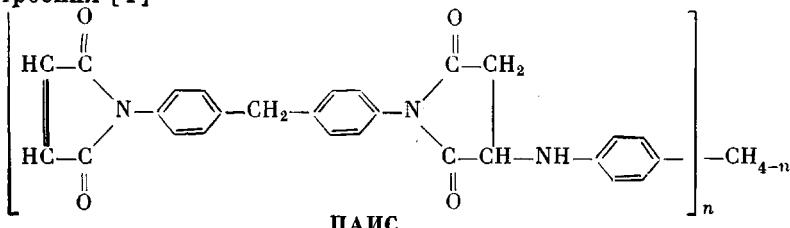


**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТА
НА ОСНОВЕ АМИНОИМИДНОГО ОЛИГОМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
γ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ВАКУУМЕ**

Ляшевич В. В., Назарова Г. А., Юрченко В. Г.,
Сорокин Н. М.

Полиаминоимидный пенопласт (ПАИ), получаемый на основе олигомера строения [1]



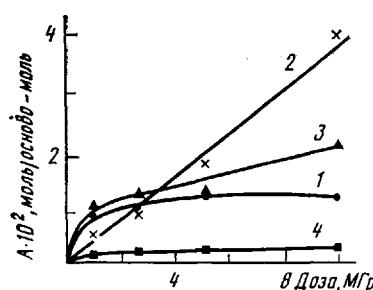
(n преимущественно равно 2), является перспективным теплоизоляционным материалом [2] и в ряде случаев рекомендуется для эксплуатации в условиях, когда наряду с температурным воздействием возможно наличие радиационного излучения [3]. Однако сведения об инициируемых излучением химических превращениях, определяющих в основном радиационную стабильность полимеров, для ПАИ отсутствуют. Цель настоящей работы — изучение радиационно-химических превращений ПАИ в вакууме.

Для исследования использовали порошок ПАИ с размером частиц менее 50 мкм. Материал для получения порошка брали из центральной части пенопластовых заготовок размером 100×100×50 мм. Заготовки получали безрастворным способом [2, 4] в закрытой металлической форме. Для этого смесь тонкодисперсного, тщательно перемешанного порошка, состоящего из ПАИС, газообразователя (азо-бисдизобутиронитрила) и пенорегулятора (кремнийорганического сополимера алкилениксида и метилсилоxана), взятых соответственно в соотношении 100 : 3 : 1 по весу, термообрабатывали в форме при 200° в течение 1 ч. Полученные пенопластовые заготовки дополнительно обрабатывали при 250° в течение 4 ч. Порошок ПАИ облучали в запаянных стеклянных ампулах объемом ~100 см³. Навеска ПАИ в ампуле 0,4–0,5 г. Ампулы с образцами вакуумировали при давлении 133·10⁻⁶ Па в течение 6 ч, затем запаивали под вакуумом и ставили на облучение. Образцы облучали γ-квантами на установке с радиоактивным изотопом ⁶⁰Со. Мощность дозы излучения 270 Р/с. Температура окружающей среды в рабочем объеме установки составляла 40±1°. Анализ газообразных продуктов радиолиза проводили методом газовой

хроматографии на хроматографе «Цвет-4». ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-29 с призмой из NaCl в диапазоне 400–3600 см⁻¹. Экстракцию растворимой части ПАИ осуществляли диметилформамидом в аппарате Сокслета в течение 6 ч. Содержание гель-фракций в исходных образцах составляло 95,2%.

Среди газообразных продуктов, образующихся в газовой фазе облученного объема, удалось идентифицировать окислы углерода, водород, метан и следы бензола. Значения радиационного выхода продуктов радиолиза G (молекул/100 эВ) при поглощенной дозе 1 МГр составляют: H_2 – 0,022; CO – 0,049; CO_2 – 0,094; CH_4 – 0,03. На рисунке показаны кинетические кривые их накопления с ростом дозы облучения.

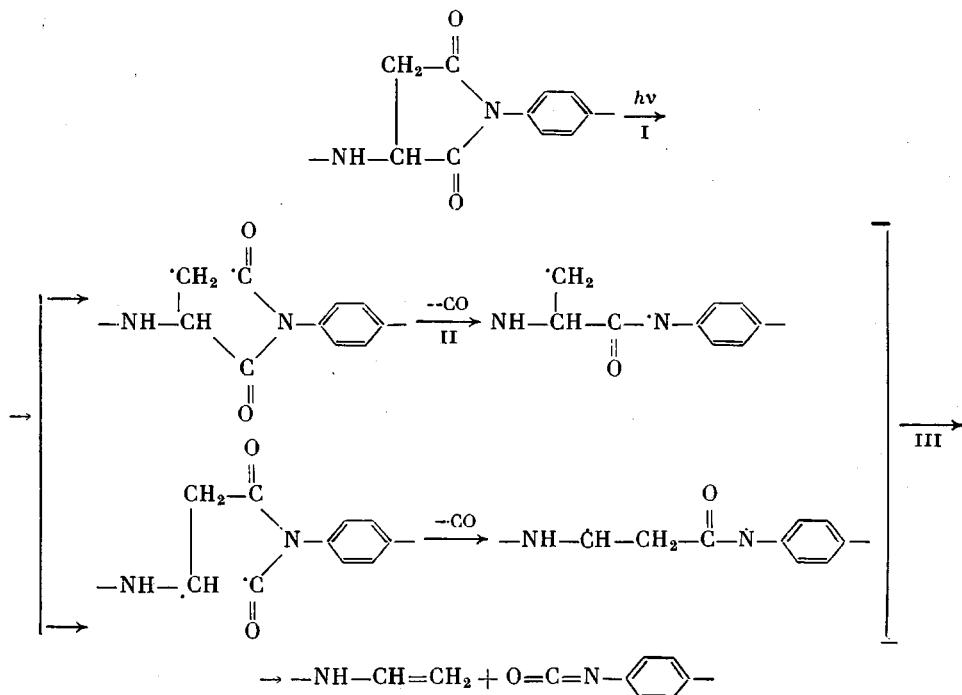
Кинетические кривые накопления продуктов распада при облучении образцов ПАИ: 1 – CO_2 , 2 – CO, 3 – H_2 , 4 – CH_4 . A – количество продуктов радиолиза



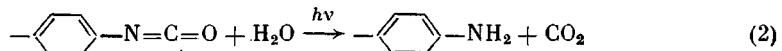
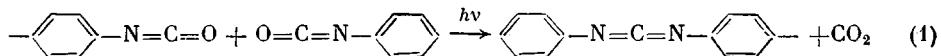
Из представленных данных следует, что при облучении ПАИ основными продуктами распада являются окислы углерода и водород. При этом на начальном этапе облучения (до дозы 2.5 МГр) выход CO_2 превышает

выход CO, однако при дальнейшем облучении положение меняется на обратное (рисунок), и при дозе 10 МГр выход CO в ~4 раза превышает выход CO₂.

Идентифицированный состав продуктов радиолиза и их количественные соотношения свидетельствует о том, что в случае ПАИ действие излучения в основном затрагивает участки сукцинимидного цикла. При этом появление окиси углерода указывает на возможность радикального расщепления имидной группы по следующей схеме:

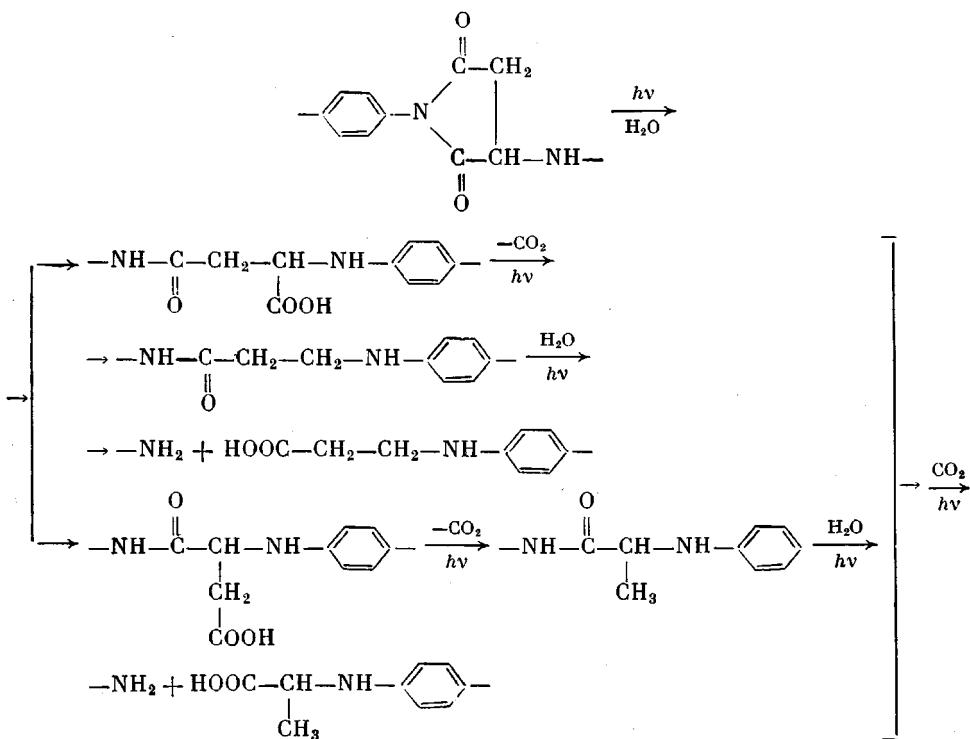


Как видно из схемы, образование окиси углерода связано с диссоциацией карбонильных радикалов, образующихся при радикальном распаде имидной группы. Дальнейшие превращения образующихся бирадикалов могут привести к распаду основной цепи с формированием концевых изоцианатных групп и двойных связей. Наглядным подтверждением образования концевых групп такого типа могло служить изменение в ИК-спектрах облученных образцов. Однако в случае исследованного ПАИ качественных изменений в характере ИК-спектров, соответствующих появлению концевой винильной ненасыщенности, не наблюдается, так как полоса поглощения $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1600 см^{-1}) маскируется полосой поглощения, характерной для ароматических ядер. В облученных образцах отсутствует также полоса поглощения в области 2200 см^{-1} , характерная для $\text{C}=\text{N}$ -группы. Отсутствие качественного изменения в ИК-спектрах исходных и облученных образцов свидетельствуют либо о малой вероятности образования концевых изоцианатных групп по такому механизму, либо связано с их быстрыми превращениями после образования. Действительно, изоцианатные группы химически активны и легко вступают в различные реакции [5], часть которых может сопровождаться выделением двуокиси углерода



При этом отсутствие полосы поглощения 2200 cm^{-1} в облученных образцах ПАИ может свидетельствовать в пользу появления CO_2 по схеме (2) вследствие инициируемых излучением реакций изоционатных групп с влагой, содержащейся в исходном ПАИ из-за его высокой гидрофильности. Химическое строение ПАИ допускает и другие механизмы образования CO_2 под действием излучения. Например, как и в случае термостарения ПИ [6], можно допустить образование двуокиси углерода через стадию предварительной изомеризации имидного цикла в изоимидный с последующим отщеплением CO_2 или вследствие межмолекулярного взаимодействия карбонильных групп гетероциклов. Однако подобные реакции если и имеют место в процессе облучения ПАИ, то, вероятно, вносят незначительный вклад в общий выход двуокиси углерода, так как их протекание предполагает значительную подвижность макромолекул. Последнее маловероятно для жесткой полимерной матрицы ПАИ, подвижность которой дополнительно ограничена наличием трехмерной структуры.

Учитывая этот факт, наиболее вероятным путем образования CO_2 при радиолизе ПАИ является, на наш взгляд, декарбоксилирование карбоксильных групп, которые присутствуют в исходных образцах ПАИ вследствие неполной циклизации амидокислотных фрагментов [7]. Действительно, при радиолизе молекулярных карбоновых кислот в основном выделяется двуокись углерода [8]. Карбоксильные группы, кроме того, могут появляться при облучении ПАИ вследствие инициируемых излучением процессов гидролиза имидных циклов и амидных связей [9]. Последние присутствуют в исходном полимере, а также могут образовываться при гидролизе имидного цикла



В пользу такого механизма свидетельствует характер кинетической кривой накопления CO_2 с ростом дозы облучения. Как следует из рисунка, скорость образования CO_2 в отличие от CO наиболее интенсивна в начальный период облучения, после чего резко понижается и затем практически не изменяется с ростом дозы, что может быть отнесено за счет исчезновения карбоксильных групп и сорбционной влаги в процессе облучения.

Наличие в составе газообразных продуктов метана и водорода свидетельствует о том, что действие излучения приводит не только к распаду имидной группы, но затрагивает также метиленовые фрагменты сукциниimidного цикла, связи $\text{Ar}-\text{CH}_2$ в структуре исходного диамина и фенильные ядра. Действительно, водород и метан фиксируются как в продуктах радиолиза полимеров, содержащих в структуре макромолекул только метиленовые группы, например ПЭ [8], так и при облучении ароматических углеводородов, в частности бензола [10].

Незначительное количество метана в общем выходе продуктов радиолиза ПАИ свидетельствует о незначительной вероятности распада углерод-углеродных связей как в структуре диаминной составляющей ПАИ, так и в сукциниimidном цикле. Вместе с тем преобладание выхода водорода над остальными продуктами радиолиза при дозе 1 МГр свидетельствует о том, что одним из основных путей радиационно-химических превращений в ПАИ является также распад связей С—Н.

Учитывая строение элементов макроцепей ПАИ, являющихся источниками H_2 , можно считать, что основной вклад в образование H_2 вносит распад связей С—Н в сукциниimidном цикле. Этот вывод основан на известном факте более высокой радиационной стойкости фенильных групп по сравнению с линейными и циклическими углеводородными структурами [10], а также на способности фенильных ядер при радиолизе оказывать защитное действие на связанные с ними атомные группировки [11]. Косвенным подтверждением этого положения в случае ПАИ является более низкая величина выхода водорода при радиолизе ароматических карбовых полигетероариленов [9, 12], т. е. таких полимеров, где источником водорода могут быть только фенильные ядра.

Как следует из полученных данных, действие γ -излучения вызывает сложный комплекс радиационно-химических превращений в ПАИ. При этом процессы, сопутствующие выходу окислов углерода, в конечном итоге должны приводить к деструкции полимерных молекул. Определенный вклад в процессы деструкции должен также вносить вызванный излучением распад связей С—Ar—N, о чем свидетельствуют обнаруженные в газовой фазе следы бензола. Однако данные золь-гель-анализа показывают, что количество растворимой фракции в исходных образцах ПАИ и образцах, облученных до дозы 5 и 10 МГр, практически не отличается. Этот факт свидетельствует о том, что наряду с деструкционными превращениями протекают реакции, приводящие к сшиванию полимерных цепей. К таким реакциям можно отнести межмолекулярную рекомбинацию фенильных радикалов. Подобные радикалы обычно образуются в процессе облучения полимеров, содержащих ароматические ядра [13]. Не исключена также возможность сшивания вследствие межмолекулярной рекомбинации радикалов, образовавшихся при гомолитическом расщеплении связей С—Н в сукциниimidном цикле. Однако независимо от механизма деструкции и структурирования неизменность содержания гель-фракции в образцах ПАИ, облученных даже до дозы 10 МГр, будет способствовать сохранению их механических и теплофизических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Ерж Б. В., Комарова Л. И., Бахмутова В. И., Цыряпкин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1936.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 291.
3. Юрченко В. Г., Назарова Г. А., Попов А. М., Матвеева Н. Ф. // Энергетическое строительство. 1986. № 1. С. 27.
4. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М., 1980. С. 443.
5. Саундерс Дж., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., 1966.
6. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М., 1977. С. 167, 173.

7. Bruck S. D. // Polymers. 1965, V. 6. P. 319.
8. Болт Р., Кэрролл Дж. Действие радиации на органические материалы/Пор. с англ. под ред. Карпова В. Л. М., 1965. С. 170.
9. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Выгодский Я. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 581.
10. Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций. 2-е изд. М., 1968. С. 209.
11. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. С. 242.
12. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.
13. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родз В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 10. С. 742.

Поступила в редакцию
6.I.1988

УДК 541.64:537.8:546(14+15)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНА, ЛЕГИРОВАННОГО ЙОДОМ И БРОМОМ

Эпик А. И., Ахвен Т. Л.

До последнего времени органические полимерные материалы представляли практический интерес как изоляционные материалы. После того как в 1978 г. Мак-Диармиду и Хигеру [1] удалось получить первый проводящий синтетический полимер — полиацетилен, легированный йодом, материалы этого типа сразу же привлекли к себе внимание. Сейчас известно более десяти таких полимеров. Соответствующим выбором примесей можно увеличить электропроводность с полимерных материалов больше чем 12 порядков — от изолятора $\sigma < 10^{-10}$ См/м [1—3] до ближней металлической проводимости (10^5 См/м). По электрическим свойствам проводящие полимеры можно внести в группу полупроводников. Известные окислители (например, I, Br, AsF₅) создают в главной цепи полимера дефицит носителей заряда, создавая «*p*-тип» проводимости, а восстановители (K, Na, Li) создают избыток носителей или «*n*-тип» проводимости. Однако существенным различием между полимерными полупроводниками и, например, Si или CdS, является то, что полимеры явно одномерны, поэтому нужен иной подход к объяснению их зонной структуры и механизма проводимости.

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности полип-*n*-фенилена (ППФ), легированного йодом и бромом. В литературе встречается довольно много сообщений о электропроводности полиацетиlena, легированного различными примесями [4—6], однако ППФ по сравнению с полиацетиленом изучен существенно меньше [3, 7, 8], в частности, отсутствует единая модель механизма электропроводности. Целью исследований является выявление механизма внедрения примеси в ППФ путем определения зависимости σ от содержания I и Br и температуры.

ППФ синтезировали по методу, описанному в работе [9]. При помощи ИК-спектров [10] определили, что ППФ состоит в среднем из 11—12 мономерных звеньев. Исследования, в которых использовали более точный метод лазерной десорбции — масс-спектрометрии [11], доказали, что цепь ППФ, синтезированного по этому методу, состоит из 13—14 колец. ТГА показывает, что ППФ термически очень устойчив (рис. 1, кривая 1), что составляет его важное преимущество по сравнению с другими полимерами аналогичного типа.