воздушной и в инертной среде. Тот факт, что влияние толщины на скорость старения проявляется и в инертной среде, еще раз свидетельствует о том, что причина этого влияния не связана с диффузией кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Е., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 150.
2. Dine-Hart R. A., Parker D. B. V., Wright W. W. Brit. Polymer J., 1971, v. 3, № 5, p. 222.
3. Dine-Hart R. A., Parker D. B. V., Wright W. W. Brit. Polymer J., 1971, v. 3, № 5, p. 235.
4. Телешова А. С., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2309.
5. Анненкова Н. Г., Коварская Б. М., Гурьянова В. В., Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 134.
6. Котон М. М., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1654.
7. Явич Е. Н., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Адррова Н. А. Пласт. массы, 1972, № 11, с. 64.
8. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 103.
9. Лурье Е. Г., Казарян Л. Г., Коэрига В. В., Лебединская М. Л., Участкина Э. Л., Добротогова М. Л., Емельянова Л. Н. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 59.
10. Емельянова Л. Н., Лурье Е. Г., Казарян Л. Г., Краснопольская И. А., Воробьев В. Д. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 21.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7.I.1985

УДК 541(127+64) : 536.7

О СВЯЗИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАУЧУК-ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТНЫХ СИСТЕМ С ИХ ФАЗОВОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ

Межиковский С. М., Жильцова Л. А., Чалых А. Е.

Сведения о кинетике полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) в полимерных средах ограничены [1–5], а влияние фазового состояния систем полимер – ОЭА на процессы, протекающие при их отверждении, до сих пор детально не изучены [6–8]. Для понимания же механизмов формирования структуры полимер – ОЭА композитов (отверженных смесей) и для разработки методов регулирования свойств смесевых систем принципиальное значение имеет решение вопроса о том, влияет ли