

УДК 541.64:536.4

КАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ

*Грибанов А. В., Широков Н. А., Колпикова Е. Ф.,
Федорова Г. Н., Борисова Т. И., Кольцов А. И.,
Михайлова Н. В., Гладкова Л. Г., Секей Т.,
Сазанов Ю. Н.*

Дан анализ продуктов пиролиза (как летучих, так и твердых) полиимидной пленки ПМ. Использованы методы спектроскопии, электропроводности, термического и элементного анализа. Выявлен характер структурных изменений, происходящих в полиимиде по мере повышения температуры пиролиза от 500 до 900°. Часть данных позволяет с уверенностью приравнивать по свойствам образцы пиролизованного ПМ с углеррафитовыми материалами. Высказано предположение об особой роли азота имидного цикла в процессе образования конденсированных структур.

При исследовании высокотемпературной деструкции обуглероженных термостойких полимеров, особенно различных полигетероароматических соединений, обращает на себя внимание определенное сходство кинетических характеристик деструкции этих полимеров и ряда углеррафитовых материалов.

Действительно, показано [1–3], что в процессе направленного пиролиза ПИ [2–5] в неокислительной среде происходит формирование определенных углеродных структур. Согласно [4, 6], условия синтеза полимеров, их химическое строение, разветвленность, скорость нагревания в процессе пиролиза существенно влияют на такой важный показатель этого процесса, как степень графитации [7].

Авторы работ [2, 5] при исследовании пиролиза ПИ обозначают два этапа перестройки их структур — до 900 и 900–2800°. Анализ указанных выше работ показывает, что до 900° идут существенные изменения молекулярного профиля ПИ, в интервале 900–2800° — собственно формирование углеродных структур. Исследование этих процессов применительно к ПИ интересно не только в научном плане.

В связи с этим цель нашей работы — исследование химических процессов пиролиза некоторых ПИ до 900° и их сравнительной деструкции с рядом углеррафитовых материалов.

Исследовали пленочные и порошковые образцы ароматического полиимida ПМ, синтезированного на основе пиromелитового диангидрида и диаминодифенилового эфира [8], его полиамидокислоты (ПАК), а также графита, сажи и древесного угля. Для изучения кинетики термических превращений этих образцов применяли методы ТГА, термоволюметрического (ТВА) и масс-спектрометрического анализов (подробно методики описаны в работах [9–11]). Кроме методов термоанализа использовали данные ЯМР, ИК-спектроскопии, электропроводности и элементного анализа.

Как было показано ранее [12, 13], при нагревании ПИ в вакууме образуются карбонизованные продукты с величиной коксового остатка 60–75% в зависимости от химической структуры ПИ (рис. 1). Полученные величины дают основание предположить, что в ходе термической деструкции происходит перестройка ПИ в соединения, подобные стеклоуглероду [1]. На примере полиимida ПМ можно рассмотреть высокотемпературные превращения, протекающие в этом полимере на стадии карбонизации (400–900°). По данным ТВА (рис. 2) видно, что при нагревании

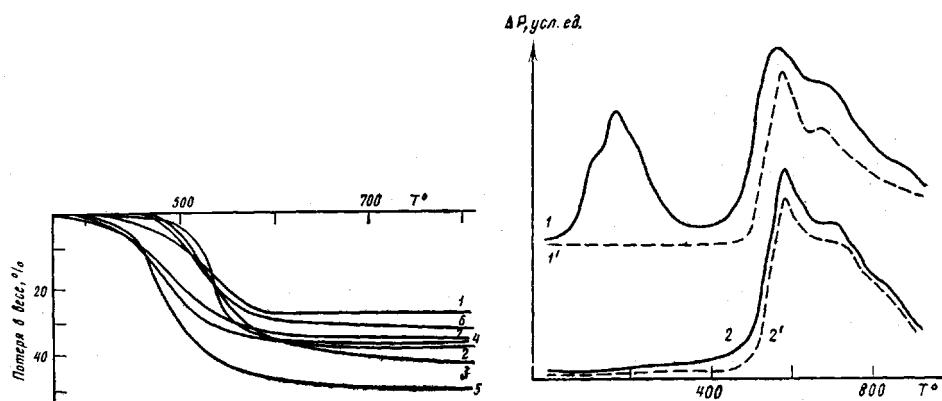


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кривые ТГА при нагревании в вакууме со скоростью 5 град/мин полипиромеллитимидов, полученных на основе ароматических диаминов *n*-фенилендиамина (1), бензидина (2), 4,4'-бис-(*n*-аминофенил)дифенила (3), 3,3'-диаминобензофенона (4), 4,4'-диаминодифенилоксида (5), 4,4'-диаминодифенилметана (6), диаминофлуорена (7)

Рис. 2. Кривая ТВА (скорость нагревания 5 град/мин, навеска 20 мг) пленки ПИ-ПМ (1, 1') и пленки ПАК-ПМ (2, 2'): 1, 2 – общее газовыделение, 1', 2' – после ловушки с жидким азотом

пленок ПИ-ПМ или его форполимера (ПАК-ПМ) с постоянной скоростью и с откачкой газообразных продуктов пиролиза в определенных интервалах температур наблюдаются характерные максимумы на кривых газовыделения. Различия между кривой ТВА ПАК-ПМ и ПМ в основном сказываются в интервале температур 20–300°, где происходит циклодегидратация ПАК-ПМ с выделением воды и растворителя (ДМФА). Характер кривых ТВА после 350–400° идентичен для обоих образцов. Различие между кривой ТВА общего газовыделения и кривой выделения газов, концентрирующихся при температуре жидкого азота, свидетельствует о наличии различных продуктов термодеструкции ПИ-ПМ.

Количественный анализ этих продуктов, проведенный методом обратного ТВА с использованием газовой хроматографии, позволил идентифицировать основные компоненты газовой смеси (рис. 3, а). При исследовании газообразных продуктов, характерных для определенных температурных зон, показано, что до температуры 300° выделяется CO₂, вода, ДМФА и продукты его разложения. По мере увеличения температуры в газовой смеси преобладают такие продукты, как CO и H₂O, а при температуре выше 700° заметную часть газообразных продуктов составляет H₂ (рис. 3, б). Возможные механизмы, объясняющие образование газообразных продуктов, обсуждали различные авторы [14], которые в основном рассматривали процессы удаления гетероатомов из ПИ при нагревании. Обсуждению структурных превращений в твердом остатке полимера, особенно на начальном этапе пиролиза, уделено в литературе существенно меньше внимания. Наиболее эффективны для этой цели, особенно в тех температурных областях, где падение массы незначительно, а газовыделение понижается до минимума, методы спектроскопического и косвенного сравнительного анализов. Высокие выходы карбонизованных остатков при пиролизе ПИ дали основание для сравнения этих образцов с различными углеродистыми материалами.

На рис. 4 приведены кривые ТГА при термоокислительной деструкции графита, сажи, древесного угля и пиролизованного при 550° ПИ-ПМ. При сравнении скоростей потери в весе как по времени (~2,5%/мин), так и по температуре (~5 град/мин) процесс деструкции пиролизованного полипирамиды (ППИ) приближается к деструкции сажи и графита. По абсолютной температуре термостойкость ППИ занимает промежуточное положение среди исследованных углеродистых образцов. Отсутствие данных по термо-

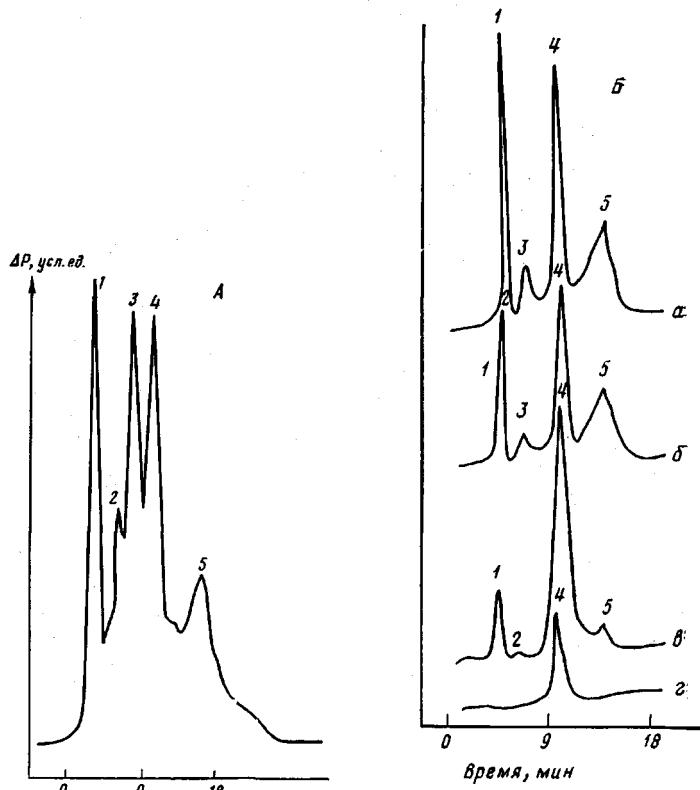


Рис. 3. Кривые обратного ТВА газов термодеструкции до 900° пленки ПМ, сконденсированных при температуре жидкого азота. А – общий баланс, Б – газовыделение в интервалах температур деструкции 125–300 (а), 300–500 (б), 500–600 (в) – выше 600° (д). 1 – CO₂, 2 – HCN, 3 – (CH₃)₂NH, 4 – вода, 5 – ДМФА

гидролизу ПИ выше 900° не дает возможности сделать однозначных выводов; очевидно, это отличие обусловлено недостаточно высокой температурой обработки ППИ, при которой лишь начинается карбонизация полимерной структуры.

С целью выявления изменений проходящих в ППИ при повышении температуры пиролиза ПИ проведены опыты по получению образцов ППИ в интервале температур 500–900° в условиях, аналогичных опытам по ТВА полииамида ПМ. По внешнему виду пленки ППИ отличаются от обычной пленки ПИ-ПМ лишь по интенсивности окраски: по мере повышения температуры пиролиза цвет пленки меняется от желтого до черного, проходя все оттенки оранжево-коричневого цвета. После обработки пленки до 700° на ней появляется металлический блеск, усиливающийся при дальнейшем повышении температуры. По данным элементного анализа, в интервале температур 500–900° (рис. 5) наблюдается значительное понижение содержания кислорода и водорода в ППИ. Особенно заметен этот эффект в области 550–650°, что подтверждается данными хроматографии и масс-спектрометрии (наблюдается резкое увеличение количества выделяющихся CO, H₂ и воды). Относительное содержание элементов в ППИ, пиролизованном до 900°, составляет 85–88% C, 4–5% N и ~1–1,5% H. Последующее прогревание ПИ на стадии глубокой карбонизации показывает, что следы азота сохраняются в ППИ до температуры 1500°.

Спектры ЯМР ¹³C образцов ППИ, примеры которых приведены на рис. 6, показывают, что прогревание ПИ-ПМ до 600° вносит существенное изменение в его структуру¹: полностью исчезает спектральная линия 165,0 м.д., соответствующая карбонильной группе в имидном цикле, резко

¹ Методика получения спектров ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердом теле пленки ПИ описана в работе [45].

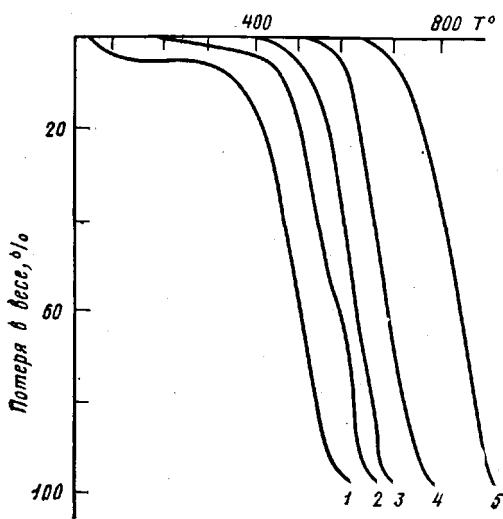


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ТГА углеподобных образцов (скорость нагревания 5 град/мин, на-веска 50 мг, скорость потока воздуха 50 см³/мин): 1 – древесный уголь, 2 – пеко-графитовая смесь, 3 – ППИ-ПМ, 4 – сажа, 5 – графит

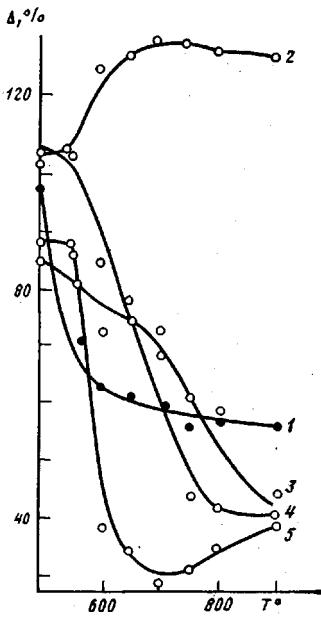


Рис. 5

Рис. 5. Относительное изменение веса образцов ППИ и их элементного состава от температуры пиролиза

понижается интенсивность сигнала 155–151 м.д. атома углерода простой эфирной связи в диаминной компоненте; происходит трансформация сигнала 136,7 м.д. бензольного кольца, сопряженного с имидным циклом, и наблюдается общее уширение полос 127–124,3 м.д., свидетельствующее о повышении степени ароматизации всего полимера. Спектр ППИ при 900° по существу соответствует спектру углеграфитовых материалов, однако для более детального определения структуры требуется специальное исследование. ИК-спектры образцов ППИ также однозначно указывают, что наиболее существенные изменения структуры ПИ происходят в области температур 500–600°. На основании появления в спектре ИК-полосы 985 см⁻¹ можно судить об образовании межцепочных связей. Изменениями полосы 1600 см⁻¹ подтверждается ароматизация полииimidной структуры по мере роста температуры пиролиза с одновременным образованием связей $\text{C}=\text{N}-$. В то же время, очевидно, происходит разрыв связей в диаминной компоненте, что проявляется в исчезновении полосы 1020 см⁻¹. При нагревании до 700° и выше в ИК-спектрах заметно присутствие полосы 1680 см⁻¹, очевидно, принадлежащей группам $\text{C}=\text{O}$ в открытой цепи [16]. Дальнейшее уширение полос 1600 и 820–880 см⁻¹ с ростом температуры, также свидетельствует об ароматизации ППИ.

Интересной особенностью исследованных образцов ППИ, позволяющей приравнивать их к углеграфитовым материалам, является резкое понижение величины ρ_e при увеличении температуры пиролиза (рис. 7). Что касается стойкости к термоокислению, то, по данным ТГА, стойкость (рис. 8) образцов ППИ в исследованном интервале температур остается на уровне ПМ. Более того, ППИ, пиролизованные при 750–900°, имеют участок низкотемпературного окисления с потерей в весе от 5 до 12%. Это явление, очевидно, вызвано образованием пористой поверхности образцов при температуре выше 750°, которая подвергается более энергичному воздействию кислорода воздуха. В последующей нашей работе будет сделан детальный разбор наиболее важных вариантов образования из ПИ структур типа стеклоуглерода. Здесь же можно отметить, что вопреки схеме

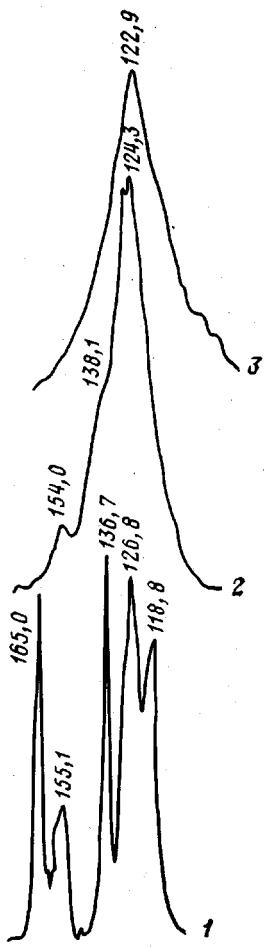


Рис. 6

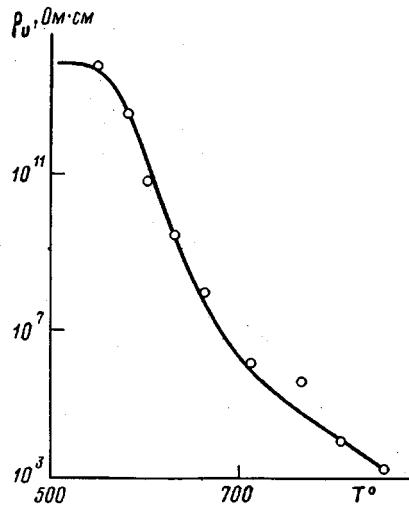


Рис. 7

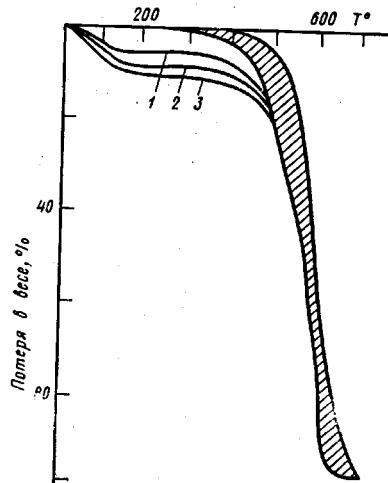


Рис. 8

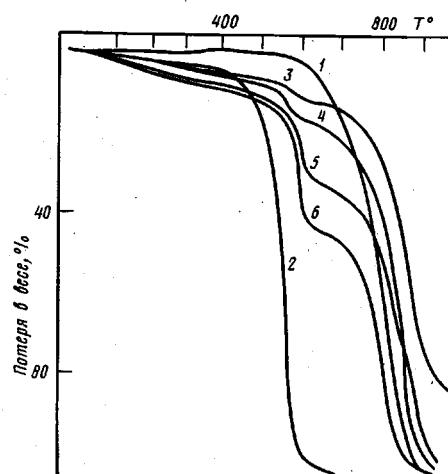


Рис. 9

Рис. 8. Кривые ТГА образцов ППИ, пиролизованных при 750 (1), 800 (2) и 900° (3). Заштрихована область 500–700°

Рис. 9. Кривые ТГА тайгинского графита (1), ПМ-69 (2) и смесей ПМ-69 + графит состава (вес.% ПМ-69): 3 (3), 7 (4), 15 (5), 20 (6)

Брука [17] в образовании конденсированных структур в области температур 800–900° заметную роль играет азот имидного цикла, относительное количество которого, по результатам работы [18], составляет в ряде случаев 70–80% от исходного. Вполне вероятно, что в сочетании с шестичленными углеродными циклами в структуре карбонизованного ПИ до определенной температуры сохраняются азотсодержащие циклы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979.
2. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
3. Sazanov Yu. N. J. Thermal Anal., 1982, v. 23, № 1, p. 65.
4. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с.
5. Burder A., Fitzer E., Heym M., Terwiesch B. Carbon, 1975, v. 13, p. 449.
6. Sazanov Yu. N., Shibaev L. A. Acta Polymerica, 1980, № 1, S. 1.
7. Котон М. М., Бессонов М. И., Сазанов Ю. Н. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 22.
8. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
9. Sazanov Yu. N. J. Thermal Anal., 1976, v. 10, № 3, p. 391.
10. Sazanov Yu. N., Sysoev V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 867.
11. Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Danengauer S. A., Krasovsky A. N., Kalninsh K. K. J. Thermal Anal., 1982, v. 24, № 1, p. 75.
12. Секей Т., Тилл Ф., Котон М. М., Коржавин Л. Н., Сазанов Ю. Н. В кн.: Поликонденсационные процессы. София: Изд-во Болгарской АН, 1976, с. 147.
13. Секей Т., Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н. Хим. волокна, 1977, № 1, с. 25.
14. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977.
15. Грибанов А. В., Тээяэр Р. Э., Колцов А. И., Сазанов Ю. Н., Липпмаа Э. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 11, с. 834.
16. Федотова О. Я., Горюхов В. И., Аресишвили О. И., Каретников Г. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 12.
17. Bruck S. D. Polymer, 1965, v. 6, № 6, p. 319.
18. Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Некрасов Е. М., Киселева Т. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 949.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2.IV.1984

CARBONIZATION OF POLYIMIDES

*Gribanov A. V., Shirokov N. A., Kolpikova Ye. F.,
Fedorova G. N., Borisova T. G., Kol'tsov A. I.,
Mikhailova N. V., Gladkova L. G., Sekel T.,
Sazanov Yu. N.*

S u m m a r y

Pyrolysis products (both volatile and solid) of the polyimide film PM have been analysed using spectroscopy, electrical conductivity, thermal and elemental analysis methods. The character of structural changes proceeding in polyimide during enhancing of pyrolysis temperature from 500 up to 900° is determined. The part of data permits to compare properties of pyrolyzed PM with those of carbographite materials. The assumption about the special role of nitrogen of the imide cycle in the process of formation of condensed structures is made.