

Показано, что изученные процессы сополимеризации протекают по классической схеме. Предложены уравнения и программа для машинного расчета параметров микроструктуры тройных сополимеров, их адекватность подтверждена экспериментально.

Проведенные исследования дают возможность синтезировать ЭСС с заданными составом и микроструктурой, что позволит в дальнейшем изучить влияние этих параметров на практически важные адгезионные и демпфирующие свойства сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухитдинова Н. А., Хаджиева Р. // Механизмы образования и свойства полимеров / Под ред. Айходжаева Б. И. Ташкент, 1981. С. 36.
2. Сорокин М. Ф., Кочнов И. М. // Пласт. массы. 1963. № 1. С. 7.
3. Зайцев Ю. С., Батог А. Е., Бондаренко А. В., Зайцева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 778.
4. Dhal P. K., Krishna M. S. R., Babu G. N. Intern. Union Pure Appl. Chem. 28th Macromolec. Symp. Amherst, 1982. P. 163.
5. Сорокин М. Ф., Лялошко К. А., Дудакова Р. А., Васильев В. С., Шувалова А. Н. // Пласт. массы. 1963. № 3. С. 3.
6. Tüdös F., Kelen T., Földes-Bereznorykh T., Turcsanyi B. Reaction Kinetics and Catalysis. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. USA. 1966. V. 4. P. 198, 199, 206.
8. Оскотский Е. Л., Корнева Т. Д., Ширинян В. Т., Коноваленко В. В., Иванчев С. С. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Особенности синтеза термического структурирования эпоксидодержащих сополимеров». Звенигород, 1988. С. 197.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. 614 с.
10. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.12.89

УДК 541.64 : 537.62

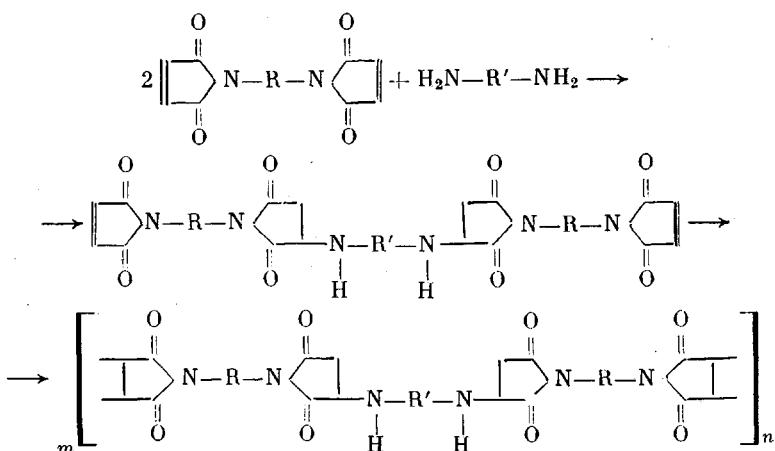
© 1990 г. С. А. Долматов, В. С. Волков, П. П. Чегодаев,
В. М. Бердников, Е. М. Бурбо, А. А. Василенко,
В. Ф. Шувалов

О ПРИРОДЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИ-бис-МАЛЕИМИДАМИНАХ

Методом ЭПР изучены парамагнитные центры, возникающие при термообработке (атмосфера кислорода, 150°) в поли-бис-малеимидаминах, полученных на основе N,N-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида и 4,4'-диаминодифенилметана. На основе анализа спектров ЭПР 2 мм, 8 мм и 3 см диапазонов и их численного моделирования показано, что наблюдаемые парамагнитные центры соответствуют нитроксильным радикалам с ароматическими заместителями при атоме азота.

Термостойкие термореактивные полиимиды (ТРПИ) первого поколения — сшитые поли-бис-малеимидамины (ПБМИА) на основе бис-малеимидов (БМИ) и первичных ароматических диаминов (АДА) появились на рынках Европы и США в 1968—69 годах [1]. Температура длительной (до 10⁴ ч) эксплуатации материалов на их основе достигает 250°. В настоящее время ПБМИА освоены во многих странах в промышленном масштабе, они значительно дешевле других видов ТРПИ, а темпы роста их производства, например, в США максимальны в классе термостойких реактопластов [2].

Обычно полагают, что чисто термическое взаимодействие БМИ и АДА протекает по следующей схеме [1]. Вначале АДА реагирует с избыточным против стехиометрического количеством БМИ по реакции Михаэля, затем происходит термическая свободнорадикальная спшивка по концевым двойным связям, например



Наиболее распространенными компонентами промышленно-производимых ПБМИА являются *N,N*-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимид (**ДФМБМИ**) и 4,4'-диаминодифенилметан (**ДАДФМ**).

В образцах ПБМИА, подвергнутых термообработке, образуется значительное количество парамагнитных центров (**ПМЦ**). Их природа и механизм возникновения остаются неизвестными. Можно предположить, что образование ПМЦ, в том числе свободных радикалов, имеет отношение к проблеме термостойкости полимера и механизма его термодеструкции. Обоснованного ответа на эти вопросы до настоящего времени нет. В настоящей работе на примере одного вида ПБМИА, полученного на основе **ДФМБМИ** и **ДАДФМ** (мольное соотношение 2 : 1) и использованного ранее для разработки связующего ИД-91 [3], обсужден вопрос о природе и строении указанных парамагнитных центров, возникающих при температуре до 150°.

Детальное описание кинетики накопления ПМЦ, ее зависимости от режимов отжига и природа ПМЦ при температуре выше 150° не входит в задачи настоящего сообщения и явится предметом отдельной публикации.

Исходный образец олигомера содержит в себе некоторое количество ПМЦ, однако при нагревании и размягчении в вакууме они исчезают. Поэтому для приготовления образцов необходимое количество олигомеров (0,02 г) загружали в ампулы, предназначенные для последующей регистрации спектров ЭПР, и вакуумировали. Ампулы помещали в специально изготовленную печь и проводили полимеризацию при 150° в течение 30 мин. Затем эти образцы подвергали термообработке при 150° в вакууме или в атмосфере кислорода, время от времени охлаждая ампулы для регистрации спектров ЭПР при комнатной температуре. Проведение термообработки образца в резонаторе спектрометра ЭПР и регистрации спектров ЭПР при 150° приводило к тем же результатам, но оказалось менее удобно.

Спектры ЭПР трехсантиметрового диапазона регистрировали с помощью спектрометра ЭПР «RADIO PAN» (производство ПНР), оборудованного электронным частотомером для измерения рабочей частоты и ядерным магнитометром для измерения напряженности магнитного поля, которые необходимы для получения точных спектроскопических характеристик ПМЦ.

Для дополнительного прояснения вопроса о строении образующихся свободных радикалов использовали также спектрометры ЭПР восьмимиллиметрового диапазона (производства Черноголовского ЭЗНП АН СССР) и двухмиллиметрового диапазона (производства СКТБ ДФТИ АН УССР).

При определении абсолютной концентрации радикалов эталоном служил кристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для численного моделирования спектров ЭПР использовали программу, представленную в наше распоряжение Г. М. Жидомировым и А. А. Шубиным (Институт катализа СО АН СССР).

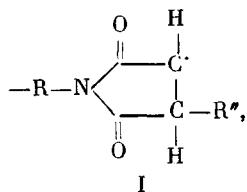
В образцах полимера, полученных в вакууме, ПМЦ отсутствуют. Не возникают они и при хранении образца в вакууме. Если же обеспечить доступ воздуха к полимеру, то при длительном хранении в нем появляется некоторое количество ПМЦ.

При отжиге полимера в атмосфере кислорода при 150° в образце появляются ПМЦ, концентрация которых нарастает, достигая через 4 ч ожига $4 \cdot 10^{18}$ частиц на 1 г полимера.

Типичный спектр ЭПР трехсантиметрового диапазона представляет собой анизотропный триплет (рис. 1). Сигнал ЭПР довольно легко насыщается — его максимальная амплитуда при комнатной температуре достигается при мощности СВЧ 5—10 мВт. Форма спектра ЭПР не изменяется в диапазоне температур от -196 до $+150^\circ$, что указывает на отсутствие вращательных движений ПМЦ в полимере. Поскольку в процессе накопления ПМЦ вид спектра ЭПР не изменяется, можно предположить, что в полимере образуется один тип ПМЦ.

В связи с возможным отношением образующихся в полимере ПМЦ к проблеме его термостойкости и механизма термодеструкции существенное значение имеет вопрос об их строении.

Простейшее предположение сводится к мысли, что наблюдаемый ПМЦ представляет собой полимерный алкильный радикал с концевой группой



который может возникнуть в ходе свободнорадикальной полимеризации по двойным связям малеимидного цикла и более легко образующийся в присутствии кислорода. Однако это предположение не соответствует действительности по ряду причин. Прежде всего, такие радикалы должны были бы возникать и в отсутствие кислорода, что противоречит опыту. Кроме того, поскольку алкильные радикалы склонны присоединять к себе молекулу кислорода, наблюдаемые ПМЦ следовало бы интерпретировать как концевые пероксидные, а не алкильные радикалы.

Для подтверждения высказанного выше предположения было проведено численное моделирование спектра ЭПР радикала типа I ($\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3$). Предварительно путем квантово-химического расчета методом INDO со стандартными значениями параметров были получены оценки главных значений g -тензора: $g_x = 2,0029$; $g_y = 2,0025$; $g_z = 2,0022$; главных значений тензора СТВ от α -протона $A_x = -26$, $A_y = -20$, $A_z = 1$ Гс и среднего значения константы СТВ $A_{av} = 26$ Гс от практически изотропного взаимодействия с β -протоном. Существенно то, что g -тензор практически изотропен. Это означает, что при любой анизотропии тензоров СТВ с α - и β -протонами спектр ЭПР радикала должен быть симметричным относительно центра. На рис. 2 приведены результаты чис-

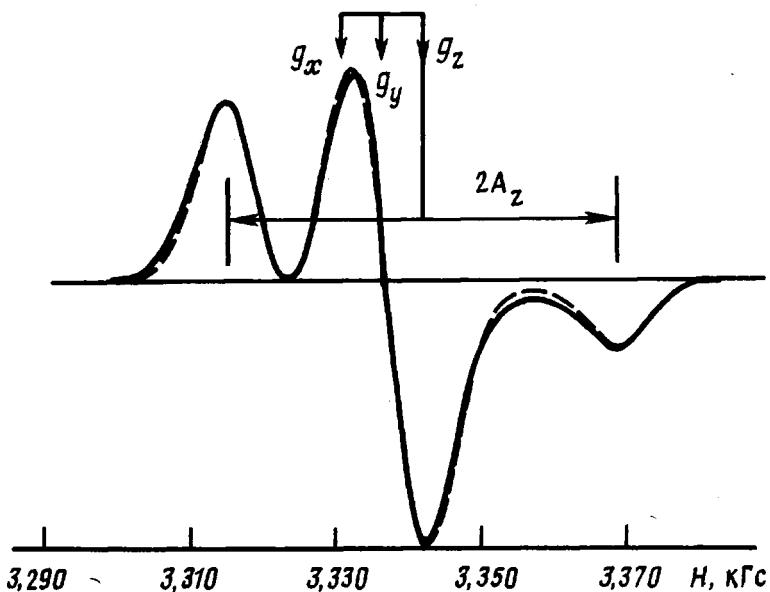


Рис. 1. Спектр ЭПР ПМЦ в ПБМИА трехсанитметрового диапазона СВЧ (сплошная линия) и расчетный спектр ЭПР нитроксильного радикала (штриховая)

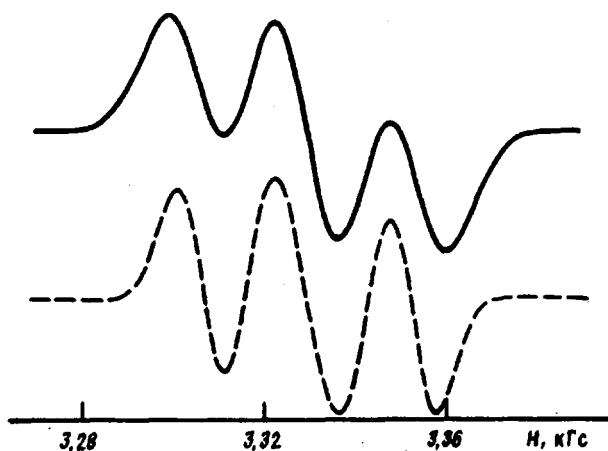


Рис. 2. Расчетный спектр ЭПР радикала I с шириной линии 7,5 Гц (сплошная линия) и 5 Гц (штриховая)

ленного расчета спектра ЭПР с параметрами g -тензора и констант СТВ, типичными для алкильных радикалов типа I, и с варьированием ширины индивидуальной линии ЭПР. Хотя общая протяженность расчетного спектра близка к наблюдаемой, его основная особенность — симметрия относительно центра, тогда как отличительная черта экспериментального спектра — существенная анизотропия.

Полимерные алкильные радикалы малеимидов различной структуры изучали ранее [4] в твердых образцах, подвергнутых γ -облучению при -196° . Спектр ЭПР N-этилмалеимида представляет собой слабо анизотропный триплет с общей протяженностью спектра близкой к экспериментальной, однако соотношение амплитуд центральной и боковых компонент сильно отличается от наблюдаемого в нашем случае. Таким образом, ПМЦ, возникающие в полимере при термоокислительной обработке, не соответствуют концевым алкильным радикалам.

Можно было бы предположить, что исследуемый ПМЦ представляет собой некий пероксидный радикал. Характерным параметром пероксидного радикала является значение $g_{av} = \sim 2,015$ ($g_x = 2,03$, $g_y = \sim 2,008$, $g_z = \sim 2,003$) [5, 6], что существенно отличается от наблюдаемой величины $g_{av} = \sim 2,006$. Таким образом, ПМЦ не являются свободными радикалами пероксидного типа.

По внешнему виду спектр напоминает типичный спектр нитроксильного радикала, сверхтонкая структура которого определяется расщеплением на ядре азота, имеющего ядерный спин, равный единице, что и обуславливает появление триплетного спектра. Если исходить из этого предположения, то удается получить вполне удовлетворительное согласие с опытом.

Действительно, путем численного расчета (в предположении отсутствия вращательных движений радикала), полагая, что мы имеем дело с радикалом, который характеризуется следующими главными значениями g -тензора: $g_x = 2,0090$, $g_y = 2,00572$, $g_z = 2,0023$ и тензора СТВ $A_x = -3$ Гс, $A_y = 1$ Гс, $A_z = 26,5$ Гс и шириной линии 4,4 Гс, удается получить спектр, практически совпадающий с экспериментом.

Отметим, что спектр ЭПР нитроксильных радикалов в трехсантиметровом диапазоне СВЧ позволяет надежно оценить только величину компоненты A_z тензора СТВ, так как величина анизотропии g -тензора сопоставима с шириной линии (рис. 1).

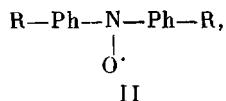
С целью уточнения величин магнитно-резонансных параметров ПМЦ были зарегистрированы спектры ЭПР на спектрометрах с рабочей длиной волн 8 и 2 мм (рис. 3, а, б). Особено информативен спектр ЭПР двухмиллиметрового диапазона, в котором отчетливо видны компоненты, соответствующие трем главным значениям анизотропного g -тензора.

На рис. 3 приведены также результаты численного моделирования (штриховая линия), при котором использованы те же значения A - и g -тензоров, что при проведении расчетов спектра трехсантиметрового диапазона, но значение ширины линии для расчета двухмиллиметрового спектра увеличено в 1,5 раза по сравнению с трехсантиметровым спектром. Как видно из рис. 3, а, б, экспериментальные и теоретические спектры находятся во вполне хорошем согласии.

Совпадение экспериментальных спектров ЭПР, полученных в трех диапазонах СВЧ, с теоретическими можно считать доказательством того, что в полимере образуются радикалы одного типа.

Типичные величины компонент g -тензора нитроксильных радикалов лежат в интервалах $g_x = 2,008-2,011$, $g_y = 2,0050-2,0064$, $g_z = 2,0020-2,0024$ [7], что не противоречит указанным выше величинам.

Характерные значения константы СТВ A_z для нитроксильных радикалов с алифатическими заместителями у атома азота лежат в интервале 31–37 Гс. Однако для двух радикалов со структурой



отличающихся ароматическими заместителями у атома азота, главное значение A_z лежит в пределах 24,6–27,7 Гс [7], что хорошо согласуется с указанной выше величиной 26,5 Гс для нашего ПМЦ. Изотропное расщепление от атомов азота обычно лежит в интервале 14–17 Гс для радикалов с алифатическими заместителями при азоте, что не согласуется с $A_{izo} = \sim 10$ Гс в нашем случае, тогда как для указанных выше двух радикалов с ароматическими заместителями A_{izo} составляет ~ 10 Гс, что соответствует наблюдаемой нами величине.

Описанные результаты и соображения позволяют высказать предположение, что исследуемые ПМЦ могли бы относиться к нитроксильному

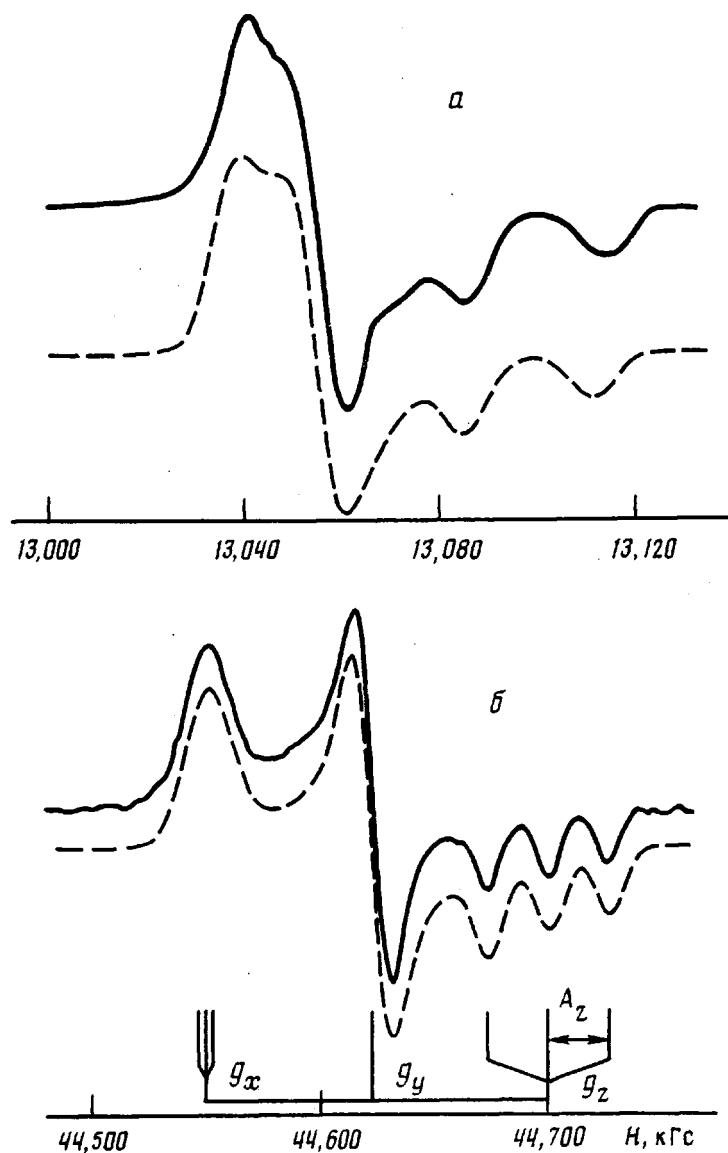
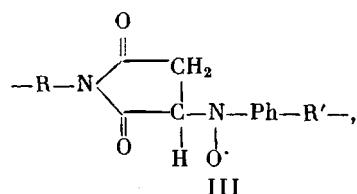


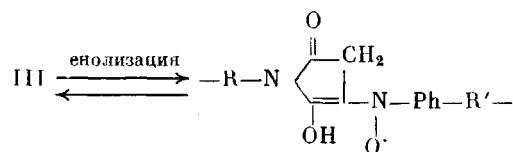
Рис. 3. Спектры ЭПР ПМЦ и ПБМИА восьми- (а) и двухмиллиметрового диапазонов СВЧ (б). Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет

радикалу

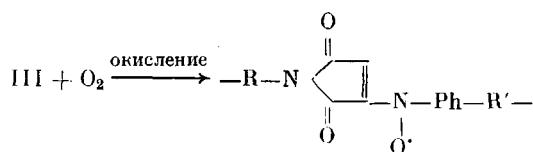


возникающему в результате некоторой последовательности процессов окисления, детали которых остаются пока неясными и нуждаются в отдельном исследовании. В данном радикале имеется только один ароматический заместитель при атоме азота и поэтому весьма вероятно, что его спектр отличался бы от спектра радикалов типа II и должна быть СТС от протона сукцинимидного цикла. Однако можно предположить, что в слу-

чае радикала более предпочтительной является енольная, а не кето-форма сукцинимидного фрагмента, моделирующая в какой-то мере ароматический заместитель и для которой должно быть небольшим сверхтонкое расщепление от атома Н



Однако более вероятным является предположение, что суммарный окислительный процесс включает окислительное дегидрирование сукцинимидного цикла радикала III в малеимидный (по аналогии с оксидегидрированием сукцинимида в малеимид [8]



Очевидно, что малеимидный цикл — еще лучшая модель ароматического заместителя; поэтому наблюдаемый спектр ЭПР близок к спектру нитроксильного радикала с двумя ароматическими заместителями при атоме азота.

Поскольку в образце в результате термоокислительной деструкции накапливается значительное количество радикалов, можно предположить, что существенная часть этого процесса сосредотачивается на атомах азота, включенных в полимерную цепь, причем цепь окислительного превращения обрывается на стадии образования относительно малоактивного нитроксильного радикала, который к тому же в дальнейшем может играть роль внутреннего ингибитора процесса окислительной деструкции. Поэтому можно думать, что дальнейшее изучение спектра ЭПР полимеров с различными ароматическими и алифатическими диаминами, а также особенностей кинетики и механизма накопления радикалов будет полезным и перспективным для анализа проблемы термостойкости данных полимеров и может способствовать разработке материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elias H. G. Neue Polymere Werkstoffe 1969—1974. Munchen; Wien, 1975. S. 137.
2. Packaging Week. 1987. V. 2. № 43. P. 6.
3. Волков В. С., Долматов С. А., Ганжа В. И. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 62.
4. Zott H., Heusinger H. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. № 2. P. 89.
5. Криничный В. И., Шувалов В. Ф., Гринберг О. Я., Лебедев Я. С. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 5. С. 621.
6. Дмитрук А. Ф., Холоимова Л. И., Криничный В. И., Гринберг О. Я., Шувалов В. Ф., Лебедев Я. С. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 4. С. 479.
7. Ондар М. М., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Шестаков А. Ф., Лебедев Я. С. // Хим. физика. 1983. № 1. С. 54.
8. Trivedi B. C., Culbesrton B. M. Maleic Anhydride. N. Y., 1982. P. 88.

Обнинское научно-производственное
объединение «Технология»

Поступила в редакцию
08.01.90

Отделение Института химической
физики АН СССР