

Полученное таким образом значение $\Delta a \approx 50 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Экспериментальная величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ оказывается меньше теоретического значения Δa . Причина этого довольно очевидна, так как значение ε при 70° не равновесно.

Поскольку величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ оказалась положительной, можно сделать вывод о характере ориентации молекулярных фрагментов ППК относительно поверхности пленки. Так как $(\alpha_1 - \alpha_2) > 0$ и, кроме того, $B > 0$ в соответствии с формулой (2) видим, что фактор ориентационного порядка $S < 0$. Отсюда следует, что угол между осью сегмента и нормалью к поверхности пленки лежит в интервале $123^\circ > \theta > 57^\circ$, т. е. молекулярные цепи ППК в поверхностных слоях тонких пленок ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленки.

Экспериментальное значение оптической анизотропии сегмента ППК $(\alpha_1 - \alpha_2)$, найденное с использованием ε при 70° , близко к значению оптической анизотропии мономерного звена Δa , вычисленного на основании валентно-оптической схемы, что подтверждает соответствие температурного перехода в ППК в области $50^\circ < T < 70^\circ$ α -релаксационному процессу, т. е. температуре стеклования ППК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 871.
2. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
3. Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 6, с. 1384.
4. Цветков В. Н., Грищенко А. Е., Воробьева Е. П. Сб. Карбоцепные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 198.
5. Грищенко А. Е., Котов Л. Н., Афонин С. Н., Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Ткачева Н. И., Сказка В. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1861.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1, с. 331.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 356.
8. Kubo S., Wunderlich B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1972, v. 10, № 8, p. 1949.
9. Kubo S., Wunderlich B. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 9, p. 4558.
10. Kuhn W., Grun F. Kolloid Z., 1942, № 101, S. 248.

Сыктывкарский государственный университет им. 50-летия СССР

Государственный институт прикладной химии

Поступила в редакцию 26.XI.1984

УДК 541.64 : 542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО КАРДОВОГО ПОЛИИМИДА

Фялков А. С., Колтыкова Е. Ф., Гладкова Л. Г., Константинова Д. С., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В.

Значительный интерес, проявляемый в последние годы к углеродным материалам (УМ) на основе полимеров, обусловлен комплексом свойств, которые не достигаются при их изготовлении из традиционных для этого класса изделий видов сырья.

Известно [1], что продуктами для получения УМ могут служить полимеры, образующие высокие коксовые остатки и выделяющие минималь-

ное количество побочных продуктов пиролиза. К таким полимерам прежде всего можно отнести полимеры с ароматическими или полиароматическими фрагментами в цепи. Другим важным условием является возможность перерабатывать полимерное сырье в УМ с требуемыми физико-механическими свойствами [1, 2]. Этим условиям в достаточной степени отвечают ароматические ПИ, вопросы направленного пиролиза которых рассмотрены в нескольких работах [3, 4]. Однако имеющиеся сведения не позволяют представить полную картину термических превращений ПИ, особенно выше температуры 1000°.

Проведенные нами предварительные опыты показали лучшую по сравнению с некоторыми исследованными ранее ароматическими ПИ способность кардового ПИ к формированию в условиях пиролиза в неокислительной атмосфере практически непористых продуктов, сохраняющих форму исходного образца, с высоким выходом кокса.

В этой связи представлялось целесообразным более углубленное исследование закономерностей направленного пиролиза кардового ПИ до температур 3000° для выявления возможности получения на его основе углеродных материалов.

Полученный двухстадийной поликонденсацией 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена с последующей каталитической циклизацией полиамидокислоты в растворе [5] ароматический кардовый полиимид (КП) — порошкообразный продукт с $M = (30-50) \cdot 10^3$. Исходный полимер формовали методом компрессионного прессования при $400 \pm 20^\circ$ и удельном давлении 100 ± 10 МПа. Порошок и сформованные образцы нагревали в инертной среде (азот) в углеродистой засыпке со скоростью подъема температуры 5 град/ч до 500, 600, 700, 900, 1200, 1500, 2000, 2500, 2800, 2900 и 3000°, выдержка при конечной температуре составляла 1 ч.

Термические исследования проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в воздушной среде без удаления летучих продуктов пиролиза, на термогравиметрической вакуумной установке (10^{-2} Па) и на термовесах марки STA (Англия) в аргоне. Скорость подъема температуры во всех случаях составляла 10 град/мин.

Анализ продуктов, выделяющихся при пиролизе КП до 900°, проводили на масс-спектрометре MX-1320 в вакууме по ранее описанной методике [6].

Спектры ЭПР карбонизатов КП регистрировали на радиоспектрометрах РЭ-1306 и ЕР-200Д фирмы «Bruker» (ФРГ) (частота 9300 МГц) при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием медного, фильтрованного никелем излучения.

Снимки с поверхностей сколов образцов получали с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-2 «Jeol» (Япония) без предварительной подготовки.

Твердые продукты пиролиза КП исследовали также методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Как видно из рис. 1 (кривая 1), термоокислительная деструкция КП, связанная с заметной потерей веса, начинается выше 400°. Повышение температуры приводит к интенсификации этого процесса, и при 840° полимер сгорает практически нацело. В инертной среде и в вакууме КП сохраняет высокие коксовые остатки (рис. 1, кривые 2 и 3). Обращает на себя внимание заметный сдвиг начала деструктивных превращений КП в область повышенных температур в вакууме по сравнению с аргонем (рис. 1). Однако в вакууме КП претерпевает более глубокие деструктивные превращения, о чем помимо различий в характере кривых ТГА свидетельствуют и величины его коксовых остатков при 900° — 57 и 61 вес. % соответственно.

По данным ЭПР (рис. 2), при температуре выше 450° в полимере начинаются термохимические превращения, что подтверждается заметным увеличением концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). Скорость деструктивных процессов при этом незначительна, вес образца (рис. 1, кривая 3) и его состав остаются практически неизменными.

Повышение концентрации ПМЦ, заметное увеличение скорости потери веса выше 500° (рис. 1, кривая 3) свидетельствуют о начале пиролиза КП. По данным ИК-спектроскопии, наиболее существенные изменения химической структуры полимера происходят при нагревании выше 500°.

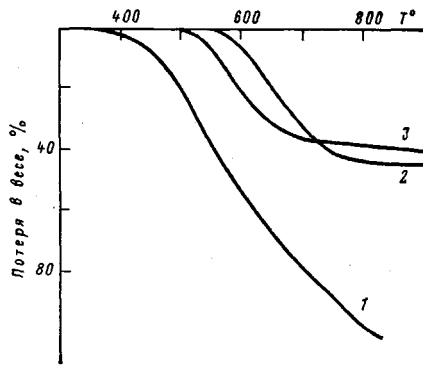


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ТГА ароматического кардового полиимида: 1 – воздух, 2 – вакуум, 3 – аргон. Скорость нагрева 10 град/мин

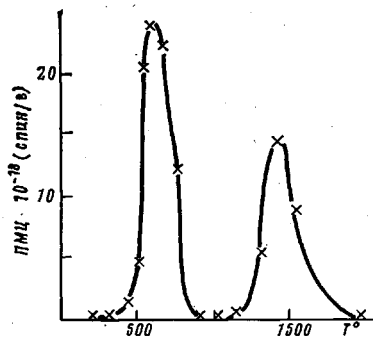


Рис. 2

Рис. 2. Изменение концентрации ПМЦ в зависимости от температуры нагрева (скорость 5 град/мин)

Из данных рис. 1 видно, что в аргоне наиболее интенсивные деструктивные процессы происходят в относительно узком температурном интервале 550–650°, в котором полимер теряет до 20–22 вес. % (~55% от общих потерь). При этих температурах в продуктах пиролиза КП идентифицированы, помимо H_2O , CO и CO_2 , появление которых отмечалось уже на ранних стадиях пиролиза, H_2N , бензол, фенол, H_2 (рис. 3). О глубокой степени деструкции КП свидетельствует выделение молекулярного азота, отмеченное при 570°. При 550° установлены изменения в элементном составе полимера (табл. 1), связанные с увеличением содержания углерода и уменьшением доли других элементов.

Таблица 1

Элементный состав КП, прогретого до температур 3000°

Т°	Найдено, %		
	С	Н	N
Исходный (вычислено)	79,08	3,56	4,50
500	80,08	3,40	3,82
550	86,79	1,30	3,53
600	86,52	1,44	3,29
650	87,52	1,36	2,86
700	92,50	1,30	2,50
900	93,52	0,88	2,20
1200	96,57	—	1,30
1500	98,05	0,44	1,26
2000	98,86	0,19	0,89
2500	99,09	Нет	0,58
3000	99,60	Нет	0,33

Выше 700–750° деструктивные преобразования КП, связанные с большой потерей веса, в основном завершаются. На кривых ТГА (рис. 1, кривые 2 и 3) при указанных температурах появляется перегиб, положение которого соответствует началу превращений в коксовом остатке, концентрация ПМЦ понижается до уровня исходной (рис. 2), общее количество летучих продуктов уменьшается в 4–5 раз по сравнению с областью интенсивной деструкции, и в их составе преобладают CO , N_2 , N и H_2 (рис. 3). Таким образом, при температурах 700–750° в основном завершается фор-

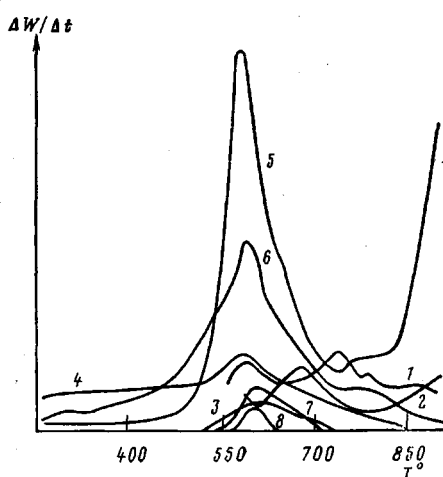


Рис. 3

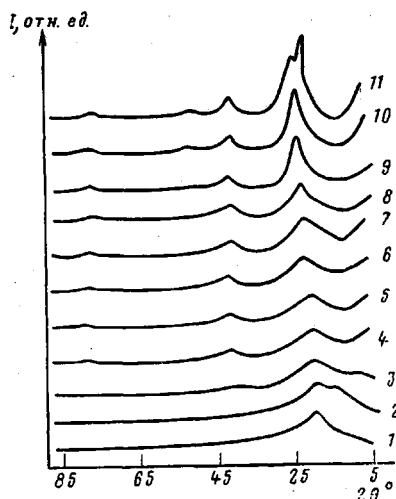


Рис. 4

Рис. 3. Дифференциальные кривые газовыделения при пиролизе КП. Значения m/e : 1-2 (H_2), 2-14 (N), 3-27 (HCN), 4-18 (H_2O), 5-28 ($CO+N_2$), 6-44 (CO_2), 7-78 (бензол), 8-94 (фенол). Скорость нагревания 5 град/мин

Рис. 4. Дифрактограммы исходного КП (1) и прогретого при 400 (2), 600 (3), 700 (4), 900 (5), 1200 (6), 1500 (7), 2000 (8), 2500 (9), 2800 (10) и 2900° (11)

мирование коксового остатка КП, который на 92,5% состоит из углерода (табл. 1). При этих температурах резко изменяются свойства КП: электросопротивление становится равным 180-210 Ом·м, коэффициенты тепло- и температуропроводности увеличиваются соответственно от 0,230 (для непрогретого) до 0,700 Вт/м·град и от 1,10 до $(3,5-4) \cdot 10^{-7}$ м/град.

Анализ твердых продуктов пиролиза КП, прогретых выше 700°, проводили в основном методами рентгеноструктурного анализа и ЭПР.

Дифрактограммы КП, прогретого до температур 3000°, представлены на рис. 4. Дифракционный профиль исходного полимера типичен для аморфных полимеров, имеющих размытое гало в области малых углов. Для образцов, сформованных при 400°, дифракционный профиль (002)

Таблица 2

Рентгеноструктурные характеристики КП, прогретого до температуры 3000°

T°	d_{002}	L_c	L_a
	нм		
Исходный	0,430	0,8	—
400	0,430	0,6	—
600	0,413	0,6	—
900	0,413	0,6	4,0
1200	0,371	0,7	4,0
1500	0,363	0,8	5,5
2000	0,356	1,1	5,8
2500	0,344	1,7	6,2
2800	0,344	2,0	6,2
2900	0,344	2,0	6,2
	0,336	8,0	16,6

разделяется на два максимума, первому из которых соответствует угол отражения $2\theta = 20^\circ 40'$, второму — 15° (рис. 4). С повышением температуры нагревания наблюдается все более заметное разделение этих максимумов и сдвиг последнего в малоугловую область. Согласно работе [7],

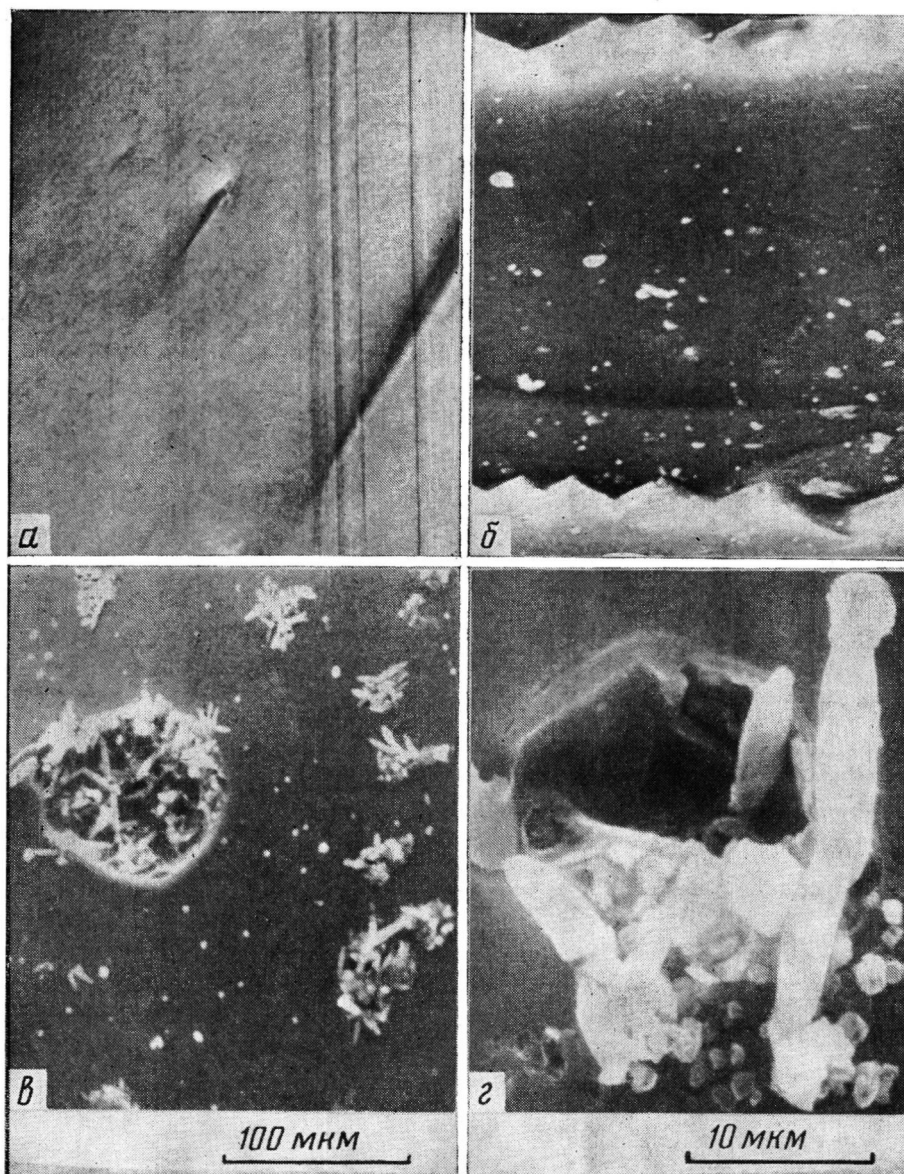


Рис. 5. Снимки с поверхностей сколов углеродных материалов на основе КП. Температуры нагрева: *а* – 1200, *б* – 2800, *в* и *г* – 2900–3000°

это явление обусловлено формированием в гомогенной матрице субмикроскопически полых пространств, размеры которых соизмеримы с размерами межплоскостных расстояний.

С увеличением температуры максимум дифракционного пика (002) смещается в область больших углов (рис. 4). При 700° на дифрактограмме КП появляется линия (11). Совокупность этих изменений, а также данные ЭПР-спектроскопии (рис. 2) свидетельствуют о преобладании выше 700° процессов рекомбинации осколков макромолекул КП в укрупненные конденсированные ароматические системы. Дальнейший рост температуры приводит к постепенному обуглероживанию материала (табл. 1) и совершенствованию структуры карбонизатов, о чем можно судить по сужению дифракционных пиков, увеличению их интенсивности (рис. 4), характеру изменений рентгеноструктурных параметров (табл. 2). Как видно из

табл. 2, межплоскостное расстояние d_{002} уменьшается от 0,443 нм для образцов КП, прогретых при 700°, до 0,344 нм для образцов, прогретых при 2500–2800°. Выше 900° наблюдается медленный рост размеров кристаллитов.

Из дифрактограмм и характера изменений рентгеноструктурных параметров в зависимости от температуры нагревания видно, что карбонизаты КП — типичные неграфитирующие материалы турбостратной структу-

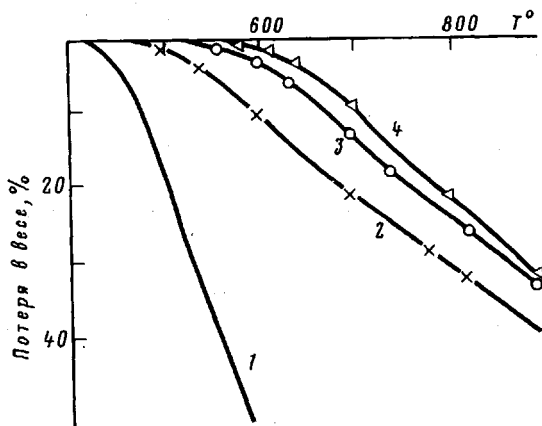


Рис. 6. Кривые ТГА кардового полиимида исходного (1) и прогретого при 900 (2), 1200 (3) и 2000° (4)

ры. Неграфитируемость таких материалов может быть связана с их структурными особенностями: развитием значительной микропористости [7] (что подтверждают дифракционные максимумы в области малых углов (рис. 4), азот, занимающий большой объем и препятствующий уплотнению и упорядочению материала [8]), а также наличием поперечных пространственных связей, возникающих при переходе полимера карбоцепного строения в сетчатый обуглероженный продукт [7].

Обращает на себя внимание замедленная скорость удаления азота при прогревании карбонизатов КП, который сохраняется в веществе даже при 3000° (табл. 1). По ранее опубликованным данным [9, 10], азот принимает участие в формировании коксового остатка наряду с углеродом.

При нагревании карбонизатов КП в интервале температур 1300–1600° появляется второй максимум ЭПР-поглощения (рис. 2). По мнению Котосова и др. [11], наблюдавших аналогичное явление для волокон на основе ПАН, за избыточный парамагнетизм азотсодержащих полимеров ответственны атомы азота. Избыточный парамагнетизм углеродных волокон на основе ПАН обусловлен носителями зарядов, инициированными локализованными на периферии углеродных слоев атомами азота [11]. Последние, являясь акцепторами, захватывают носители заряда из валентной зоны, что приводит к понижению уровня Ферми [12]. При этом отмечается [13], что азот может быть акцептором только в углеродных материалах, прогретых выше 800°, т. е. имеющих развитую электронную структуру. Выше 1800° содержание азота в обуглероженных продуктах КП уменьшается и понижается концентрация ПМЦ.

При прогревании карбонизатов КП до температуры 2900° на их дифрактограмме появляется составная линия (002), указывающая на присутствие в материале двух кристаллических фаз с межплоскостными расстояниями d_{002} 0,344 и 0,336 нм, при этом последняя характеризуется значительно большими по сравнению с первой размерами кристаллитов (табл. 2). На фотографиях образцов КП, прогретых до 2900–3000° (рис. 5, в и г) наблюдаются слоистые частицы правильной формы, оче-

видно и являющиеся продуктами гетерогенной графитации и ответственные за появление второго максимума дифракционного пика 002 с $2\theta = 26^\circ 30'$ (рис. 4). Как видно из фотографий (рис. 5), основная масса таких частичек располагается на границах дефектов материала — пор, где и происходит процесс гетерогенной графитации обуглероженного КП путем конденсации из газовой фазы с образованием сублимированной фазы графита ($d_{002} = 0,336$ нм).

Из снимков материалов, термообработанных до температур 1200 и 2800° (рис. 5, а и б) видна их практическая беспористость.

На рис. 6 приведены кривые ТГА исходного КП и прошедшего различные стадии термической обработки. Как видно из рисунка, обуглероженные материалы значительно превосходят по термоокислительной стойкости исходный полимер, и эта разница становится все более значительной с повышением температуры обработки.

Приведенные данные свидетельствуют о целесообразности использования КП для получения углеродных материалов, в том числе стеклоуглерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fitzer E.* Angew. Chemie, 1980, v. 92, № 5, p. 375.
2. *Колликова Е. Ф., Гладкова Л. Г., Гонконогова Т. Г.* Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1984, № 1 (162), с. 21.
3. *Fitzer E., Burger H.* Pat. 2204749 (BRD), 1972.
4. *Burger A., Fitzer E., Neut M., Therwiesch B.* Carbon, 1975, v. 13, № 3, p. 148.
5. *Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьева В. Д., Чулочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирина Т. Н., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 506.
6. *Kabilov Z. A., Muinov T. M., Shibaev L. A., Sazanov Yu. N., Korzhavin L. N., Prokorchuk N. R.* Thermochim. Acta, 1979, v. 28, № 2, p. 333.
7. *Graievich A. F.* Mat. Res. Bull., 1976, v. 1, p. 1249.
8. *Чеканова В. Д., Фиалков А. С., Юрковский И. М., Рыбак П. М., Дюжиков В. И.* Химия твердого топлива, 1970, № 5, с. 103.
9. *Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н.* В кн.: Тез. докл. XX науч. конф. «Химия и технология высокомолекулярных соединений». Л., 1983, с. 22.
10. *Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Некрасова Л. М., Киселева Т. М.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 949.
11. *Котосонов А. С., Тверской В. С., Фролов В. И.* Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 893.
12. *Hearing R. R., Wallace P. K.* J. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 253.
13. *Фиалков А. С.* Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
26.XI.1984

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

*Костров Ю. А., Мостовая Г. Б., Литовченко Г. Д.,
Романко О. И., Калашиник А. Т.*

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) является объектом многих исследований благодаря таким своим ценным свойствам, как низкая плотность, высокая тепло- и хемостойкость, высокие диэлектрические характеристики. Кроме того, в последнее время ПМП привлекает к себе внимание как исходный полимер для изготовления газоразделительных мембран.