

УДК 541.64:536.4

А. В. Грибанов, А. Н. Гребенкин, А. Ю. Елкин,
А. И. Кольцов, Ю. Н. Сазанов

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА
ПРИ ГЛУБОКОМ ПРОГРЕВАНИИ ДО ТЕМПЕРАТУРЫ
ТЕРМОЛИЗА**

Методами ЯМР высокого разрешения ^{13}C в твердом теле и широких линий исследовано влияние высокотемпературного прогревания пленок, волокон и порошка полипиромеллитимида на структуру макромолекул и ориентационные свойства волокон. Показано, что структурное упорядочение, вызванное высокотемпературным прогреванием, затрагивает дифенилоксидную часть макромолекулы. Фактор ориентации волокон при прогревании существенно возрастает. При последующем термолизе происходит сближение макромолекул в результате их сшивания.

Обнаруженный в работах [1, 2] эффект самоудлинения ПИ при глубоком прогревании связывают со структурными изменениями на молекулярном уровне. В дальнейшем [3] были исследованы изменения структурных параметров в пленках полииимида полипиромеллитимида (ПМ) в зависимости от скорости прогревания и конечной температуры обработки. Утверждают, что до температуры размягчения 370° пленки ПМ находятся в застеклованном состоянии. Самоудлинение при более высоких температурах обусловлено переходом в более упорядоченное состояние. На основании анализа ИК-спектроскопии, а именно изменений в результате прогревания соотношения полос $945-920 \text{ см}^{-1}$, считают возможным изменение плотности упаковки цепей. Однако, сделать более детальные выводы о структурной перестройке звеньев макроцепей полииимида ПМ не представлялось возможным.

Нами проведено исследование влияния высокотемпературного прогревания пленок, волокон и порошка ПМ на спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле, а также на ориентационные свойства волокон. Представляла интерес эволюция спектров и ориентационных характеристик при дальнейшем прогревании вплоть до полного термолиза.

Рассмотрение процесса карбонизации исходит из наиболее вероятной упаковки, в частности «паркетной» [4], и даже небольшие конформационные изменения у макромолекул в предкарбонизационный период могут существенным образом повлиять на весь ход и характер термолиза.

Спектры высокого разрешения ЯМР ^{13}C в твердом теле получены на спектрометре «Bruker» CXP-100 с использованием вращения под магическим углом со скоростью $3,5 \text{ кГц}$ и использованием методики кросс-поляризации.

Спектры ЯМР высокого разрешения ^{13}C в твердом теле (ВРТТ) получены обычным образом, а именно при заполнении керамического ротора пленкой (или волокном) предварительно нарезанных «в навал» без какой-либо ориентации и напряжения во время эксперимента. Пленку ПМ подвергали некоторому напряжению во время глубокого прогревания.

Протонные спектры широких линий получены на приборе «JEOL-3» при -196° . Использованный в работе порошок полииимида ПМ синтезирован в лаборатории по стандартной методике с температурой имидизации 250° . Использовали также пленку ПМ и волокно, имидизованные при 300° . Термолиз волокна и порошка проводили в вакууме со скоростью нагревания $5-7 \text{ град/мин}$.

На рис. 1 представлены спектры ПМР исследуемых волокон, полученные при -196° . Спектр исходного волокна, как и спектр прогретого до 600° , является однокомпонентным. Спектры же остальных волокон, т. е. прогре-

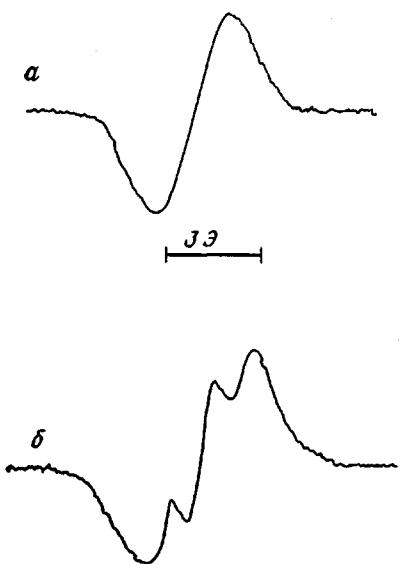
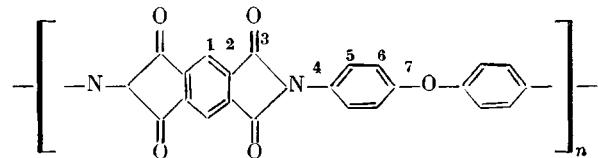


Рис. 1

Рис. 1. Спектр ПМР широких линий исходного волокна (а) и волокна, прогретого до 540° (б). Волокна ориентированы вдоль магнитного поля

Рис. 2. Зависимость второго момента сигнала ПМР исследованных образцов от угла между осью волокна и магнитным полем: 1 – исходное волокно; 2–5 – прогретые до 500 (2), 540 (3), 580 (4) и 600° (5) образцы

тых до 500, 540 и 580° при угле между осью волокна и магнитным полем $\theta=0$, являются двухкомпонентными и аналогичными спектрам ароматических кристаллизирующихся ПИ-волокон с высокой степенью ориентации [5]. Уже это позволяет предполагать, что в процессе прогревания волокон происходит самоориентация макроцепей. Подтверждением высказанному является зависимость второго момента сигнала ЯМР исследуемых образцов от угла между осью волокна и магнитным полем. Эта зависимость представлена на рис. 2. Видно, что анизотропия спектра наблюдается лишь для образцов волокон, прогретых при 500, 540 и 580°. Степень ориентации для указанных образцов близка к максимально доступной для этих волокон (фактор ориентации $f=0,4-0,5$)



Анализ спектров ЯМР высокого разрешения ^{13}C в твердом теле прогретых волокон также свидетельствует об отличии исходного и прогретого образцов. На рис. 3, а представлены спектры исходного и прогретых образцов. Наиболее интересна эволюция сигнала в области 150–160 м. д. Известно, что этот сигнал принадлежит атомам углерода С-7, непосредственно связанным с кислородом в дифенилоксидном фрагменте молекулы [6, 7]. Другие углеродные атомы этого фрагмента дают сигналы в области 110–130 м. д., также изменяющие свою форму. В спектре исходного волокна сигнал широкий и, скорее всего, представляет собой суперпозицию большого числа линий. При прогревании до 500° выделяется одна узкая компонента с хим. сдвигом 157 м. д. на фоне двух более слабых и размытых боковых линий вблизи 153–155 м. д. Для образца, прогретого до 540°, спектр этой области не меняется. Изменение в правой части спектра выражается в перераспределении интенсивностей в пользу сигналов 120 и 129 м. д., которые соответствуют углеродам С-6 (120 м. д.) и С-4, 5 (129 м. д.).

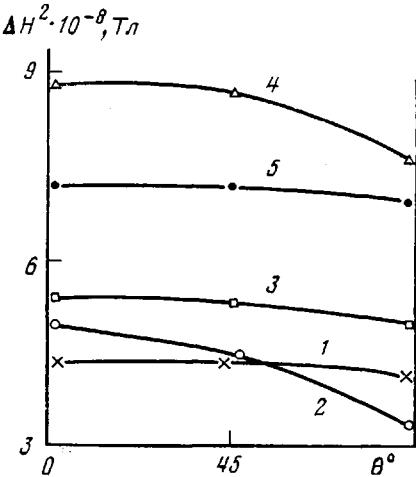


Рис. 2

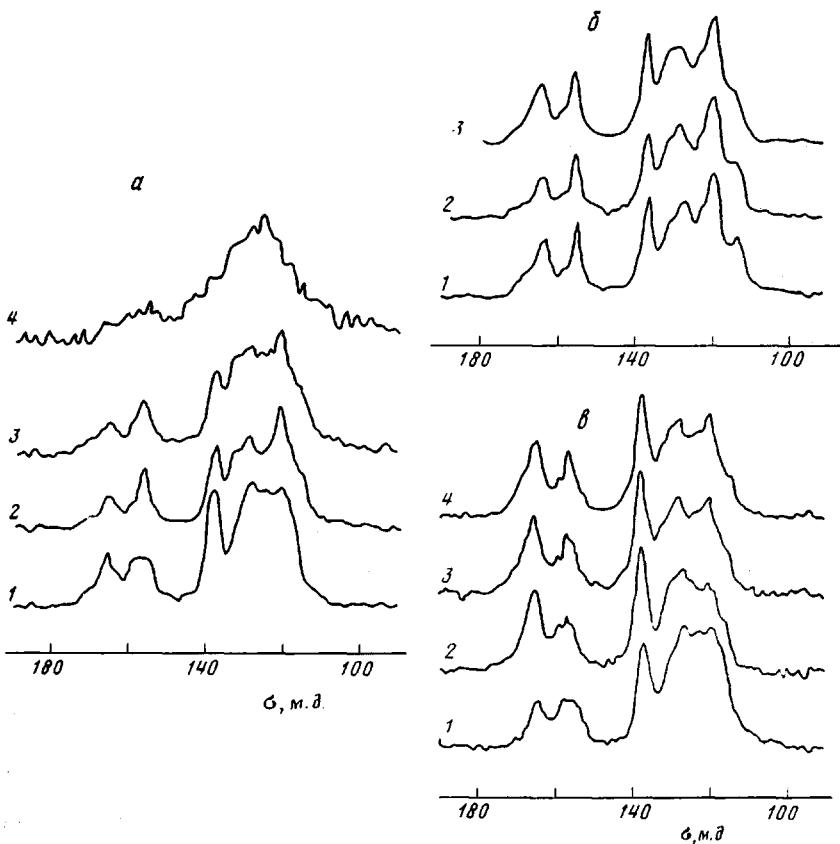


Рис. 3. Спектры ЯМР ВРТТ ^{13}C волокна (а), порошка (б) и пленки ПМ (в): 1 – исходные образцы; а – прогреты до 500 (2), 540 (3) и 600° (4); б – прогреты до 510 (2) и 550° (3); в – прогреты с вытяжкой до 380 (2), 470 (3) и 520° (4)

Таким образом, определенный с помощью спектров ЯМР широких линий эффект упорядочения макроцепей полииамида ПМ в волокнах, прогретых до 500–510°, оказывается в основном связанным с упорядочением именно дифенилоксидной части макромолекул. На рис. 3, б представлены спектры ЯМР высокого разрешения ^{13}C в твердом теле исходного и прогретого порошка полииамида ПМ. Видно, что спектры практически идентичны (исходный, 500 и 540°). Характерен для них узкий сигнал атома C-7 при 157 м. д. на незначительном пьедестале. По форме и относительной величине он соответствует сигналу C-7 для прогретых волокон.

Полученные нами спектры пленок ПМ показаны на рис. 3, в. Их особенностью является сложная форма сигнала ядра C-7 в области 150–160 м. д. В работе [7] показано, что сигнал в области 150–160 м. д. должен рассматриваться как суперпозиция большого числа сигналов. При сравнении формы и ширины линий сигнала атома C-7 пленки с модельным соединением, где сигнал достаточно узок (~5 м. д.) и расщеплен на две компоненты – 153 и 155 м. д., особенности пленки объясняются тем, что она является частично кристаллической с большой долей аморфной составляющей. В то время как атомы углерода в упорядоченных областях должны давать узкую компоненту вследствие однородности локального окружения, атомы углерода аморфной части дадут размытую компоненту. Дублет в области 153–155 м. д. на спектре модельного N,N'-бис-(феноксифенил)-пиromеллитимида (ДПЕП) объясняется присутствием структурных изомеров, либо, что, на наш взгляд, скорее соответствует действительности, различными конформациями в ДПЕП. В спектре видны небольшие плечи сигналов с хим. сдвигами 150 и 157 м. д.

На представленном спектре пленки ПМ интересующая нас область представляет собой сложный мультиплет, в котором можно увидеть плечи

в области 150, 153, 155, 157 и 159 м. д. Так же сложным является сигнал 120 м. д. Прогретые до различных температур (380, 470 и 510°) под нагрузкой пленки ПМ обнаруживают значительное сходство по виду сигнала атома С-7 (157 м. д.) с образцами волокон. Вначале (380–470°) происходит перераспределение интенсивности в пользу двух линий (157 и 159 м. д.) с последующим доминированием (при 510°) линий 157 м. д. Аналогичная эволюция происходит и с областью 120 м. д. Характерно, что линии, присущие имидному фрагменту, не испытывают таких сильных изменений (например, 165 м. д. для С-3 и 136 м. д. для С-2, 1). В целом спектры высокого разрешения волокон и пленок полиимида ПМ, прогретых до предшествующих термализу температур, идентичны, причем они соответствуют спектрам порошка ПМ, которые в свою очередь практически не зависят от глубины прогревания.

Известно, что наиболее совершенная макромолекулярная структура образуется при условиях, наиболее приближенных к равновесным. Возможно, образование полимерной пленки и волокна происходит в условиях, более удаленных от равновесных, чем получаемый высаждением порошок. Можно согласиться с авторами работы [4], что до температуры размягчения (для пленки ПМ 370°) пленка и волокно находятся в неравновесном состоянии, которое возникает в процессе выделения полимера при удалении растворителя. Получение порошка высаждением из раствора обеспечивает принятие дифенилоксидным фрагментом более выгодной конформации. В двух других случаях выход на такое состояние обеспечивается только соответствующим нагреванием. При дальнейшем нагревании (до 600° и выше) форма сигналов и их полуширина не меняются вплоть до исчезновения на стадии термолиза.

В общем случае сужение линий в ЯМР высокого разрешения в твердом теле свидетельствует о повышении степени кристалличности, о большем упорядочении системы макромолекул [7]. Это, как правило, обеспечивается взаимной подстройкой соседних макромолекул и, таким образом, улучшением дальнего порядка. В нашем случае обращает на себя внимание тот факт, что и в случае волокна, и в случае пленки происходит сужение линий (полуширина становится меньше в 2 раза) только дифенилоксидного фрагмента, в то время как остальные характерные полосы (165 и 136 м. д.) остаются неизменными.

При первом рассмотрении спектров ЯМР широких линий прогретых волокон кажется неожиданным, что в рассчитанной зависимости кривые анизотропии второго момента для образцов, прогретых при температурах более 500°, располагаются значительно выше соответствующих кривых для исходного образца, прогретого при 500°. Известно [8], что выход водорода при этих температурах значителен (доходит до 60 мол. % при 600°), т. е. расходуется значительное количество водородсодержащих групп, и это должно было бы привести к противоположному результату в предположении случайного выбора выходящего из системы атомов водорода. Такой же эффект наблюдается и для образцов полимера в виде порошка, прогретого в аналогичных условиях.

Второй момент растет от 4,5 до 7,8 Гс. Наиболее вероятным из возможных механизмов, которые могли бы привести к росту второго момента, могут быть либо образование в процессе карбонизации структур со сближенными протонами, либо образование в процессе укладки макроцепей, попарно сближенных и лежащих в параллельных плоскостях фениленовых групп соседних макромолекул.

Предложенная в работе [9] модель межцепного сшивания в полиимиде ПМ в результате термолиза не противоречит обеим возможностям. Более того, для соединения соседних цепей необходимо некоторое их сближение. Однако эффект не наблюдается до температуры 500°: вторые моменты исходного и прогретого до 500° волокна и порошка совпадают.

В случае возрастания фактора ориентации при прогревании волокон и повышения кристалличности при прогревании пленок ПМ за счет улучшения макромолекулярной упаковки, как это обычно наблюдается у полимерных жидкких кристаллов, второй момент возрастал бы в области прогрева-

ния до 500°, а не после, и его рост коррелировал бы с сужением всех лигниев в спектре ^{13}C . Значительный же рост второго момента свидетельствует о том, что в процессе термолиза происходит сильное межмолекулярное сближение.

Таким образом, наблюдаемое сужение сигналов атомов С-7 и С-4, 5 дифенилоксидного фрагмента может быть связано с конформационным упорядочением бензольных ядер в макромолекулах тех областей, в которых есть высокая степень порядка. В аморфных же областях существует достаточно широкое распределение взаимных ориентаций бензольных ядер. Эти фрагменты дают вклад в сигнал С-7 в виде уширенного пьедестала. Мультиплетный характер сигнала исходной пленки и волокна можно трактовать как несколько дискретных состояний при образовании твердой фазы. При нагревании ароматические циклы имеют возможность занять равновесное (порошок ПМ) состояние с сигналами атомов С-7 — 157 м. д. и С-6 — 120 м. д. Это равновесное состояние сохраняется вплоть до термолиза и дальнейшего перехода полимера в углеродный материал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панков С. П., Калашник А. Т. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 224.
2. Sidorowich A. V., Baklagina Ju. V., Kenarov A. V., Nadezhin Ju. S., Adrova N. A., Florinsky F. S. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 58. P. 359.
3. Струнников А. Ю., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Наследов Л. А., Жукова Т. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 225.
4. Лукашева Н. В., Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Струнников А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1313.
5. Баклагина Ю. Г., Горяйнов Г. И., Ефанова Н. Г., Кольцов А. И., Коржавин Л. Н., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Прикопчук Н. Р. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1298.
6. Грибанов А. В., Тээяэр Р. Э., Кольцов А. И., Сазанов Ю. Н., Липпмаа Э. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 834.
7. Havens J. R., Ishiihida H., Koenig J. L. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1327.
8. Gribanov A. V., Shibaev L. A., Koltsov A. I., Teeiaer R. E., Sazanov Y. N., Stepanov N. G., Lippmaa E. P., Tzékely T. // J. Therm. Analysis 1987. V. 32. P. 815.
9. Грибанов А. В., Милевская И. С., Лукашева Н. А., Ельяшевич А. М., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1572.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10.05.88

A. V. Gribanov, A. N. Greben'kin, A. Yu. Yelkin, A. I. Kol'tsov,
Yu. N. Sazanov

MOLECULAR ORDERING OF POLYPYROMELLITIMIDE UNDER HEATING UP TO THERMOLYSIS TEMPERATURE

Summary

Effect of high-temperature heating of films, fibers and powder of polypyromellitimide on the structure of macromolecules and orientational properties of fibers has been studied by high-resolution ^{13}C NMR in solid and wide-line NMR methods. The structural ordering being a result of high-temperature heating is shown to deal with the diphenyloxide part of a macromolecule. The orientational factor of fibers is essentially increased under heating. The subsequent thermolysis is accompanied by approachment of macromolecules as a result of their crosslinking.