

УДК 541.64:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ТЕРМИЧЕСКОЙ
И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИАМИДОИМИДНЫХ ПЛЕНОК**

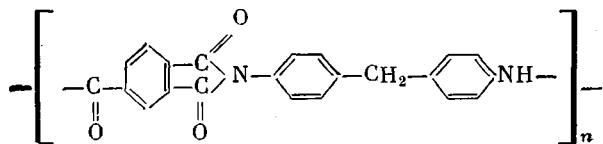
*Леднева О. А., Парийский Г. Б., Трезвов В. В.,
Топтыгин Д. Я.*

Показано, что в процессах термической и термоокислительной деструкции полиамидоимидных пленок в области температур 553–673К наблюдается образование свободных радикалов полисопряженных систем, которые практически одинаковы по параметрам их спектров ЭПР. Скорость накопления и предельные концентрации радикалов таких систем при термоокислении значительно выше, чем при термодеструкции. Это, возможно, связано с различием в скоростях образования и предельно достижимых концентрациях изоимидовых циклов в этих процессах. Кинетические кривые накопления радикалов полисопряженных систем при термоокислении описываются в рамках модели кинетической незэквивалентности реагирующих центров для радикальных реакций в твердой фазе. Определены эффективные константы и энергия активации процесса накопления радикалов полисопряженных систем при термоокислении.

Полиамидоимидные покрытия обладают термостойкостью, хорошей адгезией к металлам, хорошими механическими свойствами, способностью к наполнению мелкодисперсными наполнителями [1]. В связи с этим особый интерес представляет исследование термической и термоокислительной деструкции полиамидоимидов (ПАИ). Можно полагать, что при термической и термоокислительной деструкции ПАИ, так же как и при термодеструкции сходных с ПАИ по химической структуре полипирромеллитимидов (ППМИ) [2, 3], в полимере будут образовываться участки сопряженных связей.

В настоящей работе в качестве метода исследования был выбран метод ЭПР, позволяющий получить кинетическую информацию о накоплении свободных радикалов полисопряженных систем. Следует отметить, что до настоящего времени этот метод с целью изучения деструкции ПАИ не применяли, а исследование кинетических закономерностей образования, в особенности при термоокислительной деструкции ПАИ, является важным для прогнозирования изменения свойств ПАИ-покрытий в процессе их эксплуатации.

В работе исследовали ПАИ с $M=26\,000$, полученный взаимодействием ангидрида тримеллитовой кислоты с 4,4'-дифенилметандизоцианатом



Пленки толщиной 40 мкм получали поливом 25%-ного реакционного раствора форполимера в N-метил-2-пирролидоне на предварительно обезжиренное стекло размером 150×100 мм с последующим погружением его в воду комнатной температуры до полного отслаивания пленки. Для удаления растворителя и воды их высушивали в вакууме при 353К в течение 1 сут. Пленки разрезали на полоски шириной 1 и высотой 2 мм. С целью более полного удаления растворителя навески образцов ($5\text{--}10\cdot10^{-6}$ кг) помещали в кварцевые ампулы и откачивали при давлении $13,5\cdot10^{-3}$ Па при 373К в течение 2 ч. В опытах по термической деструкции образцы нагревали в изотермических условиях (553–673К) при постоянном удалении продуктов деструкции. В опытах по термоокислительной деструкции образцы прогревали в той же температурной области в токе кислорода со скоростью потока

1,67 мл/с. Специальными опытами было показано, что изменение скорости потока от 0,25 до 3 мл/с не влияет на полученные результаты. Стабильность температуры в опытах по термической и термоокислительной деструкции ПАИ составляет $\pm 3\text{K}$.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РА-100 непосредственно после окончания прогревания образцов при комнатной температуре. Из-за сильного насыщения сигнала ЭПР исследуемых образцов под действием мощности поля высокой частоты, поступающей в резонатор, регистрацию спектров ЭПР проводили при уровне мощности не выше 10^{-5} Вт.

Оптические спектры растворов исходного и термообработанного полимера в ДМФ с концентрацией $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в кварцевых кюветах толщиной 4,057 мм.

В исходном полимере методом ЭПР регистрировали радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой симметричный синглет с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, и шириной $\Delta H=1$ мТ. Концентрация этих радикалов составляет $3 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Этот сигнал учитывали при расчете количества радикалов, накапливающихся в образцах в ходе их термообработки. Прогревание образцов при повышенных тем-

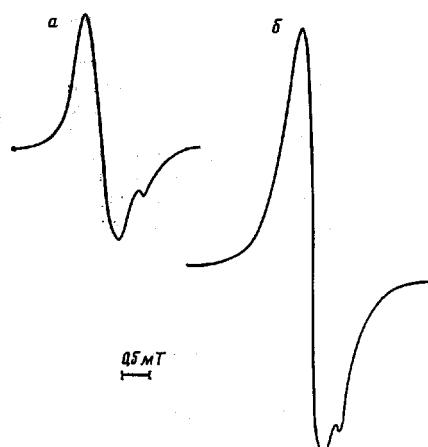
пературах в вакууме с удалением продуктов деструкции приводит к образованию радикалов, спектр ЭПР которых представляет собой слабоассиметричный синглет с шириной $\Delta H=0,52 \pm 0,02$ мТ и с g -фактором $2,0044 \pm 0,0003$ (рис. 1, а). Образующиеся радикалы стабильны, параметры их спектров ЭПР не зависят от температуры термообработки, а концентрация практически не меняется при хранении образцов в течение нескольких недель при комнатной температуре. По параметрам спектров ЭПР и их устойчивости эти сигналы совпадают с сигналами ЭПР радикалов, зарегистрированных в ППМИ, термообработанных в аналогичных условиях [4], и относятся, по-видимому, к радикалам полисопряженных систем, в которых неспаренный электрон делокализован по достаточно длинной цепи сопряжения.

Рис. 1. Спектры ЭПР образцов ПАИ, прогретых при 593К в течение 15 мин в вакууме (а) и в кислороде (б)

При прогревании образцов в токе кислорода также наблюдаются слабоассиметричные синглетные спектры ЭПР (рис. 1, б) с $g=2,0044 \pm 0,0003$, однако в этом случае ΔH увеличивается от $0,61 \pm 0,02$ до $0,71 \pm 0,02$ мТ при возрастании температуры термоокисления от 553 до 673К.

Таким образом, при термической и термоокислительной деструкции ПАИ при 553–673К наблюдается образование свободных радикалов полисопряженных систем, которые довольно близки по параметрам спектров ЭПР. В то же время, очевидно, что процессы термической и термоокислительной деструкции в принципе должны различаться по химизму протекающих реакций и составу образующихся продуктов. Нагревание образцов ПАИ в вакууме при постоянном удалении газообразных продуктов деструкции и температуре 553К в течение 2 ч приводит к потере растворимости полимера в горячем ДМФ, в то время как образцы ПАИ, прогретые в кислороде при той же температуре в течение 6 ч, все еще растворяются в горячем ДМФ. Окраска образцов, прогретых в вакууме, отличается от окраски образцов, прогретых в кислороде.

На рис. 2 приведены спектры поглощения растворов ПАИ, термообработанного при 553К, относительно спектров растворов нетермообработанного ПАИ. Как видно, обработка образцов в вакууме приводит к появлению двух полос поглощения с $\lambda \sim 303$ и < 270 нм, а обработка в кислороде — к появлению отчетливого максимума с $\lambda_{\max}=303$ нм при существенно меньшей скорости возрастания оптической плотности в области более ко-



ротках длин волн. Однако поглощение в видимой области спектра для образцов, прогретых в вакууме, больше, чем для образцов, прогретых в токе O_2 (рис. 2, кривые 2). По данным спектров ЭПР, предельные концентрации радикалов в образцах, прогретых в O_2 , больше, хотя интенсивность их окраски меньше. Это позволяет предположить, что окрашивание связано с образованием продукта с $\lambda < 270$ нм, а количество радикалов скорее коррелирует с количеством хромофорных групп $\lambda_{\text{макс}} = 303$ нм. Оценки нижних границ коэффициентов экстинкции обоих типов хромофорных

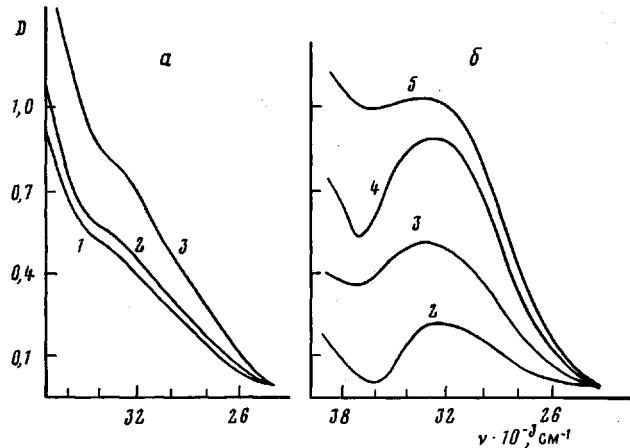
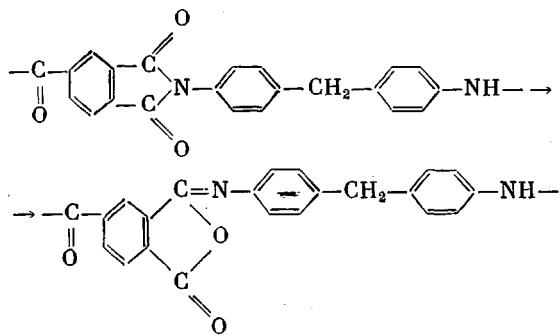


Рис. 2. УФ-спектры образцов ПАИ, прогретых при 553К в вакууме (а) и в кислороде (б). Время прогревания 30 (1), 60 (2), 120 (3), 240 (4) и 360 мин (5)

групп дают величины $\epsilon > 7000$ л/моль·см для продукта с $\lambda < 270$ нм и $\epsilon = 2500$ л/моль·см для продукта с $\lambda_{\text{макс}} = 303$ нм. На основании оптических спектров трудно сделать заключение о химической природе этих продуктов, можно лишь утверждать, что в их структуре содержатся со-пряженные C=C- либо C=N-связи [5, 6].

Образование связей C=N с ПАИ может происходить в результате изомеризации имидного цикла в изоимидный [4, 7]



Согласно лит. данным [7], изомеризация имидного цикла в ППМИ начинается при 573К и не сопровождается потерей веса. Согласно данным десульфатографии, для исследуемых пленок ПАИ постоянная потеря веса наблюдается в области температур 523–673К и составляет 20%. Начальная потеря веса 15% в исследуемых образцах ПАИ соответствует завершению процесса образования имидных циклов. На рис. 3, а приведены кинетические кривые накопления радикалов в результате термообработки образцов ПАИ в вакууме при постоянной откачке продуктов деструкции в диапазоне температур 553–623К. Как видно, для этого процесса характерна высокая начальная скорость накопления радикалов и быстрое ее уменьшение во времени. На рис. 3, б приведены кинетические кривые на-

накопления радикалов при нагревании образцов в токе кислорода в том же диапазоне температур. Из сопоставления кинетических кривых рис. 3 следует, что в ходе термоокислительной деструкции ПАИ начальные скорости образования радикалов (за исключением температуры 553К) и предельно достижимые концентрации выше, чем при термодеструкции.

Необходимо отметить, что прогревание образца в изотермических условиях при температуре T_1 до достижения предельной концентрации радикалов и дальнейшее повышение температуры обработки до T_2 приводит к увеличению концентрации радикалов с выходом их на предел, практически совпадающий с пределом, достигаемым при нагревании образца с самого начала при температуре T_2 (рис. 4). Такие кинетические кривые,

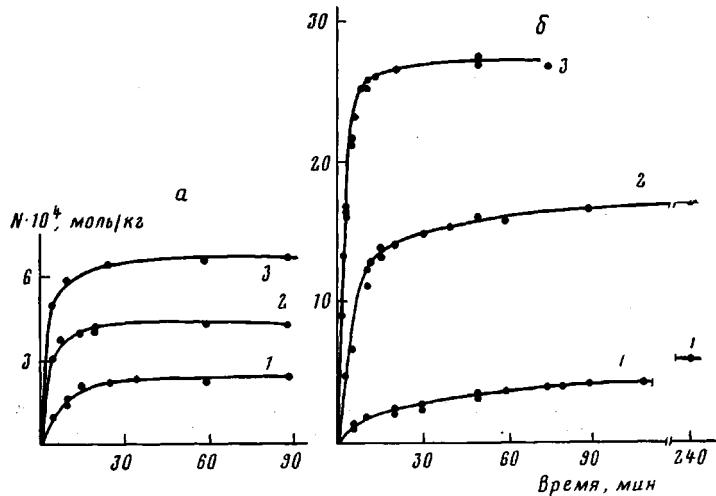


Рис. 3. Накопление радикалов полисопряженных систем при прогревании образцов ПАИ в вакууме (а) и в кислороде (б) при 553 (1), 593 (2) и 623К (3)

как на рис. 4, характерны для процессов в твердой фазе с кинетической неэквивалентностью реагирующих центров [8].

В настоящее время известен достаточно большой круг реакций в твердых телах, таких как гибель свободных радикалов, окисление их при низких температурах, пострадиационная полимеризация, для которых характерна кинетическая остановка процесса в изотермических условиях задолго до полного израсходования реагентов и дальнейшее протекание реакции при повышении температуры.

Такая «ступенчатая» кинетика обычно формально описывается моделью, согласно которой твердое тело можно разделить на ряд зон; в каждой из них выполняются обычные кинетические законы со своей константой k_i . В том случае, когда обмен между состояниями с разной реакционной способностью происходит медленнее изучаемой химической реакции, наблюдается «ступенчатая» кинетика процессов [9].

Так как мы не знаем механизма образования радикалов полисопряженных систем в ходе термической и термоокислительной деструкции ПАИ при повышенных температурах, то рассматриваем простейшую модель, согласно которой лимитирующей стадией процесса является превращение имидных циклов в изоимидные. Считаем, что эта реакция формально-кинетически протекает как реакция первого порядка и в области температур 553–623К происходит увеличение концентрации изоимидных циклов, не сопровождающееся увеличением степени сопряжения в них. Такое предположение согласуется с изменением оптических спектров образцов (рис. 2). Наконец, полагаем, что концентрация радикалов полисопряженных систем прямо пропорциональна концентрации изоимидных циклов, т. е. $[R] = \alpha [\text{циклы}]$, где $\alpha \ll 1$.

В рамках предлагаемой модели кинетика накопления радикалов полисопряженных систем при условии, что $k_{\max} \gg k_{\min}$ и распределение частиц по константам является гиперболическим, для времен $k_{\min}^{-1} \gg t \gg k_{\max}^{-1}$ должна описываться соотношением

$$\frac{N_t}{N_\infty} = \frac{1}{\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}} [\ln 1,76 k_{\max} + \ln t] \quad (1)$$

На рис. 5 приведены кинетические кривые накопления радикалов полисопряженных систем при термоокислении ПАИ в координатах уравнения (1). Видно, что эта зависимость удовлетворительно выполняется

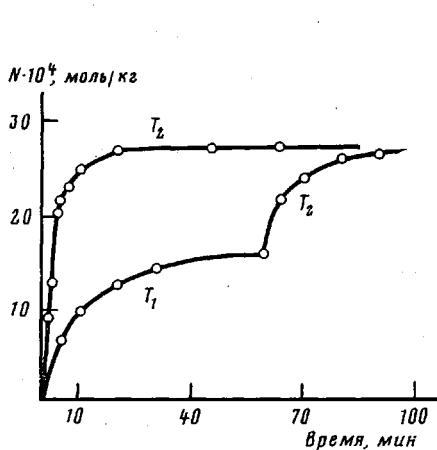


Рис. 4. Кинетика накопления радикалов полисопряженных систем при прогревании образца в кислороде при 593 (T_1) и 623К (T_2)

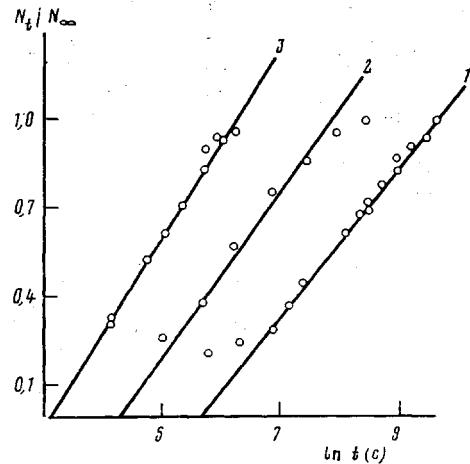


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых накопления радикалов полисопряженных систем при термоокислении в координатах уравнения (1): 1 – 553, 2 – 593, 3 – 623К

в изученной температурной области. Обработка экспериментальных данных (рис. 3, б) в координатах уравнения (1) позволила получить значения эффективных констант скоростей k_{\max} и k_{\min} при разных температурах, а из их линейных анаморфоз в координатах уравнения Аррениуса – эффективные энергии активации и предэкспоненциальные множители

$$k_{\max} = (5 \pm 1) \cdot 10^8 \cdot \exp(-(122,5 \pm 8,36)/RT) \text{ с}^{-1}$$

$$k_{\min} = (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{11} \cdot \exp(-(167,2 \pm 8,36)/RT) \text{ с}^{-1}$$

Безусловно, рассматриваемая модель является очень приближенной, но она позволяет дать формально-кинетическое описание этих процессов.

Различие между кинетическими закономерностями накопления радикалов полисопряженных систем при термическом и термоокислительном старении ПАИ, возможно, связано с различием в скоростях изомеризации имидных циклов исходного полимера в изоимидные. Так как реакция изомеризации обусловлена пространственной перестройкой внутри макромолекул, а следовательно, молекулярной подвижностью, то процесс сплавления макромолекул, уменьшающий молекулярную подвижность, уменьшает и скорость изомеризации имидных циклов, что и приводит к быстрому запределиванию концентрации радикалов полисопряженных систем при термодеструкции. Кислород же тормозит образование сшивок макромолекул, поэтому накапливаются большие концентрации изоимидных циклов и радикалов полисопряженных систем.

Учитывая, что полимеры подобного класса получены сравнительно недавно и химизм процессов их превращений лишь начинает изучаться, рассматриваемые в работе подходы, хотя и являются весьма приближен-

ными, позволяют получить некоторые формально-кинетические характеристики процесса накопления радикалов полисопряженной системы при термоокислении ПАИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Треззов В. В., Угарова Т. А., Астахин В. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, с. 14.
2. Воищев В. С., Михантьев Б. И., Сажин Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 361.
3. Засимов В. М., Голубева М. Г., Треззов В. В., Тихомиров Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 343.
4. Zurakowska-Orszagh J., Orzeszko A., Kobiela S. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 10, с. 787.
5. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Гупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1973, с. 376.
6. Гордина Т. А., Котов В. В., Колпилов О. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 378.
7. Анненкова Н. Г., Коварская Е. М., Гурьянова В. В., Доброхотова М. Л., Емельянова Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 201.
8. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, вып. 6, с. 1367.
9. Радциг В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1898.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.XI.1980

STUDY OF THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAMIDOIMIDE FILMS BY ESR METHOD

*Ledneva O. A., Pariiskii G. B., Trezov V. V.,
Toptygin D. Ya.*

Summary

The formation of free radicals of polyconjugated systems (PCS) in the processes of thermal and thermooxidative degradation of polyamidoimide films in the 553-673K temperature range has been observed. These radicals are practically all the same according to parameters of their ESR spectra. The rate of the accumulation and the limit concentrations of PCS radicals in the process of thermooxidation are essentially higher than for thermodegradation. This fact can be related with the difference in rates of formation and in limit concentrations of isoimide cycles in these processes. The kinetic curves of PCS radicals accumulation in the thermooxidation process are described in the framework of the model of kinetic non-equivalence of reactive centers for radical reactions in the solid phase. The effective constants and activation energy of the process of PCS radicals accumulation for thermooxidation are determined.