

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 541.64:536.4

Н. Р. ПРОКОПЧУК, Л. Н. БАТУРА

О ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИАРИМИДОВ

Исследованию связи химического строения полиаримидов (ПИ) с их термостойкостью в последнее время уделялось большое внимание. Основные выводы по этому вопросу сделаны в работе [1], в которой показано, что термостойкость ПИ определяется не только прочностью связей в макромолекуле, но и степенью молекулярного движения в полимере при высоких температурах (величиной межмолекулярного взаимодействия в системе и жесткостью макромолекул). Представляло интерес количественно и отдельно оценить влияние этих факторов на устойчивость ПИ к термической и термоокислительной деструкции.

Экспериментальная часть. Объектами исследования служили моноволокна диаметром 40—50 мк из ПИ разного химического строения (таблица). Полимеры выбирались таким образом, чтобы они наиболее сильно отличались друг от друга энергией межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) и жесткостью цепи. Поэтому выводы, полученные в данной работе, могут быть распространены на весь класс ПИ. Для исключения влияния молекулярной массы на термостойкость волокна формовали из прядильных растворов с примерно одинаковой характеристической вязкостью, достигаемой специально в процессе синтеза. Испытания термостойкости проводились на дериватографе фирмы «МОМ» типа ОД-103 на воздухе и в атмосфере инертного газа со скоростью подъема температуры 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. Температуру начала разложения ($t_{разл}$) определяли по кривым ДТГ и ДТА. Максимальная ошибка измерений массы и температуры не более 0,5%. Расчет энергии активации термической деструкции $E_{дес}$ проводился методом Райха — Фуосса [2, 3]. Математическая обработка ТГ кривых проводилась на ЭВМ серии ЕС по программе, составленной на алгоритмическом языке ФОРТРАН. Точность расчета $E_{дес} \pm 1$ ккал/моль. $E_{м.в}$ определяли по методу [4, 5]. Относительная гибкость повторяющегося звена цепи f (или связанная с ней величина эквивалентной жесткости $1-f$) рассчитывалась по формуле [6]

$$f = \frac{\text{число гибких связей}}{\text{сумма гибких и жестких связей}}$$

В нашем случае за гибкие принимались связи, вокруг которых возможен хотя бы ограниченный поворот прилежащего участка полимерной цепи, а за жесткие — связи, вокруг которых возможны лишь крутильные ко-

Термостойкость ПИ в связи с их химическим строением

№ полимера	Химическое строение звена	$t_{\text{разл}}^{\circ}\text{C}$		$E_{\text{дес}}^{\circ}$ ккал/моль		$E_{\text{м.в.}}^{\circ}$ ккал/моль	$1-f$
		ар-гон	воздух	ар-гон	воздух		
1		554	500	52	31	52	1
2		550	495	52	31	52	1
3		534	506	52	31	46	0,67
4		535	503	51	33	33	0,75
5		532	501	51	34	33	0,67
6		532	502	51	34	34	0,67
7		531	500	51	32	25	0,5
8		530	499	53	35	10	0,67
9		528	495	52	33	11	0,5
10		523	496	52	32	8	0,4

лебания отдельных фрагментов макромолекулы, не влекущие за собой изменения ее конформации в целом. Определенная таким образом величина эквивалентной жесткости цепи $1-f$ может меняться от 0 до 1 (таблица).

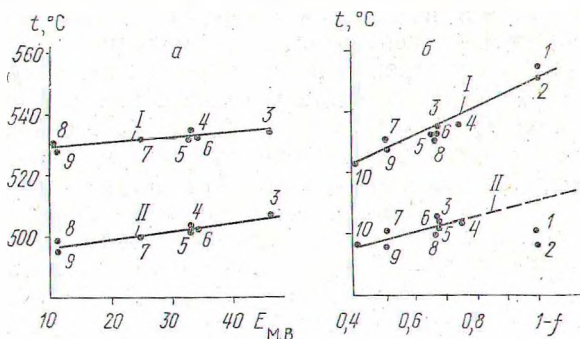
Результаты и их обсуждение. Из данных, представленных в таблице, следует, что устойчивость ПИ к термической и термоокислительной деструкции зависит от химического строения, но незначительно. $t_{\text{разл}}$ в инертной среде с изменением конфигурации макромолекул отличается на 31° , а в воздушной — на 11° . Полученный результат соответствует литературным данным, согласно которым температуры начала быстрого

распада ПИ весьма близки [7]. Энергия активации процессов разложения ПИ (таблица) не зависит от их химического строения в инертной среде и очень мало зависит на воздухе. На основании этих данных можно заключить, что макромолекулы всех ПИ независимо от их химического строения распадаются по одному и тому же механизму. Распад цепей, вероятнее всего, начинается с разложения имидных циклов, вслед за которыми рвутся «шарнирные» связи, соединяющие фениленовые звенья. К аналогичному выводу, а именно что разрушение макромолекул ПИ начинается на стыке диаминных и диангидридных фрагментов, т.е. со связей C—N, один из авторов [6] пришел ранее, анализируя данные оптико-механических экспериментов по определению теоретической прочности ПИ, при рассмотрении процесса механодеструкции этих полимеров. Данный вывод подтверждается еще и тем, что процесс имидизации при получении ПИ никогда не протекает на 100% и ПИ следует рассматривать как статистические сополимеры амидокислот и имидов. Незациклизованные звенья приносят в ПИ цепи одни и те же наиболее слабые амидные связи. Согласно последним данным по деструкции ароматических полиамидов [8], на начальной стадии предпочтительно рвутся связи Ph—CO и N—CO, распад связи Ph—N маловероятен.

Сложные превращения, происходящие в процессе термической и термоокислительной деструкции, у всех ПИ однотипны и аналогичны превращениям, имеющим место в полимере № 8 (таблица) и рассмотренным ранее [9]. Наличие реакции первого порядка при разложении в аргоне [9] указывает на то, что при термодеструкции ПИ имеет место механизм случайных разрывов связей с образованием свободных радикалов. В присутствии кислорода воздуха за счет окисления аминогрупп, гидролиза ПИ водой, выделяющейся при окислении этих групп, и катализа окислительных процессов парамагнитными продуктами [9] скорость термического разложения ПИ значительно увеличивается. Соответственно для образцов ПИ аналогичного химического строения $E_{\text{дес}}$ на воздухе на 17—21 ккал/моль ниже, чем в аргоне. Из проведенного анализа данных, представленных в таблице, следует, что наблюдаемые изменения термостойкости, вызванные вариацией химического строения ПИ, не зависят от энергетического фактора (прочности химических связей) и полностью обусловлены кинетическим фактором (степенью молекулярного движения).

Для количественной и отдельной оценки влияния параметров $E_{\text{м.в}}$ и $1-f$ на термостойкость ПИ рассмотрим две группы полимеров: 3—9 (рисунок, а) и 1—10 (рисунок, б). Полимеры первой группы характеризуются незначительно изменяющейся жесткостью макромолекул ($1-f$ в среднем составляет $\sim 0,63$) и отличающейся (более чем в пять раз) $E_{\text{м.в}}$. У полимеров второй группы сильно изменяются оба параметра: $E_{\text{м.в}}$ с 8 до 52 ккал/моль и жесткость—с 0,4 до 1,0. Как видно из рисунка, а, $t_{\text{разл}}$ с увеличением $E_{\text{м.в}}$ с 8 до 46 ккал/моль возрастает всего лишь на 6—8°, что не намного превышает погрешность определения $t_{\text{разл}}$ (2—3°) методом дериватографии. Кроме того, полимеры № 3—6 имеют несколько более высокие значения параметра $1-f$, а ПИ № 7—9—более низкие, чем среднее значение, равное 0,63 (таблица). Учитывая оба обстоятельства, следует признать, что термостойкость ПИ не зависит от $E_{\text{м.в}}$. Это впервые установленное в настоящей работе положение становится очевидным, если принять во внимание, что деструкция макромолекул происходит в расплаве (температуры плавления ПИ рассматриваемого химического строения находятся в интервале 405—500 °С), когда оставшаяся доля межмолекулярного взаимодействия невелика и примерно одинакова (значения $E_{\text{м.в}}$, приводимые в настоящей работе, соответствуют 20 °С). Возрастание параметра $1-f$ в 2,5 раза вызывает повышение $t_{\text{разл}}$ ПИ в инертной среде на 28° и в воздушной на 15° (рисунок, б). Повышение жесткости макромолекул, снижающее сегментальную подвижность, тормозит развитие цепных свободно-радикальных

деструктивных процессов вследствие рекомбинации первичных радикалов в клетке, что и определяет возрастание термостойкости полимеров. При этом, однако, введение сильных электроноакцепторных групп (атомов O) между бензольными кольцами увеличивает дефицит электронной плотности у атома азота, а следовательно, при прочих равных условиях повышает устойчивость полимеров на основе низкоосновных диаминов (№ 8—10) к термоокислению. Поэтому линия II на рисунке, б имеет меньший угол наклона, чем линия I (повышение $t_{\text{разл}}$ при увеличении $1-f$ с 0,4 до 1 на 15° , а не на 28°). Выпадение из зависимости II (рису-



Зависимость температуры разложения полиаримидов от энергии межмолекулярного взаимодействия (а) и жесткости цепи (б) в аргоне—I и на воздухе—II. Номера точек соответствуют номерам полимера в таблице

нок, б) точек № 1, 2 можно объяснить повышенной химической дефектностью макромолекул ПИ № 1, 2. Исключительно высокая жесткость цепей этих полимеров обуславливает наличие большего числа реакционноспособных групп, оставшихся в результате неполной циклизации и подвергающихся воздействию кислорода при более низких температурах.

Выводы

1. Впервые произведена количественная и раздельная оценка влияния различных факторов, вызываемого вариацией химического строения, на термостойкость ПИ.

2. Термостойкость ПИ определяется главным образом энергетическим фактором (\sim на 95%). Поскольку наиболее слабые химические связи, лимитирующие прочность макромолекул у всех ПИ, одни и те же, термостойкость ПИ мало зависит от их химического строения.

3. Термостойкость ПИ может быть повышена (\sim на 5%) подбором соответствующих конфигураций макромолекул, обеспечивающих максимальную жесткость цепи. Влияние жесткости макромолекул на $t_{\text{разл}}$ в случае ПИ уменьшается противоположно действующей химической дефектностью цепей, возрастающей с ростом $1-f$.

4. Температура разложения полимеров не зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия.

Summary

It is found that thermal stability of polyarimides depends slightly on their chemical structure. The resistance of polyarimides to thermal and thermooxidative destruction is affected by the rigidity of macromolecules and chemical defects of their chains.

Литература

1. Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. Зависимость термостойкости от химического строения и структуры полигетероариленов.—Высокомолек. соед., 1973, сер. А, т. 15, с. 2093—2103.
2. Reich L., Lee H. T., Lewi D. W. Note on the thermal degradation of teflon.—J. Polymer. Sci., 1963, part B, vol. 1, p. 535—538.

3. 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.

4. Прокопчук Н. Р. О соотношении энергий активации процессов механо- и термодеструкции полиимидов ароматического строения.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 4, с. 57—60.

5. Прокопчук Н. Р. О температурной зависимости прочности волоконно- и пленкообразующих полимеров.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1981, № 4, с. 62—66.

6. Прокопчук Н. Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термомеханических свойств ориентированных полиариленимидов: Автореф. канд. дис.— Л., 1977 (ИВС АН СССР).—16 с.

7. Праведников А. Н. Термическая деструкция.— В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 602—605.

8. Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф. Изучение взаимосвязи процессов механического разрушения и термической деструкции ароматических полиамидных волокон.— Препринты III Международного симпозиума по химическим волокнам. Калинин, 1981, т. 5, с. 69—75.

9. Прокопчук Н. Р. Исследование термической и термоокислительной деструкции полиимидов ПМ методом дериватографии.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 5, с. 62—68.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
24.09.81*