

Уменьшение свободной энергии при полимеризации вызвано раскрытием трехчленного цикла и соответственно высвобождением энергии напряжения циклопропанового кольца, соответствующей 83,74 Дж/моль [7].

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что высокое содержание линейных структурных единиц в продуктах свободнорадикальной полимеризации АВЦП связано энергетическими (в первую очередь) и энтропийными эффектами, благоприятствующими перегруппировке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лишанский И. С., Зак А. Г., Жеребецкая Е. Ш., Хачатуров А. С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1895.
2. Гулиев А. М., Лишанский И. С. // Азерб. хим. журн. 1973. № 4. С. 68.
3. Мустафаева Ц. Д., Гулиев А. М., Бабаханов Р. А., Кулиев К. Г. // Азерб. хим. журн. 1982. № 5. С. 69.
4. Гулиев А. М., Лишанский И. С., Сулейманов Т. Н., Султанов Ф. М. // Азерб. хим. журн. 1975. № 3. С. 14.
5. Гулиев А. М., Гулиев К. Г., Лишанский И. С. // Азерб. хим. журн. 1980. № 1. С. 119.
6. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. 300 с.
7. Menesby J. R., Gordon A. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 4. P. 825.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
29.X.1986

УДК 541.64:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИИМИДОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Антонова Т. А., Щукарев А. В., Тот А., Бертоти И.,
Грибанов А. В., Сазанов Ю. Н., Секей Т.

Высокотемпературное воздействие на полимерные материалы представляет собой весьма сложный физико-химический процесс, первую стадию которого в литературе принято называть карбонизацией. При исследовании полииimidов, являющихся к настоящему времени одними из наиболее термостойких полимеров, этот процесс обычно рассматривается как деструкционный, т. е. ведущий к разрушению основной химической структуры и проходящий с выделением летучих продуктов. Реже обсуждается другой подход, в котором воздействие высоких температур на полииimidы представляется как начальный этап сложного процесса образования стеклоуглерода. Известно, что для получения путем пиролиза стеклоуглерода уже использовались различные материалы [1, 2]. Однако способность термостойкого полииимид ПМ (на основе пиromеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира) при пиролизе давать стеклоуглерод обнаружена сравнительно недавно [3]. К настоящему моменту уже имеются работы по описанию такого превращения [4]. Кинетика выделения основных продуктов распада в зависимости от температуры указывает на то, что главные деструкционные процессы происходят в интервале температур 550–650°. Отметим, что температурная область, в которой протекает карбонизация полииимида ПМ, расположена выше, чем у исследованных ранее полимеров. Однако состав, время выхода, интенсивность выделения газообразных продуктов являются скорее косвенным свидетельством существенной перестройки исходного полимерного материала под воздействием тепла.

Прямые структурные исследования карбонизованных остатков на разных стадиях пиролиза до настоящего времени затруднялись как сложностью системы, так и отсутствием надежных методов. Использо-

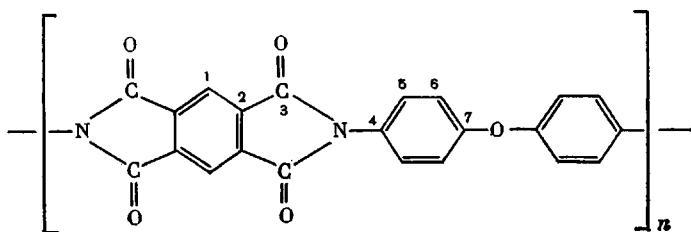
вание рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования полимеров обеспечивает получение вполне надежных данных [5]. В настоящей работе делается попытка распространения этого метода на исследование структуры твердых остатков пиролиза полиимида в зависимости от температуры пиролиза.

Выпускаемая промышленностью полиимидная пленка ПМ была подвергнута температурному воздействию в вакууме 10^{-2} мм в интервале 500–900° с постоянной скоростью нагревания 7,5 град/мин на модифицированной установке, описанной в работе [6].

Для проведения пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) использовали систему, представляющую собой комбинацию пиролизатора с газовым хроматографом фирмы «Хьюлетт – Пакард» (детектор по теплопроводности и пламенно-ионизационный детектор) [7]. Газообразные продукты пиролиза (навеска полимера ~1 мг) разделялись на колонках 3 м×2 мм, наполненных порапаком Q. Органические продукты анализировали с помощью капиллярных колонок 20 м×2 мм с силиконовой фазой OV-101.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭС) спектры пленки ПМ получали на приборах ЭСХАЛАБ-5 фирмы «Вакуум-Дженерайторс» и XSAM-800 фирмы «Кратос». В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовали $K_{\alpha 1,2}$ линия Al с энергией 1486,6 эВ и $K_{\alpha 1,2}$ линия Mg с энергией 1253,6 эВ. Изучали отдельные фотоэлектронные линии C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} . За стандартную принимали линию C_{1s} бензольного кольца с энергией связи 285,0 эВ. Толщина анализируемого слоя составляла ~100 Å. Энергию связи определяли с точностью ±0,1 эВ. Рабочий вакуум в спектрометрах 10^{-9} . Качественную обработку РФЭС-спектров проводили по интегральным интенсивностям соответствующих фотоэлектронных линий с помощью системы обработки данных VGS-1000 и DS-800 с учетом сечений ионизации, взятых из работы [8]. В системе обработки данных использовали стандартные программы, позволяющие сглаживать спектры, производить выделение отдельных компонентов в спектрах и т. п.

В элементарном звене полипиромеллитимида



содержится два химически эквивалентных атома азота, две эквивалентные группы атомов кислорода и семь групп, строго говоря, неэквивалентных атомов углерода. Вполне очевидно, что спектры собственно пленки ПМ должны быть следующими: N_{1s} — синглетная линия, O_{1s} — дублет, причем с соотношением интенсивностей 4:1, C_{1s} должен иметь более сложный характер, как и в случае спектров ЯМР высокого разрешения в твердом теле [9] и теоретически состоять из семи линий. Вполне понятно, что реальные спектры из-за недостаточного энергетического разрешения будут представлены меньшим числом линий.

На рис. 1 приведены РФЭС-спектры C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} исходной пленки ПМ.

В линии C_{1s} наибольший сигнал с энергией связи 285,0 эВ относится к атомам углерода бензольных колец. Вполне однозначно определяется также положение сигнала от атомов углерода карбонильной группы (C_3 энергия связи 288,8 эВ). Атомы углерода, связанные с кислородом в дифенилоксидном фрагменте (C_7), имеют энергию связи 286,7 эВ. Площади под контурами линий соответствуют количеству эквивалентных атомов в группах. Имеется еще одна группа атомов ($C - N$), которая должна бы проявляться в спектре, но из-за небольшой разницы в энергии связи ее трудно выделить в спектре отдельно. Это касается и C_2 , C_5 и C_6 .

Полученный спектр 1s-электронов кислорода также полностью адекватен формуле полиимида ПМ и состоит из двух полос, причем площади

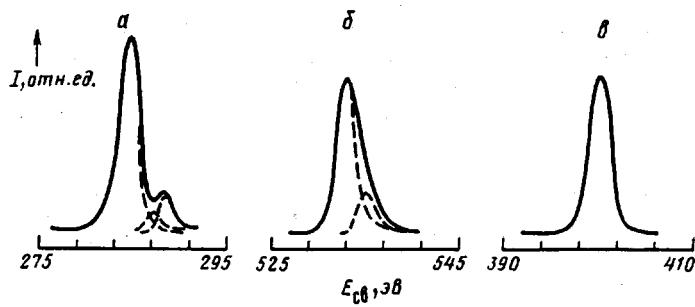


Рис. 1

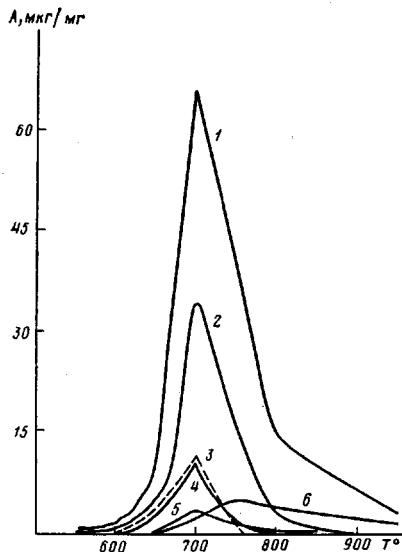


Рис. 2

ников от кислорода карбонильной группы (энергия связи 532, 5 эВ) и дифенилоксидной группы (энергия связи 533, 6 эВ) соотносятся приблизительно как 4 : 1.

В спектре 1s-электронов азота наблюдается синглет с центром 400,4 эВ, что соответствует состоянию атома азота в структуре полимера.

Таким образом, приведенные на рис. 1 данные РФЭС полностью подтверждают структурное звено исследуемой пленки ПМ.

Высокая термостойкость полиимидов подтверждается серией опытов по высокотемпературной обработке пленок ПМ. При прогревании данных пленок до 500° никаких существенных изменений в спектрах не происходит. Это подтверждается результатами анализа ПГХ (рис. 2). Основные деструкционные процессы развиваются в области температур выше 550°, и в спектрах РФЭС первые изменения начинают проявляться именно здесь. Наблюдается некоторое уменьшение пика карбонильного углерода C_s, что связано с отрывом группы CO и выделением окиси углерода. Это также подтверждается данными ПГХ и масс-спектрометрического термического анализа [10]. Линия N_{1s}-электронов в указанной области температур идентична линии исходного полиимида. Спектр 1s-электронов азота в данной области температур не изменяется. В газообразных продуктах деструкции полиимида азотсодержащие соединения не обнаружены.

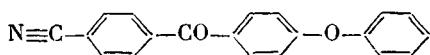
При дальнейшем повышении температуры прогревания образцов до 600° в рентгенофотоэлектронных спектрах указанных элементов отме-

чены существенные изменения. Так, характерным для спектра C_{1s} является уменьшение интенсивности линии, соответствующей карбонильной группе (энергия связи 288,8 эВ); линия с энергией связи 286,7 эВ, относящаяся к связи $C_{ap}-O-C_{ap}$ в диаминной компоненте сохраняет свою величину вплоть до 650°. Такое изменение для упомянутых групп полностью коррелирует с данными по спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле [9] и однозначно указывает на преимущественную деградацию на этом этапе имидного цикла по карбонильному фрагменту. Дифенилоксидный фрагмент, очевидно, является более устойчивым к тепловому воздействию при указанных температурах, поскольку интенсивность линии C_{1s} (E_{cb} 286,7 эВ) практически не изменяется. Очевидно, что значительного разрыва связей $C_{ap}-O-C_{ap}$ в данной области температур не происходит.

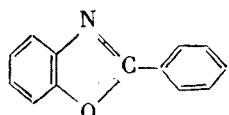
В спектрах O_{1s} (прогревание до 600°) наблюдается зависимость, аналогичная отмеченной для углерода, т. е. интенсивность фотоэлектронной линии карбонильной группировки (E_{cb} 532,5 эВ) уменьшается. Это также свидетельствует о разрушении имидных циклов полиимида с выделением окислов углерода. Кислород дифенилоксидного фрагмента с энергией связи 533,6 эВ остается в полимере, причем соотношение площадей $O_{1s}(CO):O_{1s}(C_{ap}-O-C_{ap})$ при 600° составляет приблизительно 2:3, что также подтверждает относительно высокую стабильность диаминной компоненты полиимида к температурному воздействию.

Что касается азота, при прогревании образца до 600° энергия связи линии N_{1s} изменяется от 400,4 до 400,1 эВ. Уменьшение энергии связи указывает на увеличение электронной плотности на атомах азота и качественно подтверждает частичный уход карбонильной группы. Отмеченные сдвиги спектров атомов углерода, кислорода, азота при 600° дают основание говорить также об образовании межмолекулярных связей. Для их идентификации нами были получены спектры ряда модельных соединений:

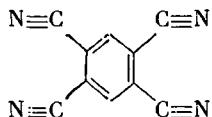
4-циан-4'-феноксибензофенон ($E_{N_{1s}}=399,4$ эВ)



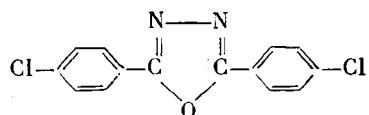
N-фенилбензоксазол ($E_{N_{1s}}=399,2$ эВ)



тетранитрил пиromеллитовой кислоты ($E_{N_{1s}}=398,2$ эВ)



2,5-бис-*n*-хлорфенил-1,3,4-оксадиазол ($E_{N_{1s}}=399,0$ эВ)



Энергия связи линий N_{1s} для первых трех соединений оказалась значительно меньше энергии связи N_{1s} для полиимида, обработанного при 550 и 600°. По-видимому, в интервале 550–600° образование устойчивых структур типа $C\equiv N$, $\text{C}=\text{N}$ – или $-\text{N}=\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{O}-$ маловероятно.

Реальнее всего образование конденсированных структур, где атом азота связан с тремя атомами углерода $\geq N-$. У таких структур $E_{cb} N_{1s}$ лежит в области энергий от 400,1 до 400,7 эВ [11, 12]. При 650° наблюдается интенсификация структурной перестройки. Среди летучих продуктов обнаружены фенол, бензонитрил, бензол, углеводороды, продолжается выделение окислов углерода. Все это свидетельствует о том, что термодеструкция затрагивает все элементы полиимидной структуры. Указанные термические превращения находят отражение в спектрах РФЭС. При данной температуре еще больше падает интенсивность C_{1s} линий углерода карбонильной ($E_{cb} 288,8$ эВ) и дифенилоксидной ($E_{cb} 286,7$ эВ) групп.

Аналогично изменяется спектр O_{1s} указанных групп, при этом соотношение O_{1s} карбонильной группы и O_{1s} дифенилоксидной группы составляет приблизительно 1 : 2. Уширение и раздвоение линий N_{1s} ($E_{cb} 399,0$ эВ, $E_{cb} 401,0$ эВ) указывает на появление в полиимиде химически неэквивалентных атомов азота вследствие образования новых структурных единиц за счет разложившихся имидных циклов, в частности формирование гетероциклических азотсодержащих систем. Необходимо отметить, что интенсивность фотоэлектронной линии C_{1s} бензольных ядер (энергия связи 285,0 эВ) практически не изменяется до температуры 700° и выше. Это явление можно объяснить суперпозицией двух факторов: высокой термостойкостью начальных ароматических циклов и образованием новых ароматических звеньев в ходе выгорания некоторых фрагментов при повышении температуры.

В области 750–800° картина в целом стабилизируется. Наличие азота и кислорода в структуре пиролизованных остатков дает основание предполагать сохранение некоторых структур, появившихся при прогревании. Однако их соотношение изменяется в пользу более конденсированных ароматических фрагментов по мере роста температур. Интересно, что при 800° характерным является изменение энергии связи линии C_{1s} от 285,0 эВ до 284,3 эВ. Сравнение с литературными данными [12] показывает, что значение 284,3 эВ соответствует энергии связи C_{1s} в графите. Это позволяет говорить о качественно новом процессе перестройки связей с формированием графитоподобной пространственно циклической структуры. В представленных спектрах полиимидных пленок, обработанных при 850°, энергия связи фотоэлектронной линии C_{1s} также равна 284,3 эВ, что подчеркивает дальнейшее повышение концентрации структур, близких к графитоподобным образованиям. В спектре N_{1s} (температура 900°) можно выделить три пика азота ($E_{cb(N_{1s})}=398,1$ эВ), что вызвано образованием новых азотсодержащих структур. Присутствие кислорода и азота при указанных температурах свидетельствует, по всей видимости, об особой роли гетероатомов полиимida в стабилизации ряда промежуточных продуктов в процессе карбонизации полимерной структуры.

Таким образом, применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для идентификации конечных продуктов термохимических реакций разложения дает ценную информацию, проясняющую механизмы деструкционных процессов полиимидов и других карбонизованных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. М., 1979. С. 135.
2. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М., 1978. 422 с.
3. Burger A., Fitzer E. E., Neum M., Tergwiesch B. // Carbon. 1975. V. 13. P. 149.
4. 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. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2351.
5. Повстугар В. И., Тюрин С. А., Кодолов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 3.

6. Neil I. S. // *Europ. Polymer J.* 1968. V. 4. № 1. P. 21.
7. Jakab E., Blazso M. // *J. Analyt. and Appl. Pyrolysis*. 1983. V. 5. № 2. P. 139.
8. Scofield J. H. *J. Electron Spectr. Rel. Phenomena*. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
9. Грибанов А. В., Тээяэр Р. Э., Кольцов А. И., Сазанов Ю. Н., Липпмайер Э. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 834.
10. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М., 1977. С. 175.
11. Clark D. T., Adams D. B., Dilks A., Reeling I., Thomas H. R. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1976. V. 8. № 1. P. 51.
12. Нифедов В. И. Рентгеновспектральная спектроскопия химических соединений. М., 1984. С. 136.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.V.1986

Научно-производственное
объединение «Леннефтехим»

Научно-исследовательские лаборатории неорганической химии
Венгерской Академии наук

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИЛОКСАН-ИМИДНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Котон М. М., Артемьева В. Н., Кузнецов Ю. П.,
Кукаркина Н. В., Кузнецов Н. П., Барановская И. А.,
Ульянова Н. Н.

Полисилоксаны, как известно, имеют низкую температуру стеклования и достаточно высокую термостабильность. Сочетание этих двух свойств представляет интерес для модификации такими полимерами полииамидов. Синтез силоксанодержащих ПИ был проведен еще около 20 лет назад [1], но и до настоящего времени эти работы не потеряли своей актуальности [2, 3]. Для введения силоксанового фрагмента в имидную цепь использовали главным образом 1,3-бис-(аминопропил)тетраметилдисилоксан [1–3], с синтезом которого сопряжены большие трудности. При этом получали силоксанодержащий ПИ или сополиимиид, но силоксанодержащие блок-сополиимииды получены не были.

В настоящей работе описан синтез силоксанодержащих блок-сополиимиидов, причем для соединения гибкого (силоксанового) и жесткого (имида) блоков использовали толуилидендиизоцианат, что значительно упростило предварительную стадию получения силоксанового диамина, в нашем случае олигодиметилсилоксана с концевой аминогруппой.

Силоксановый форполимер с концевой аминогруппой (СФКА) получали следующим образом. Полимеризацию гексаметилциклотрисилоксана (D_3) проводили в растворе ТГФ при 293–313 К под влиянием инициаторов основного типа (литийбутил, натрийнафталиновый комплекс) в присутствии сокатализитических добавок гексаметилфосфорамида. Расход D_3 контролировали методом газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-5, жидккая фаза Е-30). «Живые» полимеры D_3 с ММ до 3000 использовали для получения СФКА при их последовательном взаимодействии с 2,4'-толуилидендиизоцианатом (ТДИ) (т. кип. 408 К/467 Па) и 4,4'-диаминодифениловым эфирем (ДАДФЭ) в растворе с ТГФ при эквимольных соотношениях ТДИ : инициатор и ТДИ : ДАДФЭ.

Силоксан-амидокислотный блок-сополимер получали аналогично [4]. Раствор ДАДФЭ (т. пл. 461–462 К) в ДМФА (т. кип. 305 К/532 Па) смешивали с раствором СФКА в ТГФ и при сильном перемешивании (400 об/мин) и комнатной температуре порциями добавляли пиromеллитовый диангидрид (ПМДА) (т. пл. 559 К, содержание основного вещества 93% [5]). ПМДА использовали в эквимольном по отношению к сумме ДАДФЭ+0,5 СФКА количествах. Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и оставляли на 20–24 ч при 273 К. Затем раствор разделяли на 2 части. Из одной части при 323 К на стеклянной пластинке отливали пленки. Из другой части силоксан-амидокислотный блок-сополимер получали осаждением в