

УДК 541.64

А. В. Грибанов, И. С. Милевская, Н. В. Лукашева,
А. М. Ельяшевич, Ю. Н. Сазанов

МОДЕЛЬ МЕЖЦЕПНОГО СШИВАНИЯ В ХОДЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА

Проведен анализ химических и структурных изменений, происходящих в полимиде ПМ при прогревании его от 500 до 600°. За исходную структуру полимера принята модель кристаллических областей ПМ. К анализу термохимического процесса привлечены данные ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле, рентгеновской фотоэлектронной и масс-термической спектроскопии. Предложена модель, описывающая термолиз ПМ в указанном интервале температур, и структура коксового остатка, не противоречащая имеющимся экспериментальным данным и дающая основу для интерпретации электрических свойств термолизованного ПМ и термолиза других ПИ.

ПИ — один из материалов, дающих в результате термодеструкции в вакууме «полимерный углерод» [1]. Основным объектом исследования вплоть до настоящего времени являлся промышленно выпускаемый ПМ или поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитимид, дающий при карбонизации до 70% коксового остатка [2]. В многочисленных работах по термодеструкции ПМ (см. библиографию в работе [3]) главное внимание уделяли летучим продуктам распада, на основании анализа которых делали заключения об относительной термостойкости отдельных участков мономерного звена. В одном из первых сообщений об исследовании термолиза ПМ [4] высказано предположение о структуре коксового остатка, не подкрепленное, однако, ни экспериментальным, ни теоретическим анализом.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал [5–8], позволяющий провести более детальный анализ химических и структурных изменений, происходящих в ПМ при нагревании его до 500–650°. Кроме того, в последнее время на основании теоретического и рентгеноструктурного анализа была построена модель кристаллической структуры ПМ [9]. В настоящей работе на основе анализа эволюции спектров ЯМР, рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) и масс-спектров в указанной области температур, а также исходя из известного строения регулярных плотно упакованных участков ПМ, предложена модель термолизованной структуры, частично спитой межцепными связями, но сохраняющей основные черты исходной структуры на различных стадиях процесса термолиза. Мы рассмотрели наиболее вероятные пути разрушения старых и образования новых химических связей, выявив конформации, «удобные» для межцепного сшивания.

Предложенная в работе [9] модель кристаллической структуры ПМ представлена на рис. 1. Цепи ПМ в кристаллической ячейке реализуют укладку гранецентрированного типа. Угол наклона зигзага основной цепи к оси ячейки a и b определяется углом θ . Энергетически равновесной структуре соответствуют значения $0 \leq \theta \leq 20$ (I) и $85 \leq \theta \leq 90$ (II), при этом пиромеллитимидные (**ПМИ**) и фениленовые (**Ф**) циклы выходят из плоскости зигзага на значительный угол ($\phi \approx 70\text{--}80^\circ$ для конформации I и $\phi \approx 30\text{--}40^\circ$ для конформации II).

Мы исходим из предположения, что возникновение регулярной спитой структуры после деструкции наиболее уязвимых связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{H}$ должно происходить в первую очередь в упорядоченных областях. Исход-

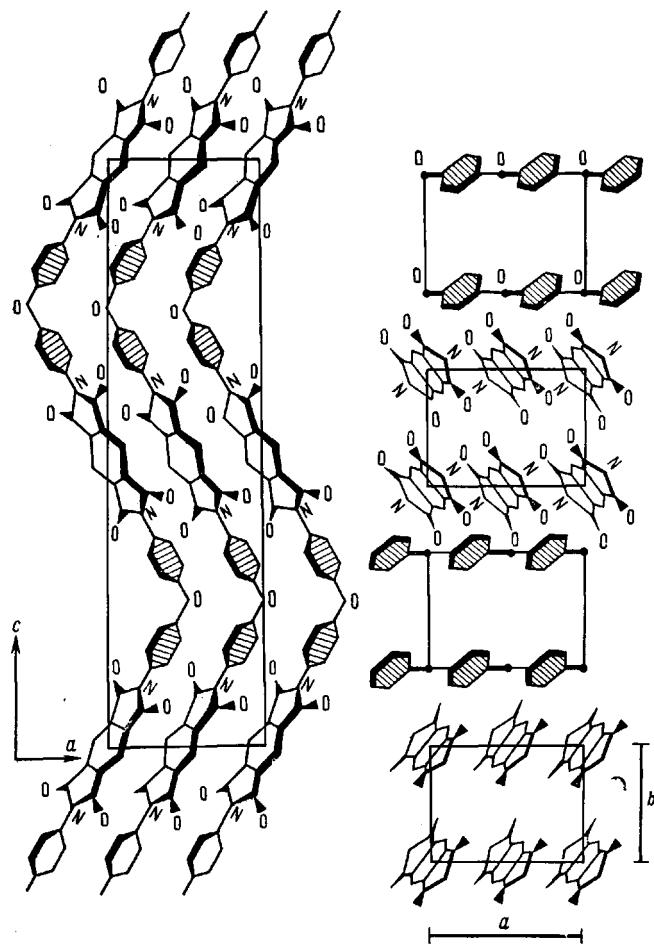


Рис. 1. Модель укладки ПМ в кристаллических областях, предложенная в работе [9]

ная упорядоченная структура такова, что плоские фрагменты, между которыми могут возникнуть сшивки, располагаются в параллельных **плоскостях**. Сшивание может произойти, если эти фрагменты развернуты таким образом, что попадают в одну плоскость. Для конформации I этому условию отвечает $\phi=0$, для конформации II $\phi=90^\circ$. Анализ показал, что межцепное сшивание возможно для обеих конформаций, но более «удобна» для образования межцепных связей конформация I. Для нее расстояние между осями симметрии соседних фрагментов составляет 0,35 нм, а взаимное смещение соседних фрагментов дает возможность образовываться связям между ПМИ и Ф циклами соседних цепей.

На рис. 2 показаны последовательные стадии термолиза и сшивания цепей, развивающиеся на участке, состоящем из фрагментов трех соседних по решетке цепей ПМ.

Мы учитывали, что рост температуры приводит к увеличению амплитуд кривильных колебаний циклических фрагментов относительно оси мономера. При значительных отклонениях от равновесных положений боковые атомы О и Н входят в область сильного взаимного перекрывания, что способствует разрушению отдельных связей C—H, C=O и C—C. Мы не обсуждаем здесь порядок, в котором разрушаются одни химические связи и образуются другие. Это будет сделано в другой работе с привлечением методов квантовой химии. Обсуждаемая в настоящей работе модель имеет цель выявить последовательные фазы термолиза, сопровождаемые изменениями спектров и состава летучих продуктов.

Рис. 2, а относится к начальной фазе термолиза, когда разрушаются лишь боковые связи C=O и C—H, а сами циклы сохраняют свою струк-

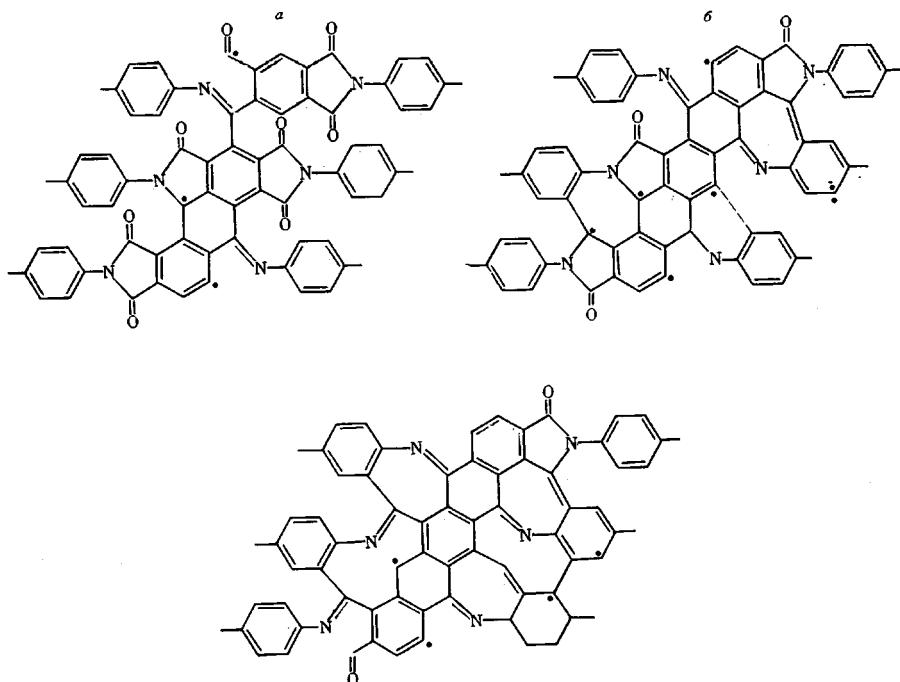


Рис. 2. Модель, отражающая последовательные стадии деструкции и межцепного спивания ПМ в процессе пиролиза: *a* – частичное разрушение связей С=О и С–Н (при $\sim 525^\circ$); *b* – образование межцепных сшивок (при $\sim 575^\circ$); *c* – карбонизованная структура (при $\sim 625^\circ$)

туру и образуют новые связи: при этом циклические фрагменты ПМИ и Ф фиксированы в благоприятном для сшивания положении ($\phi=0$ конформации I). В этом случае они укладываются в одну плоскость, что необходимо для образования единой сопряженной системы π -электронов. При деструкции боковых связей атомы остава могут сблизиться настолько, что между ними возникнут межцепные связи. Благодаря небольшому смещению соседних цепей друг относительно друга, каждый цикл ПМИ может образовать по две химические связи с ПМИ-циклами из соседних цепей и по одной с циклами Ф. Характерная черта подобных перестроек – появление неспаренных электронов в местах, где вместо двойных связей С=О возникли ароматические связи С—С и С—N.

На рис. 2, *b* отражена стадия процесса термолиза, когда некоторые пятичленные фрагменты ПМИ утрачивают сразу обе группы С=О, при этом деструктируют ароматические связи С—О и С—N и происходит перестройка связи С—N в цепи с переходом ее в двойную. На этой стадии число неспаренных электронов на перестроившееся мономерное звено уменьшается. Дальнейшее нагревание приводит к большей деструкции фрагментов звеньев и большей степени сшивки.

На рис. 2, *c* представлена структура, уже более близкая к стеклоуглероду, чем к исходному линейному полимеру. Отнесение поэтапных стадий спивания к конкретным температурам в значительной степени приблизительно и основано на анализе материального баланса исключенных из фрагмента атомов и зафиксированных при данной температуре летучих продуктов термолиза. Уточнение проводили по изменению относительных интенсивностей ключевых спектральных полос карбонизованного остатка.

Сопоставим теперь картину термолиза, представленную на рис. 2, с данными масс-термического анализа продуктов термолиза. Примерно из десяти летучих продуктов полного цикла термолиза ПИ ПМ отберем для рассмотрения четыре основных, значительных по массе в области 500–600°. Ими являются CO₂, CO, H₂O и PhOH. Причины появления фенола обсудим позже, а первые три продукта, исходя из данных масс-термического анализа [6], при 600° выделяются в количествах, соответственно, 0,75; 0,2 и 0,3 моля на осново-моль полимера. В пересчете на

атомы С, О и Н это составляет 0,95; 2,0 и 0,6 на звено. Для трех фрагментов на рис. 2 это составило бы 3 атома С, 6 атомов О и 3 атома Н. Таким образом, схема по материальному балансу не противоречит экспериментальным данным. Соответствующая стадия модели отражает этот этап процесса, когда перестройка идет за счет частичной или полной декарбонилизации имидного цикла, в то время как дифенилоксидные фрагменты деструкционными процессами почти не затрагиваются.

Исследования ИК-, ЯМР-, РФЭС-спектров [5–7] как исходных пленок ПМ, так и пленок различной степени карбонизации однозначно свидетельствуют о том, что в области температур 500–600° происходит интенсивная декарбонилизация имидного цикла. Так, например, в спектрах ЯМР ^{13}C [5] при 600° почти полностью отсутствует сигнал 165,0 м.д., соответствующий группе C=O, причем достаточно резкий спад ее интенсивности приходится на область 520–540°, в то время как интенсивность сигнала 155 м.д. (атом углерода простой эфирной связи в диаминной компоненте) меняется существенно медленнее. Данные РФЭС [6, 7] также показывают, что первичным актом перестройки является раскрытие имидного цикла. Спектральная линия O_{1s} с энергией 532,45 эВ (карбонил в имидном цикле) уже к 550° теряет половину своей интенсивности. Аналогично ведет себя линия C_{1s} 288,8 эВ. Естественно предположить, что основным источником летучих продуктов должны служить как группы CO, так и отдельные атомы кислорода.

В литературе [4] высказано предположение, что рост сигнала ЭПР в диапазоне 500–600° и выше обусловлен ростом числа радикалов в структуре полимера. Однако сигнал ЭПР с ростом температуры понижается, а возрастает количество делокализованных электронов, в основном определяющих все возрастающую проводимость системы. Это также хорошо согласуется с представленной схемой, так как практически все возникшие радикалы свободно образуют новые связи, дающие все более сложную гетероциклическую структуру.

Химически эквивалентные в исходном полимере атомы азота уже в самом начале термолиза претерпевают изменения своего валентного состояния. Из всех элементов только азот на этом этапе почти не появляется в составе летучих продуктов термолиза. Азотсодержащие продукты появляются при значительно более высоких температурах (900° и выше). С другой стороны, именно атомы азота, судя по спектральным (РФЭС) данным, в результате карбонизации обладают наибольшим числом химически неэквивалентных состояний. Косвенно это подтверждается спектрами ЯМР ^{13}C : при температуре выше 580° на огибающей широкого сигнала (с центром 125 м.д.) появляется небольшое плечо (110 м.д.), которое можно приписать именно гетероароматическим азотсодержащим циклам, так как полициклические ароматические образования, не имеющие гетероатомов (в данном случае азота), не имеют сигналов поглощения в указанной области.

Особая роль азота в стабилизации продуктов термолиза и образовании гетероциклической сетки косвенно подтверждается тем, что в спектрах РФЭС отсутствуют сигналы N_{1s}, с E=398,2 эВ, т. е. характерные для нитрилов пиromеллитовой кислоты типа Ph—C=N. Наличие в структуре при 625° С связей для азота типа —C=O—NH— и —C=N— подтверждают спектры РФЭС [5, 6].

Появление некоторого количества PhOH в области температур 500–600° также вполне согласуются с нашей моделью, так как отрыв целого фрагмента PhO чисто феноменологически более вероятен именно в процессе образования густой межцепной шивки. Некоторая коррекция межатомных связей при образовании межцепных шивок должна накапливаться вдоль цепи, причем, если учесть, что шивание начинается одновременно вдоль цепи на разных участках, то вполне естественно, что это приводит к сильным напряжениям в «изломах» цепи, т. е. в районе дифенилоксидной части макромолекулы. Происходит своего рода выталкивание фенола из цепи, что схематично представлено на рис. 3. По данным масс-термического анализа, общий выход PhOH составит не

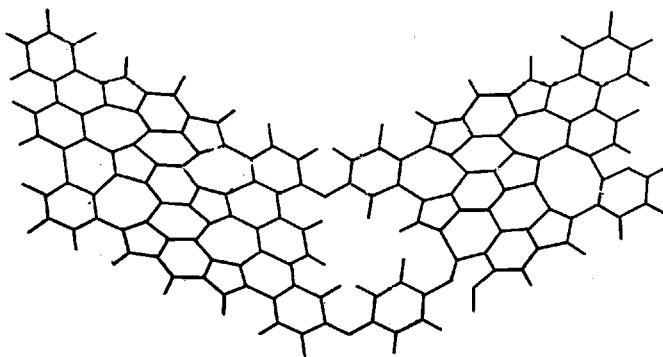


Рис. 3. Пространственная модель структуры коксового остатка с дефектами структуры в местах, где утрачены фрагменты PhO

более 0,18 моля на звено, что в пересчете на температуру 600° должно давать не более 0,1 моля, т. е. 1 фрагмент на 10 элементарных звеньев. Проверить это положение можно, сравнив характер термолиза ПИ при наличии и отсутствии дифенилоксидного фрагмента.

Предложенная нами модель не претендует на полное и адекватное описание такого сложного и многоступенчатого процесса, как термолиз ПМ, но кажется разумным приближением к реальному его описанию.

Модель описывает процесс термолиза ПМ в области температур 500–600° и предполагаемую структуру коксового остатка. Она не противоречит имеющимся в нашем распоряжении экспериментальным данным и предварительно выполненным квантовохимическим оценкам энергии процесса. Модель открывает перспективу для интерпретации проводящих свойств термолиза ПМ и может служить основой при изучении процессов термолиза других ПИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грибанов А. В., Широков Н. А., Колникова 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.
- Секей Т., Тилл Ф., Когон М. М., Коржавин Л. Н., Сазанов Ю. Н. Поликонденсационные процессы. София, 1976. С. 147.
- Sazanov Yu. N. // J. Thermal. Anal. 1982. V. 23. № 1. P. 65.
- Bruck S. D. // Polymer. 1965. V. 14. № 6. P. 349.
- Toth A., Bertoti I., Szekely T., Sazanov Yu. N., Antonova T. A., Shchukarev A. V., Gribanov A. V. // Surface and Interface Analys. 1986. V. 8. P. 261.
- Gribanov A. V., Shibaev L. A., Koltsov A. I., Teeiaer R. E., Sazanov Yu. N., Stepanov N. G., Lippman E. P., Szekely T. // J. Thermal. Anal. 1987. V. 32. P. 815.
- Hu C. Z., Andrad J. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 11. P. 4409.
- Hu C. Z., Vries K. L., Andrade J. D. // Polymer. 1987. V. 28. № 4. P. 663.
- Лукашева Н. В., Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Струнников А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1313.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21.01.1988

A. V. Gribanov, I. S. Milevskaya, N. V. Lukasheva,
A. M. Yel'yashevich, Yu. N. Sazanov

MODEL OF INTERCHAIN CROSSLINKING IN THE COURSE OF THERMAL DEGRADATION OF POLYPYROMELLITIMIDE

Summary

Chemical and structural changes proceeding in polyimide PM under its heating from 500 to 600° have been analysed. The model of the crystalline regions of PM was considered as initial structure of the polymer. For analysis the data of ¹³C NMR of high resolution in a solid, X-ray, photoelectronic and mass-thermal spectroscopy were used. The model describing thermolysis of PM in the temperature range under study and the structure of the coke residue was proposed being in agreement with known experimental data and permitting to interpret the electrical properties of thermolyzed PM and predict the course of thermolysis of other polyimides.