

Зависимость начальной скорости окисления (поглощения O_2) от концентрации ПТСК для ПЭ, ПМС и смесей показана на рис. 3. Все зависимости носят экстремальный характер, проходя через максимум при некоторой концентрации ПТСК, зависящей от состава смеси: с ростом концентрации ПМС в интервале 0–17% максимум скорости смешается в область более низких концентраций ПТСК: чем больше в смеси звеньев метилстирола, тем выше доля его гидропероксидов, распадающихся с образованием крезола, и тем меньше нужно кислоты для образования той же концентрации фенола. В случаях смеси с 29,0% ПМС и индивидуального ПМС скорость при высоких концентрациях ПТСК несколько возрастает.

Аналогично начальной скорости, кривая зависимости стационарной скорости окисления от концентрации ПТСК проходит через максимум, сильно понижаясь при высоких концентрациях ПТСК (рис. 4).

Более слабая диамилфосфорная кислота при всех исследованных концентрациях только ускоряла окисление смесей (рис. 5). Это соответствует представлениям о механизме торможения кислотами, согласно которому гидропероксиды ПМС под действием кислоты превращаются в метилфенолы: известно, что низкие концентрации антиоксидантов могут ускорять процессы окисления [5].

Таким образом, показана возможность создания антиокислительных систем, в которых основной антиоксидант образуется в ходе окисления полимера.

Авторы выражают благодарность В. М. Булатовой и Л. М. Барболиной (ОНПО, Ленинград), синтезировавшим полиметилстирол, а также Н. А. Мукменевой и В. Х. Кадыровой (КХТИ, Казань), синтезировавшим диамилфосфорную кислоту, использованные в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинина И. Г., Гумаргалиева К. З., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 793.
2. Hoch H., Lang S. // Ber. 1944. B. 776. S. 257.
3. Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализа. 1960. Т. 1. № 2. С. 365.
4. Тюленева Н. К., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. С. 279. № 1. С. 145.
5. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсунова Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 11. С. 1966.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова, Москва

Поступила в редакцию
13.06.91

УДК 541.64 : 546.76

© 1992 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Ю. В. Сметанников,
А. Ю. Васильков, В. Н. Гурышев

СИНТЕЗ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

При совмещении процессов образования полимерных пленок поли-*n*-ксилилена, получающихся при пиролизе в вакууме ди-*n*-ксилилена, и конденсации на полимер в момент его образования атомарных металлов получены металлсодержащие полимерные пленки. Исследованы их некоторые физические и химические свойства.

Как известно, для получения полимерных покрытий широко используется метод осаждения из газовой фазы [1]. При этом удается исключить ряд технологических стадий, усложняющих процесс нанесения пок-

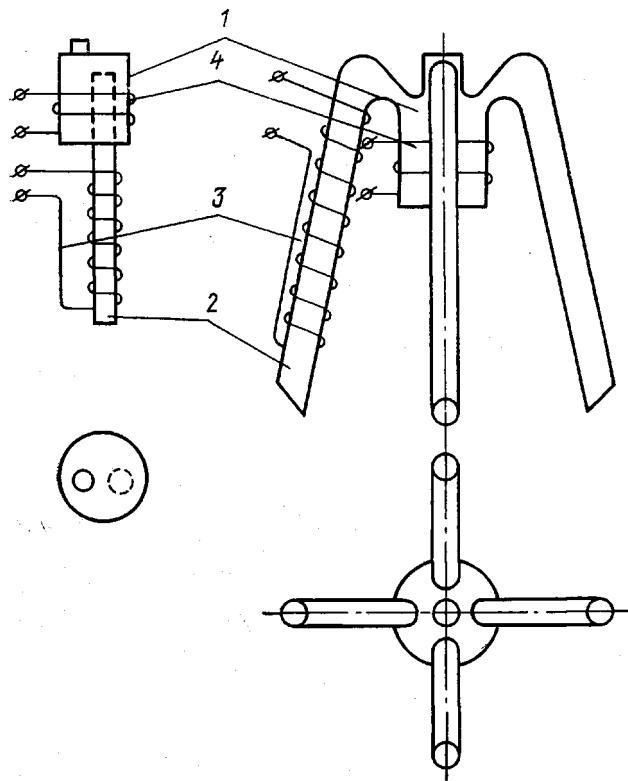


Рис. 1. Схема пиролизных приставок. 1 – камера возгонки, 2 – камера пиролиза, 3, 4 – спирали нагревания камер пиролиза и возгонки соответственно

рытий (наличие растворителей, сложная конфигурация изделий и т. п.).

Одним из радикальных путей получения пленок высокомолекулярных соединений, обладающих интересными специальными свойствами, в частности электропроводящими, является введение в них металла.

Известны, например, металлсодержащие полимерные покрытия, получаемые методом взрывного испарения металла с нанесенным на нее полимером [2]. Существенным недостатком такого способа следует считать неупорядоченность структуры полимера, неравномерность распределения испаренного металла и т. д. Между тем этих недостатков, очевидно, можно избежать, если для получения металлсодержащих систем использовать не готовые полимерные матрицы, а мономерные продукты, способные при конденсации на подложке образовывать высокомолекулярные продукты. Одним из примеров таких процессов является синтез поли-*n*-ксилилена путем пиролиза производных ди-*n*-ксилилена и дальнейшей полимеризации промежуточных частиц *n*-ксилилена на охлаждаемой подложке. Такой метод синтеза поли-*n*-ксилилена (ППК) достаточно полно описан в литературе и находит применение в промышленности. Однако синтез поли-*n*-ксилилена в присутствии активных частиц металла в литературе не описан.

В этой связи представлялось целесообразным совместить в одном процессе получение полимерных пленок ППК при одновременном взаимодействии активных фрагментов с атомарными металлами. При этом следовало ожидать, что при взаимодействии, например, паров хрома с олигомерными и полимерными продуктами в момент их образования будет иметь

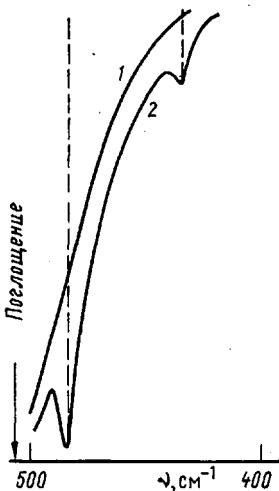


Рис. 2. ИК-спектры образцов ППК (1) и хромсодержащего ППК (2)

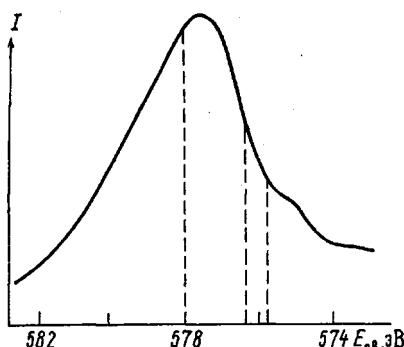


Рис. 3. Рентгеноэлектронный спектр Cr 2p_{1/2} электронов хромсодержащего ППК (4,5% хрома)

место получение как металлокомплексов, так и металлсодержащих полимерных систем.

Такое взаимодействие паров металлов с ППК в момент его образования было проведено нами как в реакторе стационарного типа [3], так и в вакуумной камере ВУП-4. Для этого было разработано несколько вариантов вакуумных пиролизеров, схема которых представлена на рис. 1. Предварительно были найдены оптимальные условия получения ППК.

В результате реакции паров хрома с ППК в момент образования последнего нами получены полимерные продукты коричневого цвета в виде пленок с содержанием хрома в последних до 4,5 %.

Синтезированные полимеры нерастворимы при комнатной температуре в обычных органических растворителях. Между тем в результате обработки образцов кипящим толуолом в течение 2 сут было экстрагировано до 5 % несодержащих металла растворимых продуктов. Среди них методом газохроматографического анализа были идентифицированы ди-*n*-ксилилен и дитолилэтан. При этом на хроматограммах наблюдаются сигналы и с большими временами удерживания, чем для исходного циклофана и простейших его производных. Это явление, по-видимому, связано с образованием олигомерных производных *n*-ксилилена.

В ИК-спектрах образцов полимеров наряду с полосами поглощения, характерными для колебаний связи C—H ароматических ядер (825, 1020, 1090, 1140 cm^{-1}) и связей C—H в метиленовых группах (1445, 1460, 2855, 2920, 2940 cm^{-1}) образующегося ППК, имеется поглощение в области 470 cm^{-1} малой интенсивности, которая наблюдается в металлокомплексах бисаренового типа [4] и свидетельствует об образовании химической связи хрома с ароматическими ядрами макромолекулярных матриц (рис. 2).

Исследование синтезированных металлополимеров рентгеноэлектронной спектроскопией подтверждает данное предположение (наличие компоненты в спектре Cr 2p_{3/2}-электронов с $E_{\text{cb}} = 575,5 \text{ эВ}$). В то же время в спектре имеется составляющая с $E_{\text{cb}} = 574,3 \text{ эВ}$, характерная для металлического хрома. При этом компоненты в области 576,5–577,5 эВ наблюдаются для окисленных состояний металла [5]. Последнее, по-видимому, можно объяснить процессами окисления свободного хрома (рис. 3).

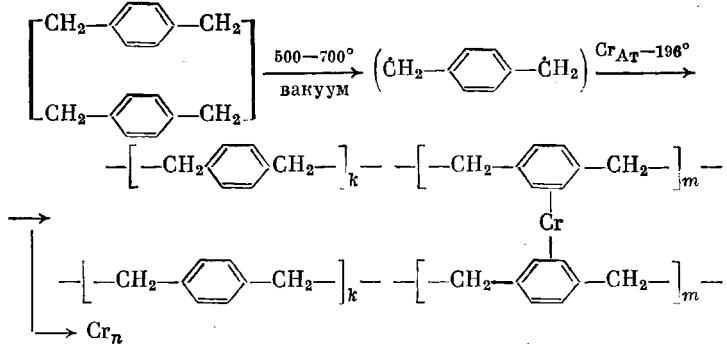
Полученные хромсодержащие полимеры исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Препараты готовили путем тонких



Рис. 4. Электронная микрофотография хромсодержащего ППК

резов, при этом, как видно их электронной микрофотографии (рис. 4), в исследованных образцах присутствуют области с высокой электронной плотностью, появление которых обычно объясняется рассеиванием электронов на частицах металла [6]. Следует отметить, что последние обладают узким распределением по размерам (не более 3 нм). При этом важно указать на равномерное распределение частиц металла по объему препарата.

Таким образом, исходя из совокупности полученных данных, можно предположить, что в результате взаимодействия атомарного хрома с ППК в момент его образования на охлаждаемой подложке происходит образование как макромолекулярных бисареновых комплексов хрома, так и агрегаций металла, чрезвычайно малых размеров и стабилизированных макромолекулярными цепями поли-*n*-ксилилена по схеме



Исследование полученных полимерных продуктов дифракцией рентгеновских лучей показало, что как образцы ППК, так и хромсодержащие полимеры на его основе имеют кристаллическую структуру, причем степень кристалличности последних несколько меньше, чем у ППК, не содержащего металла.

В то же время, по данным малоуглового рентгеновского рассеивания, в полученных полимерах имеют место неоднородности, характер которых указывает на присутствие в полимерах пор, при этом средний диаметр наиболее крупных неоднородностей в металлоконтактирующем полимере несколько больше, чем в ППК – 32 и 30 нм соответственно. Термическая обработка образцов при 250° в течение 20 мин в аргоне способствует снижению размера неоднородностей до 25 нм.

Введение хрома в ППК не приводит к заметным различиям в поведении полимеров при нагревании в условиях динамического ТГА на воздухе по сравнению с ППК. При этом образцы размягчаются в интервале 150–200°.

Полученный хромсодержащий ППК нами далее также подвергался модификации карбонилами металлов VI группы Б ($\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$). Реакцию проводили при нагревании синтезированного металлсодержащего ППК при 120–140° в среде диглима в течение 8–14 ч, используя, как правило, ~1 моль карбонила на 1 моль ароматических звеньев полимера. В результате имело место образование нерастворимых бурых продуктов с общим содержанием металла¹ в них до 6–7%.

У всех полученных полимеров наблюдается сдвиг полосы поглощения групп CO в более низкочастотную область и расщепление ее на две компоненты (1880–1890 и 1960–1970 cm^{-1}). Эта способность, как известно, характерна для спектров трикарбонилметаллбензолов, содержащих полосы валентных колебаний карбонильных лигандов фрагментов $\text{M}(\text{CO})_3$ с локальной симметрией C_{3v} .

Следует также отметить, что взаимодействие паров металлов группы VIII, в частности железа с ППК в момент его образования, не приводит к получению металлокомплекса бисаренового типа. В то же время данные электронно-микроскопических исследований таких металлсодержащих полимеров свидетельствуют о формировании в макромолекулярной матрице ППК частиц металла кластерного типа.

Как показали исследования хромсодержащих полимеров, полученных при одновременной соконденсации паров хрома и *n*-ксилилена на охлаждаемую подложку, они при содержании хрома 4,5% имеют проводимость на 2 порядка большую (10^{-10} – 10^{-11} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) по сравнению с несодержащим металла ППК. По данным зависимости электропроводности от температуры была оценена ее энергия активации, которая оказалась равной 0,5–1,6 эВ.

В то же время для металлсодержащих образцов, полученных при последовательном напылении металла и полимера, наблюдается анизотропия некоторых электрофизических свойств. Так, в направлении, перпендикулярном плоскости, пленки металлсодержащего образца ведут себя как изоляторы ($\rho=10^{12}$ – 13 $\text{Ом}\cdot\text{м}^{-1}$). Между тем, в продольном направлении при содержании металла 4,1% удельное электрическое сопротивление оказалось равным $3\cdot10^2$ – 10^4 $\text{Ом}\cdot\text{м}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовский А. М., Толстопятов Е. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск, 1989. С. 181.
2. Красовский А. М., Рогачев А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 8. С. 610.
3. Закурин И. В., Васильков А. Ю., Коган А. С. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии низких температур М., 1982. С. 120.
4. Алексанян В. Т., Локшин Б. В. // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Колебательные спектры π-комплексов элементов. Т. 5. М., 1976. С. 178.
5. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия. Справочник. М., 1984. С. 235.
6. Гайер Г. В. // Электронная гистохимия М., 1974. С. 350.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
20.06.91