

Таблица 3

Частоты некоторых колебаний в ИК-спектрах продукта II и диэтилтрифторацетамида

Вещество	$\nu, \text{см}^{-1}$ (отнесение по работе [10])						
	NH	Амид-I	Амид-II	Амид-III	Амид-V	-OH	-C-O-
Продукт II	3100, 3180, 3280	1690	1580 *	1295	750	3370 *, 980	1350
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCCF}_3$	-	1690	-	-	-	-	-

* Перекрывается полосой первичных аминогрупп.

аспекты ступенчатой полимеризации ЭИ в инертных неполярных средах и причины ускорения роста цепей требуют дополнительного изучения.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Зейфману за предоставление образца диэтилтрифторацетамида.

ЛИТЕРАТУРА

- Джонс Г. Л. Катионная полимеризация. М., 1966. С. 584.
- Гембциккий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленимин. М., 1971. С. 203.
- Гембциккий П. А., Чмарин А. И., Клеццева Н. А., Жук Д. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1505.
- Андронов В. Н., Соломина Л. В., Авакян В. Г., Жук Д. С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1593.
- Громова Г. Л., Березкин В. Г., Гембциккий П. А., Жук Д. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 240.
- Тимофеева Л. М., Авакян В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1557.
- Энгелис С. Г., Тагер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М., 1973. С. 416.
- Лебедева Т. Л. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 47.
- Луковкин Г. М., Пшежецкий В. С. // Синтез, свойства и практическое использование полистиленимина. М., 1974. С. 19.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 558.
- Базилевский М. В., Колдобский С. Г., Тихомиров В. А. // Успехи химии. 1986. № 10. С. 1667.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
17.III.1988

УДК 541(64+14)

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК В ПОЛЕ
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Калонтаров Л. И., Марупов Р., Шукuros Т.

Проблема разрушения полимерных материалов в поле интенсивного оптического излучения имеет большой научный и практический интерес. Значительное число работ в этой области посвящено лазерному пробою прозрачных полимеров [1-4]. Представляло интерес исследовать процесс лазерной деструкции поглощающих полимеров. С этой целью в качестве объекта исследования был выбран полипиромеллитимид ПМ-1, обладающий собственной полосой поглощения в видимой области спектра, в край которой попадает излучение аргонового лазера ($\lambda=514,5$ нм).

Образцы полимера в виде пленок толщиной 45 мкм подвергали воздействию указанного лазерного излучения по методике, описанной в работе [4]. Было обнаружено, что в процессе облучения ПИ-пленка изменяет свой цвет от желтого до темно-коричневого. Затем происходит сажеобразование, пленка начинает гореть и в конечном итоге пробивается. Аналогичные изменения окраски, а также карбонизацию наблюдали в работе [5] при исследовании высокотемпературных превращений в ПИ, откуда следует, что лазерная деструкция последних протекает по термохимическому механизму. Поскольку продукты деструкции окрашены и поэтому эффективно поглощают излучение, в данном случае имеет место положительная обратная связь между деструкцией, ведущей к появлению поглощающих продуктов, и температурой, определяемой поглощенной интенсивностью излучения, т. е. должна развиваться термохимическая неустойчивость. Действительно, из рис. 1 следует, что сразу после начала облучения происходит резкий рост концентрации поглощающих продуктов, характерный для термохимической неустойчивости. Однако в отличие от (первично) прозрачных полимеров [4] кинетические кривые (рис. 1) не имеют активационного участка. Это объясняется, по-видимому, тем, что из-за высокой начальной температуры T_0 (температура до развития неустойчивости), которая определяется начальной интенсивностью поглощенного излучения, время активации термохимической неустойчивости, резко уменьшающееся с ростом T_0 [4], настолько мало, что не обнаруживается в наших экспериментах.

Скорость изменения концентрации поглощающих продуктов зависит от интенсивности излучения, увеличиваясь с ростом последней. Однако попытки рассчитать по кинетическим кривым (рис. 1) константы скорости процесса деструкции оказались неудачными, поскольку кривые не подчиняются закону первого порядка. Этот факт служит еще одним подтверждением автокатализического характера лазерной деструкции ПИ за счет упомянутой выше положительной обратной связи.

Время от начала облучения до момента пробоя ПИ-пленки $t_{\text{пр}}$ сильно зависит от интенсивности излучения (рис. 2, кривая 1). В полулогарифмических координатах эта зависимость с достаточной точностью превращается в прямую линию (рис. 2, кривая 2), на основании чего можно записать следующее эмпирическое выражение для лазерной долговечности ПИ:

$$t_{\text{пр}} = A \exp(-aI),$$

где I – интенсивность излучения, A и a – некоторые константы. Из рис. 1 видно, что концентрация поглощающих продуктов, а следовательно, и температура в момент пробоя возрастают с увеличением интенсивности. Таким образом, пробой ПИ-пленки происходит не при достижении какой-то определенной концентрации или температуры, а зависит от другого фактора, скорее всего от скорости деструкции. Следовательно, лазерный пробой ПИ носит не критический, а кинетический характер.

В работе [6] исследовались структурные превращения в ПИ-пленке под действием излучения CO₂-лазера (10,6 мкм). Были обнаружены такие же изменения цвета, как и в наших экспериментах. При сравнении действия ИК-лазерного излучения с высокотемпературным нагревом оказалось, что характерные времена структурных превращений во втором случае значительно выше (30–40 с – быстрое нагревание, 0,5–1 с – CO₂-лазер, $I=70$ Вт/см²). Авторы работы [6] связали данное явление с возмущающим действием лазерного излучения на определенные колебательные степени свободы макромолекул ПИ. Однако наши исследования показывают, что подобных изменений можно добиться видимым лазерным излучением за те же времена, причем при значительно меньшей интенсивности ($t_{\text{пр}}=1$ с при $I \approx 3$ Вт/см²). Это означает, что ускорение структурных превращений в ПИ при лазерном воздействии обусловлено не селективным

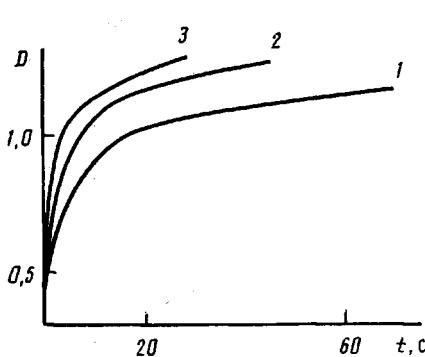


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость оптической плотности ПИ-пленок на лазерной частоте от времени облучения вплоть до пробоя. $I=1,53$ (1); $1,67$ (2); $1,71$ Вт/см 2 (3). $t_{\text{пр}}=72$ (1); 46 (2); 33 с (3)

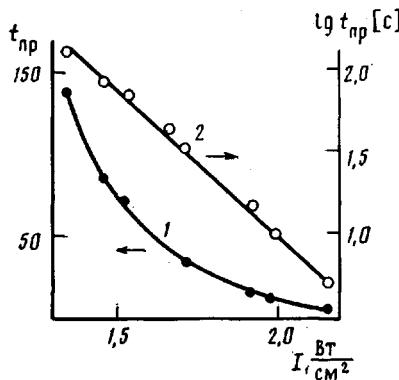


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени от начала облучения до момента пробоя ПИ-пленок от интенсивности лазерного излучения

действием на колебательные состояния макромолекул, а наличием обратной связи между тепловой и «химической» степенями свободы (при этом коэффициент передачи в цепи обратной связи зависит от длины волны и интенсивности излучения), а также макроскопической неравновесностью процессов лазерного нагревания, когда температура может изменяться быстрее, чем происходит реакция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутенин А. Б., Коган Б. Я. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 10. С. 2149.
2. Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 6. С. 1084.
3. Журков С. Н., Петров В. А., Чмель А. Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 4. С. 745.
4. Калонтаров Л. И., Марупов Р., Абдуллоев Н. С. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 10. С. 1380.
5. Kabilov Z. A., Muinov T. M., Schibaev L. A., Sazanov Yu. N., Korzavin L. N., Prokhorchuk N. R. // Thermochim Acta. 1979. № 28. P. 333.
6. Виноградов Б. А., Михайлова Н. В., Копылов В. Б., Шмагин Ю. И., Баклагина Ю. Г., Кольцов А. И., Сидорович А. В., Котон М. М., Любовицкий В. П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1399.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию
22.III.1988

УДК 541.64 : 539.3

ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ЭПОКСИДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Липская В. А., Волосков Г. А., Устинова А. М.,
Гончарова О. В., Солоницына Т. Е., Морозов В. Н.

Известно, что большинство процессов сорбции жидкостей (в частности, влаги) изотропными гомогенными материалами описывается вторым уравнением Фика [1]

$$M_t = M_\infty \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$