

13. Southard J. C., Milner R. T. The Heat Capacity of Tricalcium Phosphate between 15 and 298 K.—J. of the Am. Chem. Soc., 1935, vol. 57, p. 983—984.

14. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М.: Химия, 1970, с. 332—335.

15. Mesmer E., Irani R. R. Changes in Entalpy During the Heating of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.—J. of Chem. and Eng. Data, 1963, vol. 8, N 4, p. 530—532.

16. Egan E. P., Jr., Wakefield Z. T. Thermodynamic Properties of Calcium Metaphosphate, 10 to 1400 K.—J. of the Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 4245—4249.

17. Egan E. P., Jr., Wakefield Z. T. Thermodynamic Properties of Calcium Pyrophosphate, 10 to 1700 K.—J. of the Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 558—561.

18. Азиев Р. Г. Физико-химическое исследование термической диссоциации фосфатов. Автореф. канд. дис.— М., 1967.

19. Kelley K. K. High-temperature heat-content, heat-capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds.— Wash., 1966.

20. Брицке Э. В., Веселовский Б. Б. Фосфат кальция и его термические свойства.— Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1937, № 4, с. 479—488.

21. Соколов В. А., Рубинчик С. М., Банашек Е. И., Буровая Э. Е. Энтальпия тетракальцийфосфата в интервале температур 300—1600 К.— Неорганические материалы, 1966, т. 2, № 4, с. 717—720.

22. Дьямантиди П. А., Калмыков С. И., Сотова Н. М. Расчет термодинамических констант ультрафосфатов кальция.— Труды Института хим. наук АН КазССР, 1975, т. 40, с. 49—55.

23. Hill W. L., Faust G. T., Reynolds D. S. The Binary System P_2O_5 — 2CaO . P_2O_5 .— Am. J. of Science, 1944, vol. 242, p. 457—477.

24. Темкин М. И., Шварцман Л. А. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике.— Успехи химии, 1948, т. 17, вып. 2, с. 259—263.

25. Бысюк В. В., Дзюба Е. Д., Моссэ А. Л. и др. Некоторые результаты опытных работ по получению конденсированных фосфатов кальция плазмохимическим методом.— В сб.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по плазмохимической технологии и аппаратостроению.— М., 1977, т. 1, с. 41—42.

Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова АН БССР

Поступила в редакцию
10.05.79

УДК 541.64:536.4

Н. Р. ПРОКОПЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДА ПМ МЕТОДОМ ДЕРИВАТОГРАФИИ

Для изготовления полимерных изделий, которые могут эксплуатироваться при повышенных температурах и механических напряжениях, наиболее перспективными являются ароматические полиимиды (ПИ). В связи с развитием промышленного способа получения ПИ ПМ* как за рубежом, так и в СССР исследования термического разложения этого полимера приобрели особую практическую и научную значимость. При изучении механизмов термической и термоокислительной деструкции, которое проводилось в основном методом газовой выделения, были установлены важные закономерности распада макромолекул ПИ [1—9]. Однако до настоящего времени не установлено, в жидкой или твердой фазе протекают эти превращения. Кроме того, встречающиеся в литературе данные об эффективной энергии активации процесса деструкции (E) ПМ весьма противоречивы. Так, например, для энергии активации термического разложения приводятся значения от 309 [1, 2] до 167 [4] кДж/моль, а для E термоокисления — от 213 [5] до 142 [1, 2] кДж/моль. Поскольку энергия активации разрушения макромолекулы является важной характеристикой полимера (величина E — мера

* ПМ — полимер на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира.

его термостойкости, теплостойкости [10] и теоретической прочности [11]), а также в связи с отсутствием литературных данных о температуре плавления, порядке и предэкспоненциальном множителе кинетического уравнения реакций термической и термоокислительной деструкции ПМ, представлялось целесообразным продолжить исследования в этом направлении. В качестве метода исследования был выбран метод дериватографии, необоснованно мало применявшийся ранее при термическом анализе ПИ.

Экспериментальная часть. Объектом исследования служила промышленная ПИ пленка толщиной 40 мкм. Испытания проводились на

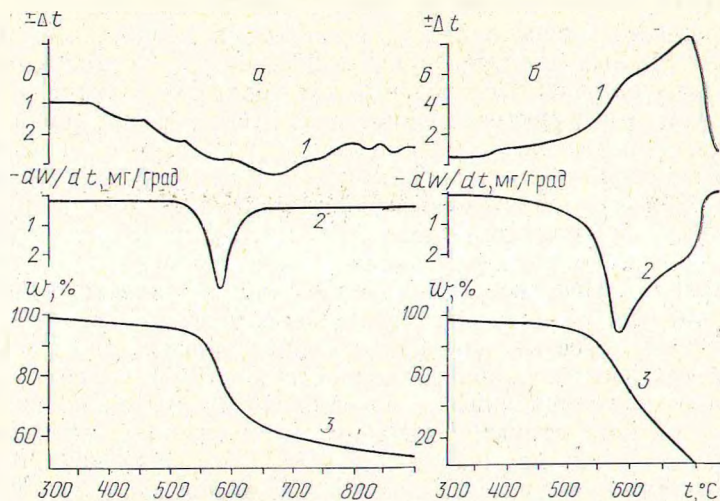


Рис. 1. Термограммы (1), дифференциальные (2) и интегральные (3) термогравиметрические кривые деструкции ПИ ПМ в аргоне (а) и на воздухе (б), снятые при скорости нагревания 5 град/мин

дериватографе фирмы «МОМ» типа OD-103 на воздухе и в атмосфере инертного газа со скоростью подъема температуры 2,5; 5,0; 10,0; 15,5 град/мин. Навески образцов составляли 100 мг. В качестве инертного материала для ДТА использована окись алюминия (100 мг), прокаленная до 1200 °С. При проведении термодеструкции в инертной атмосфере для полного удаления воздуха из тигля в реакционный объем до начала нагревания в течение 1 ч подавался аргон, предварительно очищенный от влаги и кислорода на колонках с силикагелем, цеолитом и хромоникелевым катализатором. С целью получения достоверных значений кинетических параметров расчет их проводился четырьмя независимыми методами: Фримена — Кэррола [12], Райха — Фуосса [13, 14], Андерсена [15] и Райха [16].

Результаты и их обсуждение. Как следует из дериватограмм (рис. 1, кривые 3), при нагревании как в аргоне, так и на воздухе в области температур 25—380 °С происходит уменьшение массы пленки ПМ примерно на 2%, связанное, по всей вероятности, с удалением адсорбированной влаги. Кривые ДТГ показывают, что температура начала потери массы ПИ в аргоне 520 °С, а на воздухе — всего лишь 380—400 °С. Поскольку превращения, которые претерпевает полимер на воздухе при 380—400 °С, не проявляются на кривой ДТА в виде значительного эндотермического эффекта, эту область температур нельзя связать с началом интенсивного распада основной цепи ПМ. Ранее было показано [9], что при высокотемпературном окислении ПМ в области 400 °С протекают окислительные процессы, сопровождающиеся выделением H_2O , CO , CO_2 , источником которых, по мнению авторов [9], являются как

амидные связи, всегда присутствующие в ПИ при двухстадийном способе их получения [2], так и бензольные кольца. Следует подчеркнуть, однако, что выделение образовавшихся газообразных продуктов термooкисления возможно лишь при достижении макромолекулами достаточной подвижности, так как «запертые» при более низкой температуре в жесткой полимерной структуре низкомолекулярные продукты не могут выйти из массы полимера. Таким образом, вполне очевидно, что зафиксированная на дериватограммах температура 380—400 °С (рис. 1, кривые 1) является температурой стеклования ПИ ПМ. Ее значение хорошо согласуется с величиной t_c , полученной нами недавно [17, 18] другими методами. При температурах свыше 400 °С, как следует из кривых ДТА, превращения, происходящие в полимере на воздухе и в аргоне, не адекватны. Сложный характер кривых ДТА на этом этапе можно объяснить противоположностью протекающих тепловых реакций: образование новых связей и структурирование идут с выделением тепла, а плавление и удаление летучих продуктов деструкции — с поглощением. Суммарное значение теплот в каждый данный момент и определяет знак процесса в целом. Анализ кривых ДТА показывает, что, по-видимому, при 470—480 °С наблюдается плавление ПИ ПМ, вслед за которым параллельно протекают процессы распада макромолекул полимера и его структурирование. Нечеткое разрешение эндотермического пика плавления на кривой ДТА в аргоне обусловлено, вероятно, не только наложением друг на друга перечисленных выше процессов, но и в первую очередь низкой степенью кристалличности (~10%) пленки ПМ. Дополнительным подтверждением, позволяющим судить о протекании плавления и реакций структурирования, могут служить также результаты термомеханических испытаний ПМ [18]. Поскольку экзотермические реакции структурирования с большей долей вероятности протекают при повышенных температурах (780—900 °С), то это отражается на термограмме, снятой в аргоне. При снятии кривой ДТА на воздухе в области 500—700 °С появляется сильный максимум экзотермического процесса, который можно отнести за счет образования при нагревании в присутствии кислорода промежуточных продуктов окисления — циклических перекисей [19], распадающихся при дальнейшем подъеме температуры с образованием CO_2 , CO и H_2O . При 500—520 °С на кривой ДТГ наблюдается увеличение скорости падения массы полимера, переходящее в резкий «всплеск», свидетельствующий о разрушении основной структуры. Точка перехода медленного начального процесса в быстрый на кривой ДТГ (520 °С) соответствует, по всей видимости, температуре начала разрушения имидных циклов, а следовательно, и связей в цепи главных валентностей полимера. Дополнительным аргументом в пользу высказанного соображения могут служить данные работ [4, 8], в которых было показано, что термический распад имидных циклов идет преимущественно с образованием CO и арилизонаната, а при разложении ПИ в области 500 °С наблюдается резкое возрастание доли CO в газовой фазе.

Анализ интегральных термогравиметрических кривых, полученных в аргоне и на воздухе (рис. 1, кривые 3), показывает, что деструктивные процессы в ПИ резко ускоряются в присутствии кислорода. На воздухе ПМ полностью сгорает при 700 °С, в то время как в инертной среде при этой температуре остается 60% стабильного углеродистого остатка (при 900 °С остается свыше 55% карбонизованного остатка). Максимальная скорость разложения ПИ составляет на воздухе 0,057 мг/с при 590 °С, а в аргоне — 0,053 мг/с при 582 °С. Симметричность S-образных кривых ТГ и пиков на кривых ДТГ, снятых в аргоне, и асимметричность снятых на воздухе указывает на то, что в инертной атмосфере процесс деструкции полимера протекает по одному и тому же механизму во всем температурном интервале разложения (кинетические параметры остаются

ся неизменными), а на воздухе процесс распада макромолекул усложняется и с повышением температуры происходят изменения в кинетике термоокислительной деструкции.

Расчет кинетических параметров: энергии активации (E), порядка реакции (n) и предэкспоненциального множителя (A) производился несколькими наиболее точными методами, основанными на соответствующей математической обработке кривых ТГ и формальном кинетическом уравнении,

$$R_t = - \frac{dW}{dt} = kW^n,$$

где W — масса образца, расходуемая в реакции, в предположении, что для реакции разложения полимера справедливо уравнение Аррениуса.

Кинетические параметры, приведенные в таблице, показывают, что процесс термической деструкции ПИ ПМ в инертной атмосфере протекает по первому порядку с энергией активации 222—226 кДж/моль и предэкспоненциальным множителем, равным $10^{10,22} \text{ с}^{-1}$, неизменными в интервале температур 500—700 °С. Сопоставляя полученное значение E ПИ ПМ с E термической деструкции других полимеров, отметим, что ПИ обладает одним из самых высоких значений E (так, например, по данным Мадорского [20], E полиакрилонитрила — 130, найлона — 142, полиэтилентерефталата — 159, целлюлозы — 209, полипропилена — 242 и полиэтилена — 263 кДж/моль). Наряду с этим обращает на себя внимание и тот факт, что значение величины E , равное 226 кДж/моль, существенно ниже прочности наиболее «слабой» связи N — Ph в ПИ, равной 322 кДж/моль [10]. Это связано, по-видимому, с тем, что введение в ПИ цепь между бензольными кольцами «шарнирного» атома кислорода вызывает нарушение сопряжения в полимерной системе и изменение электронных характеристик атома азота, приводя-

Кинетические параметры термической и термоокислительной деструкции ПИ ПМ

Интервал температур	Степень превращения, %	E , кДж/моль	n	A , с^{-1}	Метод расчета
А р г о н					
500—582	2—15	251	0,99	—	[12]
582—605	15—28	201	1,14	—	
500—700	2—38,8	222	0,93	$10^{10,22}$	[13, 14]
В о з д у х					
500—590	0—39	121	0,4	—	[12]
590—680	39—91	38	0,1	—	
450—590	0—39	146	0,3	$10^{6,8}$	[13, 14]
590—700	39—95	67	0,1	$10^{2,1}$	
520—580	10	167	0,05	$10^{9,1}$	[15]
560—630	30	84	0,06	$10^{3,7}$	
580—730	50	8	0,57	$10^{-1,79}$	
600—880	70	8	0,60	$10^{-1,88}$	
630—690	90	8	0,94	$10^{-1,98}$	
550—600	20	159	—	$10^{4,22}$	[16]
570—670	40	109	—	$10^{0,62}$	
590—790	60	50	—	$10^{1,32}$	
610—770	80	54	—	$10^{1,32}$	

щих к «разупрочнению» связи N — Ph, по которой происходит разрушение макромолекул ПМ.

Кинетические параметры деструкции ПИ на воздухе (таблица) показывают, что при температуре свыше 500 °С, несомненно, имеет место окисление полимера, происходящее с небольшой (146 кДж/моль) энергией активации и дробным порядком реакции, приближающимся к нулю. Низкое значение E свидетельствует о том, что при нагревании полимера в воздушной среде происходит разложение не самого полимера, а промежуточных продуктов его окисления. Нулевой порядок реакции можно объяснить автокаталитическим характером сложного процесса

термоокислительного разложения ПИ [7, 9]. Авторы [7] полагают, что автокатализ при термоокислении ПИ связан с активирующим действием парамагнитных центров, возникающих в ходе окисления. В связи с

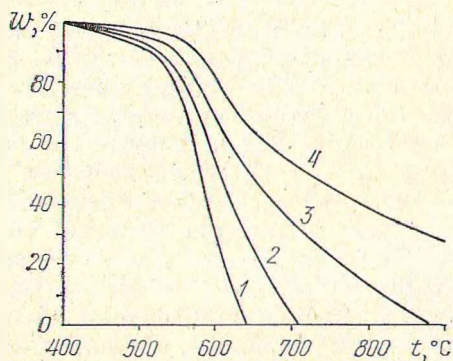


Рис. 2. Кривые ТГ ПИ ПМ при нагревании на воздухе со скоростью 2,5 град/мин (1), 5 (2), 10 (3), 15,5 град/мин (4)

этим было интересно проследить изменение кинетических параметров реакции термоокисления ПИ с изменением степени его превращения. С этой целью был проведен термогравиметрический анализ пленки ПМ с различными скоростями подъема температуры, результаты которого представлены на рис. 2.

Из семейства полученных кривых ТГ методами Андерсена и Райха были определены параметры E , n , A при степенях превращения ПИ от 10 до 90% через каждые 10% (таблица). Анализ данных таблицы показывает, что в общей сумме реакций, протекающих при термоокислительной деструкции ПИ, на первых стадиях процесса преобладают окисление ПМ и разложение промежуточных продуктов окисления, катализирующих процесс (до температуры 580 °С имеет место нулевой порядок брутто-реакции, которая протекает с «самоускорением»). При степенях превращения свыше 50%, когда промежуточные продукты окисления исчерпываются, возрастает вклад термораспада, что приводит к «самостабилизации» процесса — выходу E на постоянное значение и его увеличению (порядок реакции при этом приближается к единице; это характерно для термодеструкции). Второй причиной «самостабилизации» термоокислительного разложения может служить, по-видимому, ингибирование процесса за счет полисопряженных систем, возникающих на глубоких стадиях превращения при образовании интермолекулярных связей и циклизации [21]. Таким образом, в зависимости от концентрации промежуточных продуктов окисления и (или) парамагнитных центров, образующихся при термоокислительной деструкции полимера, наблюдается «самоускорение» или «самостабилизация» разложения.

На основании сказанного следует подчеркнуть, что термоокисление полимера начинается в твердой фазе в интервале температур 350—380 °С, затем при 470—480 °С процесс становится жидкофазным, а в области 600 °С и выше из-за сильного структурирования, по всей вероятности, вновь протекает в твердой фазе. Термическое разложение ПМ имеет место лишь при температурах свыше 520 °С, начинаясь сразу в расплаве полимера и заканчиваясь в карбонизованном остатке. Присут-

ствии кислорода в реакционной зоне сильно сказывается на кинетике деструкции полимера (снижаются начальные значения: E с 226 до 146 кДж/моль, A — с $10^{10,22}$ до $10^{8,8}$ с⁻¹, а порядок реакции вместо первого становится нулевым). Кроме того, кинетические параметры термоокисления постоянно изменяются по мере хода реакции в связи с явлениями «самоускорения» или «самостабилизации» процесса.

Summary

Relaxation and phase changes as well as kinetics of thermal and thermooxidative decomposition processes of polyimide PM-polymer based on pyromellitic acid dianhydride and 4,4-diaminodiphenyl ether has been investigated by derivatography technique. The kinetic parameters of polymer decomposition in inert and air media have been compared to show the phenomena of «self-stabilization» or «self-acceleration» to occur under decomposition in air media depending on the concentration of intermediate oxidation products.

Литература

1. Bruck S. D. Thermal degradation of an aromatic polypyromellitimide in air and vacuum. 1. Rates and activation energies.— *Polymer*, 1964, vol. 5, p. 435—446.
2. Bruck S. D. Thermal degradation of an aromatic polypyromellitimide in air and vacuum. 3. Pyrolytic conversion into a semiconductor.— *Polymer*, 1965, vol. 6, p. 319—322.
3. Scala L. C., Hickam W. M. The Behavior of Polypyromellitimide Resins at High Temperatures.— *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1965, vol. 9, p. 245—266.
4. Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н., Баранова С. А. Механизм термического разложения ароматических полиимидов различного химического строения.— *Высокомолек. соед.*, 1970, сер. А, т. 12, с. 873—884.
5. Грибкова П. Н., Родэ В. В., Выгодский Я. С. и др. Деструкция ароматических полиимидов при высоких температурах.— *Высокомолек. соед.*, 1970, сер. А, т. 12, с. 220—228.
6. Родэ В. В., Грибкова П. Н., Выгодский Я. С. и др. Влияние амидных звеньев на термическую устойчивость полиимидов.— *Высокомолек. соед.*, 1970, сер. А, т. 12, с. 1566—1573.
7. Анненкова Н. Г., Коварская Б. М., Гурьянова В. В. и др. Высокотемпературное окисление полиимидов.— *Высокомолек. соед.*, 1975, сер. А, т. 17, с. 134—142.
8. Оксентьевич Л. А., Бадаева М. М., Туленинова Г. И., Праведников А. Н. Исследование механизма термодеструкции соединений, моделирующих ароматические полиимиды.— *Высокомолек. соед.*, 1977, сер. А, т. 19, с. 553—559.
9. Беляков В. К., Кособуцкая А. А., Белякова Н. В. и др. Термоокислительная деструкция ароматических полиамидов и полиимидов.— *Высокомолек. соед.*, 1973, сер. А, т. 15, с. 1483—1494.
10. Прокопчук Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термомеханических свойств ориентированных полиариленимидов. Автореф. канд. дис.— *Л.*, 1977 (ИВС АН СССР).
11. Котон М. М., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. К вопросу о прочности полипиромеллитимидов и некоторых других волокнообразующих полимеров.— *ДАН СССР*, 1976, т. 230, с. 1110—1113.
12. Freeman E. S., Carroll B. The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics.— *J. Phys. Chem.*, 1958, vol. 62, p. 394—397.
13. Reich L., Lee H. T., Levi D. W. Note on the thermal degradation of teflon.— *J. Polymer. Sci.*, 1963, part B, vol. 1, p. 535—538.
14. Fuoss R. M., Salyer I. O., Wilson H. S. Evaluation of Rate Constants from Thermogravimetric Data.— *J. Polymer. Sci.*, 1964, part A, vol. 2, p. 3147—3151.
15. Anderson H. C. Order of Polymer Pyrolysis by Thermogravimetric Cycling Experiments.— *J. Polymer. Sci.*, 1964, part B, vol. 2, p. 115—116.
16. Reich L. A. Rapid Estimation of Activation Energy from Thermogravimetric Traces.— *J. Polymer. Sci.*, 1964, part B, vol. 2, p. 621—623.
17. Koton M. M., Frenkel S. Ja., Szekely T. et al. Relationships between glass transition and melting Temperatures and chemical Structures of Polypyromellitimides.— *J. of Thermal Analysis*, 1977, vol. 12, p. 187—195.
18. Прокопчук Н. Р., Крепнев В. В., Резлер Р. Я. и др. Изучение релаксационных явлений в полимерах термомеханическим методом.— *Высокомолек. соед.*, 1977, сер. А, т. 19, с. 1605—1614.
19. Коварская Б. М., Анненкова Н. Г., Гурьянова В. В., Блюменфельд А. Б. О механизме окисления полиимидов.— *Высокомолек. соед.*, 1973, сер. А, т. 15, с. 2458—2464.

20. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров.— М.: Мир, 1967, с. 319.

21. Берлин А. А. Особенности свойств полисопряженных систем и их применение для стабилизации и модификации высокополимеров.— Высокомолек. соед., 1971, сер. А, т. 13, с. 276—293.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
08.02.79*

УДК 677.494:543.422

*В. И. СУШКОУ, Г. М. ЖМЫХАУ, У. Э. ГЕЛЕР,
С. С. ГУСЕУ, У. А. ЛЯУДАНСКИ*

УПЛУУ ПРОФІЛЮ СЯЧЭННЯ НА СТРУКТУРНЫЯ І МЕХАНІЧНЫЯ УЛАСЦІВАСЦІ ПОЛІЭФІРНЫХ НІЦЕЙ

Адным са спосабаў фізічнай мадыфікацыі поліэфірных ніцей, якія вядуць да паляпшэння некаторых уласцівасцей і вырабаў на іх аснове, з'яўляецца змяненне формы папярочнага сячэння элементарных ніцей. Пры атрыманні прафіляваных ніцей аднолькавай лінейнай шчыльнасці плошча паверхні для рознай формы сячэння будзе адрознівацца. У сувязі з гэтым трэба чакаць некаторыя адрозненні ў структурнай упарадкаванасці ў аб'ёме і на паверхні прафіляваных ніцей у параўнанні з ніццю круглага сячэння. Гэта работа прысвечана вывучэнню характару структурных змяненняў для некаторых профіляў поліэфірных ніцей пры іх атрыманні.

Структурныя даследаванні праводзілі пры дапамозе метадаў многаразовага парушанага поўнага ўнутранага адбіцця (МППУА) у ІЧ вобласці і рэнтгенаструктурнага аналізу. Гэты метадавыбран не выпадкова, таму што з яго дапамогай магчыма даследаванне ніцей рознай формы сячэння ў адрозненне ад імерсійнага метада атрымання ІЧ спектраў паглынання валокнаў [1—3], які не дазваляе ў выпадку прафіляваных ніцей здабываць колькасную спектральную інфармацыю з атрыманых спектраў, паколькі не існуе спосабу разліку сапраўднай аптычнай шчыльнасці, што ўлічвае адбіццё выпраменьвання ад паверхні прафіляванай ніці і іншых фактараў, адзначаных у рабоце [2]. Акрамя таго, прымяненне метада МППУА дазваляе атрымаць спектральную інфармацыю аб структуры прыпаверхневых слаёў ніцей [4].

Спектры МППУА запісваліся ў непаларызаваным і палярызаваным святле па распрацаванай методыцы [5] на спектрафатометры UR-20 з выкарыстаннем прыстаўкі 8-разовага адбіцця на элементах з КРС-5 пры вугле падзення выпраменьвання 55° . Для запісу спектраў МППУА пры пастаяннай плошчы кантакту ніці з элементам поўнага ўнутранага адбіцця і разліку адносных аптычных шчыльнасцей палос паглынання выкарыстоўвалі паласу «ўнутранага стандарта» пры 1410 см^{-1} [6], інтэнсіўнасць якой не залежыць ад ступені арыентацыі і крышталічнасці ПЭТФ. Інтэнсіўнасць палос у спектрах МППУА вызначалі адносна базіснай лініі, праведзенай праз мінімумы паглынання пры $760, 1320, 1800\text{ см}^{-1}$. Разлік дыхраічных адносін праводзілі з улікам дапушчэнняў, зробленых у рабоце [7]. Адносная інтэнсіўнасць паласы пры 1340 см^{-1} характарызавала «крышталічнасць» [6], а дыхраізм палос пры $730, 1020, 1730\text{ см}^{-1}$ — ступень агульнай арыентацыі макрамалекулярных ланцугоў у ніці. Рэнтгенаграфічныя даследаванні праводзілі на ўстаноўцы УРС-60 з выкарыстаннем CuK_α выпраменьвання, фільтраванага Ni. Сярэдні вугал разарыентацыі крышталітаў адносна восі ніці