

УДК 541.64:678.675

**МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИИМИДОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

*Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харыков,
С. А. Баранова*

Высокая термостойкость полииimidов и возможность получения из них разнообразных термостойких полимерных изделий (пленки, волокна, лаки) привлекли к этому классу полимеров пристальное внимание исследователей. В связи с этим появилось большое количество работ, посвященных синтезу и первичным оценкам свойств полииimidов различного химического строения [1–3].

Цель настоящей работы — изучение связи термической устойчивости ароматических полииimidов с их химическим строением и выяснение влияния химической структуры полимерной цепи на характер деструкционных превращений при высоких температурах. С этой целью нами были получены и исследованы полииimidы, содержащие различные, так называемые «шарнирные» группы и атомы в главной цепи ($-O-$; $-CH_2-$; $-SO_2-$), а также различные объемные боковые группировки.

Химическое строение исследованных полииimidов приведено в табл. 1. Для их синтеза использовали два метода: двухстадийный и одностадийный. При двухстадийном синтезе, подробно описанном в ряде работ [3, 4], вначале получали полииамидокислоту (ПАК) низкотемпературной поликонденсацией соответствующих диаминов с диангидридами пиromеллитовой или дифенилоксидетракарбоновой кислот в диметилформамиде. Полученные ПАК осаждали из раствора в воду, промывали, сушили и проводили термическую циклодегидратацию ПАК в интервале температур 100–300° при давлении 10^{-2} мм рт. ст. При одностадийном синтезе, который был предложен Коршаком с сотр. [5], полииimidы получали высокотемпературной поликонденсацией диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в кипящем растворителе (нитробензол, температура 200°, время синтеза 12 час.).

Исследование процессов термического разложения проводили методом газовыделения, описанным в предыдущих работах [6, 7]. По этому методу полимер нагревали при постоянной температуре ($\pm 1^\circ$) и начальном давлении 10^{-3} мм рт. ст. и регистрировали изменения давления в замкнутой системе от времени. Полученные при различных температурах кинетические кривые для каждого полимера обрабатывали и вычисляли зависимости скоростей термического разложения (скорости образования летучих продуктов) от температуры. На основании этих зависимостей делали выводы о термической устойчивости исследованных полииimidов.

На рис. 1, а представлены зависимости скоростей термического разложения от температуры для ряда полипиromеллитимидов, различающихся характером связей между фенильными ядрами в диаминодифениловых остатках. Наибольшей термостойкостью обладает ПБПИ — полимер, у которого цепь состоит из последовательного сочетания фенильных ядер и имидных циклов. Введение в полимерную цепь шарнирных групп и атомов приводит к заметному снижению термической устойчивости полииimidов, и эта разница по сравнению с ПБПИ составляет 40–100°. В зависимости от характера связей между фенильными ядрами термостойкость полипиromеллитимидов снижается в следующем порядке: $> -CH_2-$, $-O- > -SO_2-$.

Введение в полипиromеллитимидную цепь объемных боковых группировок приводит к более резкому снижению термостойкости, причем и в этом

Таблица 1
Химическое строение исследованных полимида

Шифр полимера	Структура звена	Метод синтеза
ПБПИ		Двухстадийный
ПДОПИ		»
ПДСПИ		»
ПДМПИ		»
ПДЦПИ		»
ПТМПИ		Двухстадийный и одностадийный
ПАФПИ		Одностадийный
ПБОДИ		Двухстадийный
ПДМОДИ		»
ПДЦОДИ		Одностадийный

Таблица 1 (продолжение)

Шифр полимера	Структура звена	Метод синтеза
ПТМОДИ		Одностадийный

случае термостойкость полимера определяется химическим строением заместителя. Температурные зависимости скоростей термического разложения для этого ряда полиимидов приведены на рис. 1, б. На основании полученных результатов исследованные полипиромеллитимиды могут быть

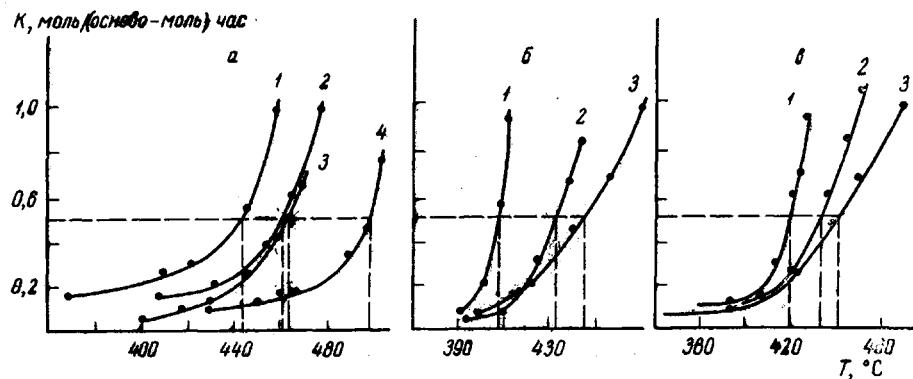


Рис. 1. Зависимость скорости термического разложения (K) полипиромеллитимидов от температуры:
 а: 1 — ПДСПИ; 2 — ПДМПИ; 3 — ПДППИ и 4 — ПВБПИ; б: 1 — ПДППИ; 2 — ПТМПИ и 3 — ПАФПИ; в: 1 — ПДДОДИ; 2 — ПТМОДИ и 3 — ПДМОДИ

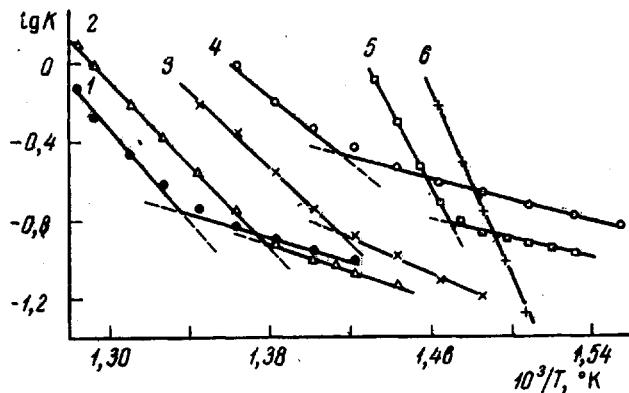
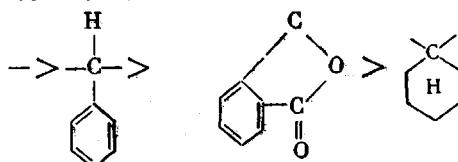


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости от обратной температуры:
 1 — ПВПИ; 2 — ПВОДИ; 3 — ПДМПИ; 4 — ПДСПИ;
 5 — ПДДОДИ и 6 — ПДЦПИ

расположены в следующий ряд по мере уменьшения термостойкости в зависимости от вида заместителя:



Аналогичные зависимости термостойкости от химического строения полиимидов были получены и при исследовании ряда полиимидов, полученных на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты. Результаты представлены на рис. 1, в.

Таблица 2
Значения $T_{разл}$ и $E_{акт}$ для различных полиимидов

Полиимид	$T_{разл}^*$, °С	$E_{акт}$, ккал/моль	
		I участок	II участок
ПБПИ	500	15	59
ПДОПИ	463	—	40
ПДМПИ	463	19	44
ПДСПИ	443	10	43
ПДЦПИ	408	—	87
ПТМПИ	445	—	36
ПАФПИ	434	—	66
ПБОДИ	484	13	49
ПДМОДИ	440	12	35
ПДЦПОДИ	420	10	82
ПТМОДИ	430	—	41

* Трэзл — температура, при которой скорость термического разложения составляет 0,5 моль/(осново-моль) час.

значений $E_{акт}$, что свидетельствует о протекании по крайней мере двух независимых процессов термического разложения, каждый из которых преобладает в определенном температурном интервале (рис. 2). Аналогичные

В табл. 2 приведены для всех исследованных полимеров температуры термического разложения $T_{разл}$ и эффективные значения энергии активации $E_{акт}$ для процессов термодеструкции, вычисленные на основании зависимостей $\lg K$ от обратной температуры (рис. 2) по уравнению Аррениуса. Как видно из табл. 2, кроме различий в $T_{разл}$ наблюдаются заметные различия и в значениях $E_{акт}$ для полиимидов разного химического строения, что, очевидно, связано с различными направлениями необратимых химических превращений при деструкции полиимидов.

Для ряда полиимидов зафиксировано наличие двух зна-

Таблица 3
Состав летучих продуктов постадийного пиролиза * ПБПИ и ПДМПИ (мол. %)

Стадия	ПБПИ			ПДМПИ		
	I	II	III	I	II	III
условия пиролиза: T , °С	480	520	580	442	484	522
время, мин.	30	30	12	30	20	20
CO_2	48,9	37,2	25,3	50,2	31,2	22,4
CO	44,6	58,2	70,8	44,2	61,1	70,1
H_2O	3,2	0,7	0,1	3,5	4,4	1,0
Бензол	0,4	0,8	1,0	0,2	0,4	0,7
Толуол	0,1	0,05	0,05	0,1	0,2	0,3
HCN	0,4	1,5	1,3	0,5	0,3	0,9
Водород	2,2	1,5	1,3	1,2	2,3	4,6
Бензонитрил	0,02	0,05	0,15	0,1	0,1	—

* Постадийный пиролиз проводили на установке, описанной в [7]. Полимер нагревали при определенной температуре и продукты отбирали в ловушку с жидким азотом (I стадия). Затем ячейку для пиролиза вакуумировали при комнатной температуре и проводили пиролиз при следующей температуре с отбором продуктов в другую ловушку (II стадия) и т. д. После проведения пиролиза содержимое ловушек анализировали на масс-спектрометре МИ-1305.

эффекты наблюдали и ранее при исследовании процессов термического разложения ароматических полиоксамидов [6], изомерных ароматических полиамидов [8] и некоторых других ароматических полиамидов [9] и связывали с протеканием реакций гидролитического расщепления амидных связей при сравнительно невысоких температурах ($E_{акт} = 10-20$ ккал/

/моль) и с процессами гомолитического распада полимерной цепи при более высоких температурах ($E_{акт} = 40—60$ ккал/моль).

Возможность протекания реакций по гидролитическому механизму при разложении полиимидов может быть связана только с наличием определенного количества амидных связей и полиамидокислотных звеньев, остав-

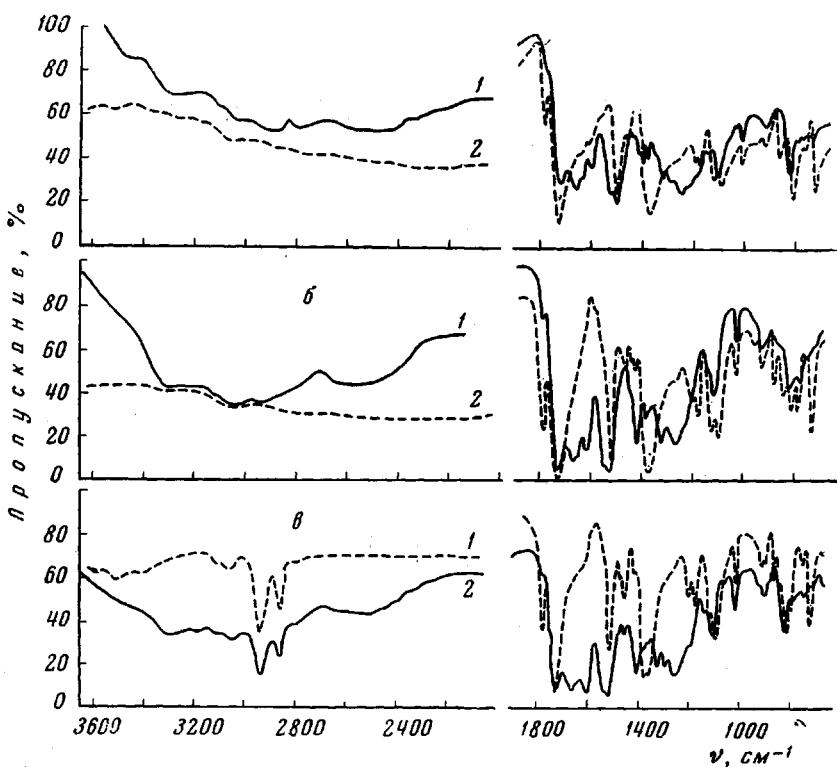


Рис. 3. ИК-спектры исходных ПАК (1) и соответствующих полиимидов (2):
а — ПВПИ; б — ПДМПИ и в — ПДППИ

шихся незациклизованными при получении полиимидов. Такое предположение, в частности, было сделано Бруком [10] для объяснения процессов термического разложения поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида. Количество незациклизованных звеньев, по данным Брука, может достигать 20%. Методом ИК-спектроскопии была изучена кинетика процессов молекулярной циклодегидратации ПАК при их превращении в полиимиды. ИК-спектры некоторых ПАК и полиимидов приведены на рис. 3, а на рис. 4 представлены зависимости отношения оптических плотностей полос 730 (колебания имидного цикла) и 1515 см^{-1} (валентные колебания C=C-связи бензольного кольца), выбранных в качестве внутреннего стандарта, от температуры циклизации. Эти данные показывают, что процессы циклодегидратации в основном завершаются в интервале температур 250—300°. Подобный вывод был получен Лайусом [3] при получении других полиимидов. Следует отметить, что и одностадийный метод получения полиимидов, как показывают данные ИК-спектроскопии (рис. 5), обеспечивают такую же степень завершенности процессов циклодегидратации, как и при термической обработке.

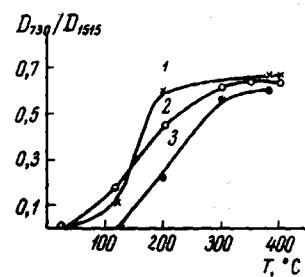


Рис. 4. Зависимость степени циклизации полиимидов от температуры:
1 — ПВПИ; 2 — ПДМПИ
и 3 — ПДППИ

Однако в исследованных полиимидах не достигается полная циклодегидратация амидокислотных звеньев, что служит причиной протекания при термическом разложении полиимидов реакций гидролитического характера. Об этом свидетельствуют низкие значения $E_{акт}=10-20$ ккал/моль и значительные количества CO_2 и H_2O , обнаруженные в летучих продуктах термического разложения полиимидов. В табл. 3 в качестве примеров приведены результаты масс-спектрометрического анализа продуктов постадийного пиролиза ПБПИ и ПДМПИ.

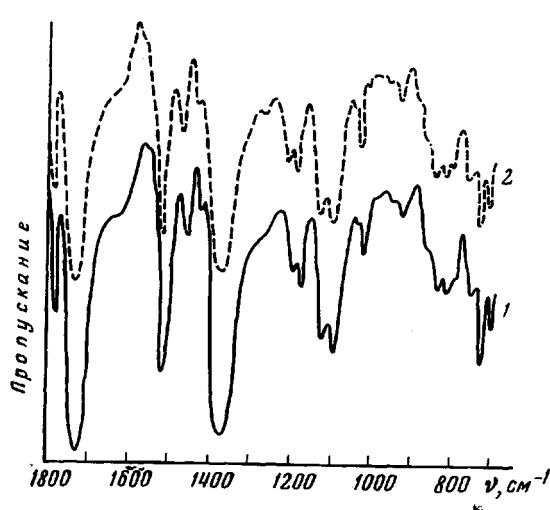
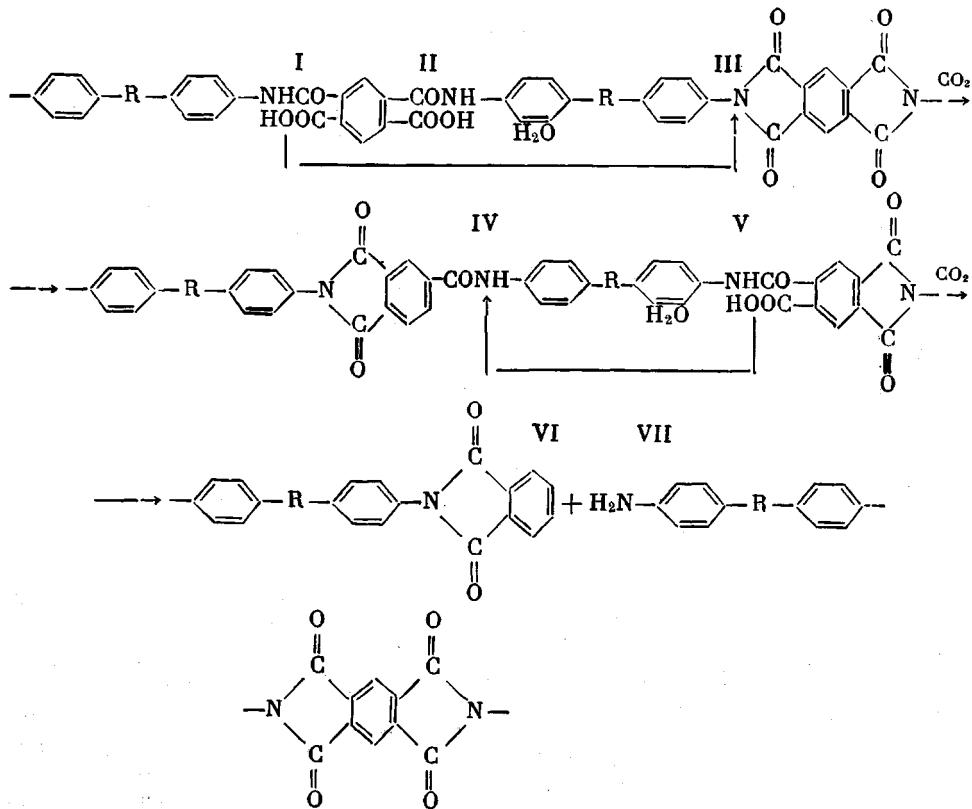
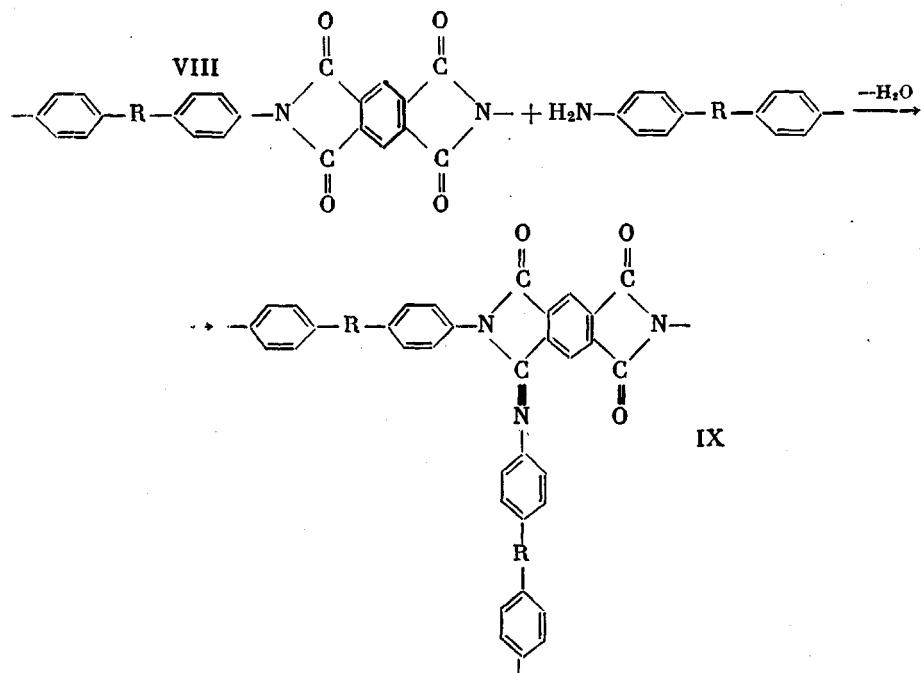


Рис. 5. ИК-спектры ПТМПИ, полученного одностадийным (1) и двухстадийным (2) методами

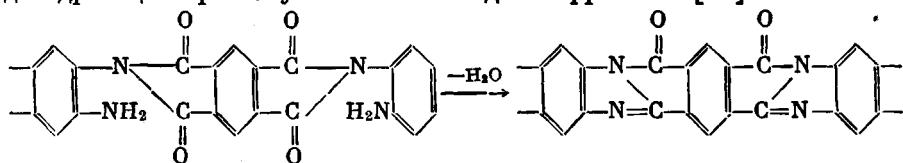
20 ккал/моль, что характерно для процессов гидролитического разложения амидных связей в полииамидах с последующим декарбоксилированием концевых карбоксильных групп [8].

В случае полиимидов можно предположить следующую схему гидролитических превращений:





При высоких температурах оставшиеся амидокислотные звенья могут претерпевать как дальнейшую циклодегидратацию (I), так и разложение карбоксильных групп (II) с выделением CO_2 . Образовавшаяся H_2O вызывает гидролиз имидной связи (III) и приводит к восстановлению амидокислотного звена (V), которое после циклодегидратации опять выделяет H_2O и приводит к гидролизу амидной связи (IV) с разрывом основной цепи и образованием концевых карбоксильной и аминогруппы (VII). В результате декарбоксилирования концевой карбоксильной группы образуется CO_2 (VI), тогда как аминогруппа вступает во взаимодействие с имидным циклом (VIII), подобно тому как происходит вторая стадия процесса циклодегидратации при получении полиимидазопирролонов [11]:



В результате подобного взаимодействия концевой аминогруппы с имидным циклом образуется H_2O , которая снова принимает участие в развитии гидролитических процессов и разветвлении (IX), что на более глубоких стадиях приводит к структурированию полимера. Таким образом, гидролитические процессы приводят к существенным необратимым изменениям химической структуры полиимидов.

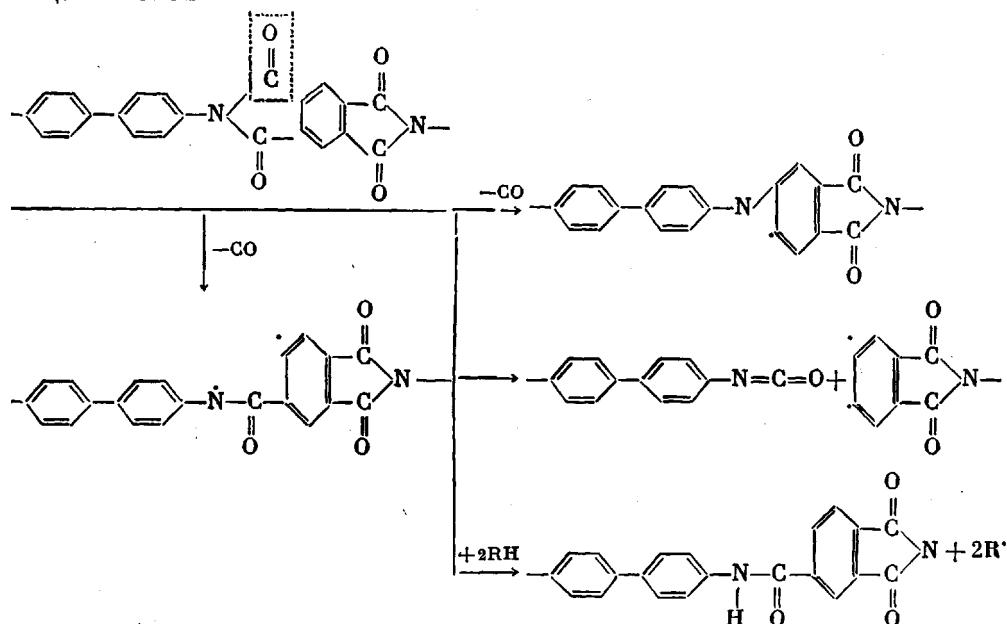
На основании результатов анализа летучих продуктов (CO_2 , H_2O) и кинетических данных (точка перегиба на рис. 2) была проведена оценка количества незациклизованных звеньев. В результате было получено, что в исследованных полиимидах количество амидных и амидокислотных звеньев составляет 5–10% от общего количества имидных циклов.

Неполная степень цикла дегидратации полиимидов является, очевидно, общим свойством полигетероциклов, получаемых двухстадийным синтезом (полиоксадиазолы, полибензимидазолы, полиимидазопирролоны и т. д.). Поэтому можно предполагать, что гидролитический механизм будет оказывать существенное влияние на процессы термического разложения этих

полимеров. Этим, в частности, объясняется относительно невысокая термостойкость полииimidазопирролонов [12] и большие количества CO_2 и H_2O , образующиеся при их разложении. Очевидно, что одним из путей повышения термостойкости полигетероциклов, в том числе и полииimidов, является разработка эффективных методов циклодегидратации промежуточных полимеров и методов оценки степени циклизации.

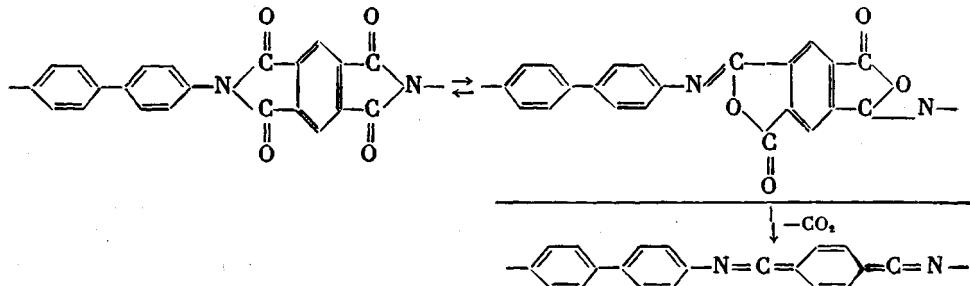
Химическое строение полииimidов не оказывает существенного влияния на характер гидролитических процессов, однако оно предопределяет не только термостойкость, но и механизм необратимых химических изменений при гомолитическом распаде полииimidной цепи. Об этом убедительно свидетельствуют как резко различающиеся значения $E_{\text{акт}}$ (табл. 2), так и состав продуктов термодеструкции полииimidов.

Основным процессом гомолитического распада ПБПИ при высоких температурах следует считать декарбонилирование имидного цикла, так как основным продуктом при температурах выше 500° является окись углерода (табл. 3). Вероятно, эти процессы могут быть описаны следующей схемой:



Процесс декарбонилирования имидного цикла приводит к образованию больших количеств CO , глубокой карбонизации полимерного остатка и к развитию сложной системы с сопряженными связями, о чем свидетельствуют результаты исследования полимерных остатков методом ЭПР (рис. 6). Узкие устойчивые синглеты на спектрах ЭПР наблюдали для всех деструктированных полииimidов.

Вероятность декарбоксилирования имидного цикла в результате изомеризации последнего в изоимидный цикл [13]



вряд ли велика, так как с увеличением температуры разложения соотношение CO : CO₂ резко возрастает, что свидетельствует о предопределяющей направленности превращений имидного цикла по механизму декарбонилирования.

Образование при распаде ПБПИ молекулярного водорода связано с высокотемпературной дегидрогенизацией фенильных звеньев, а образование нитрилов (HCN, бензонитрил) и ароматических углеводородов (бензол, толуол) — с вторичными процессами реакций декарбоксилирования амидокислотных и имидных звеньев полиимидов соответственно.

Полиимиды с шарнирными атомами в дифениловом радикале обладают несколько меньшей термостойкостью по сравнению с ПБПИ. Как видно из анализов значений $E_{акт}$ и состава продуктов распада (табл. 2 и 3), в случае ПДМПИ, ПДОПИ и ПБОДИ значения $E_{акт}$ примерно одинаковы (40–50 ккал/моль) и меньше $E_{акт}$ для ПБПИ (59 ккал/моль), однако состав продуктов распада качественно и количественно примерно одинаков. Это позволяет предположить, что гомолитическое разложение этих полимеров проходит по механизму, характерному для ПБПИ, т. е. в первую очередь путем декарбонилирования имидных циклов. В этих полимерах связи $-\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-$ и $-\text{C}_{\text{ар}}-\text{CH}_2-$ являются устойчивыми при температурах 450–500°, а эффект снижения термостойкости и уменьшения $E_{акт}$ связан с изменением жесткости цепи при введении шарнирных атомов. Увеличение гибкости полимерных цепей ПДМПИ, ПДОПИ и ПБОДИ приводит к тому, что интенсивная молекулярная подвижность в этих полимерах возникает при несколько меньших температурах, и именно это обстоятельство объясняет их более низкую термостойкость по сравнению с жесткой структурой ПБПИ.

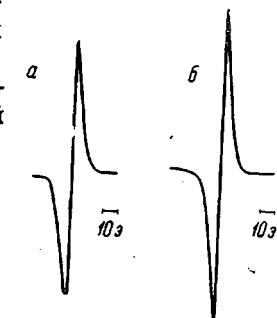


Рис. 6. ЭПР-спектры термолованных полиимидов ПДМПИ ($c = 1,3 \cdot 10^{19}$ ПМЦ / г) (а) и ПБПИ ($c = 4,6 \cdot 10^{18}$ ПМЦ / г) (б)

Таблица 4
Состав продуктов термического разложения полидифенилсульфон-пиромеллитимида (мол. %)

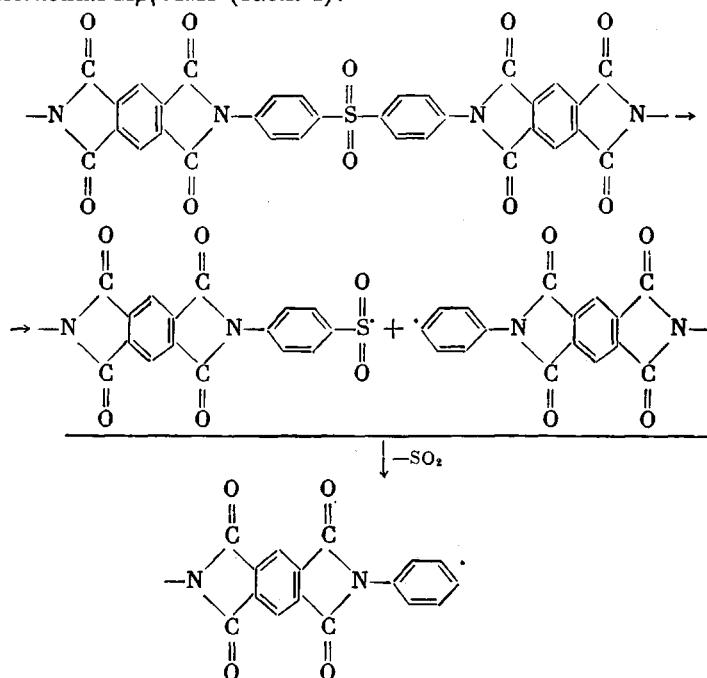
Продукты	Режим пиролиза		
	температура, °С		
	427	455	475
	время, мин.		
	30	17	15
CO ₂	59,4	29,3	21,6
CO	8,9	13,3	19,5
H ₂ O	3,7	0,6	1,1
Бензол	0,1	0,05	0,1
HCN	0,3	0,05	0,1
H ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₂	25,9	53,5	54,0
COS	0,2	0,3	0,4
CS ₂	1,4	2,8	3,1

Таблица 5
Продукты термического разложения полидифенилфталидпиромеллитимида (мол. %)

Продукты	Режим пиролиза	
	температура, °С	
	430	480
	время, мин.	
	40	12
CO ₂	69,3	71,2
CO	26,9	26,6
H ₂ O	2,3	0,2
Бензол	0,3	0,6
HCN	0,1	0,1
H ₂	1,1	1,3

При введении сульфогруппы $-\text{SO}_2-$ в полиамидную цепь, кроме увеличения гибкости полимерной цепи, снижающей термостойкость, вводится и слабая связь $-\text{C}_{\text{ар}}-\text{SO}_2-$, которая при температурах порядка 400° распадается и таким образом вносит свой вклад в снижение термостойкости ПДСПИ. О неустойчивости при высоких температурах этой связи можно

судить по большим количествам SO_2 , обнаруженным в продуктах термического разложения ПДСПИ (табл. 4).



Специфичность химического строения полиимидов особенно проявляется при термическом разложении полимеров с объемными боковыми группировками. Термостойкость таких полимеров заметно снижается (рис. 1, б и в), и это снижение обусловлено наличием «слабых» связей, устойчивость которых при высоких температурах ниже устойчивости имидного цикла.

При термическом разложении ПАФПИ было установлено, что таким слабым местом в полимере является лактонный цикл, который распадается с выделением CO_2 , являющегося основным летучим продуктом деструкции (табл. 5).

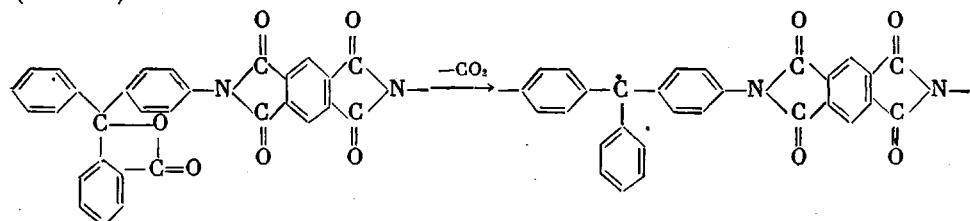
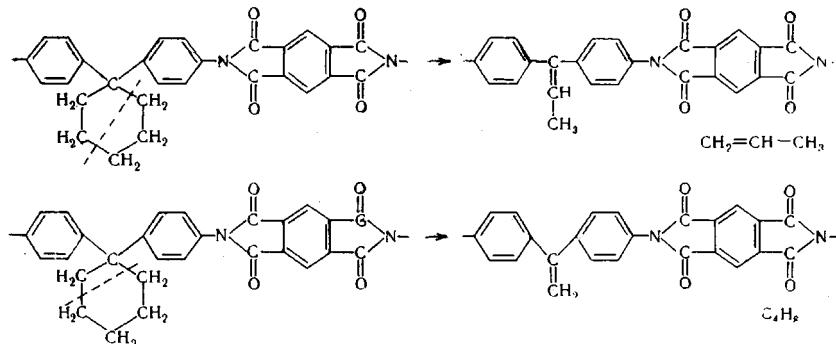


Таблица 6
Продукты термического разложения ПДЦПИ (мол. %)

Продукты	Режим пиролиза		Продукты	Режим пиролиза		
	температура, °С			температура, °С		
	420	480		420	480	
	время, мин.	время, мин.		30	15	
CO_2	31,8	28,0	C_6H_6	111,2	5,7	
CO	24,3	34,7	C_4H_8	9,9	8,1	
H_2O	20,2	6,9	Пропилен	0,5	3,9	
Бензол	0,2	0,2	Этилен	1,0	7,2	
Толуол	0,1	0,1	Метан	—	3,3	
H_2	0,8	1,9				

Очевидно, этот процесс и определяет термическую устойчивость ПАФПИ.

Введение в полииimidную цепь циклогексильного звена (ПДЦПИ и ПДЦОДИ) наиболее существенно снижает термостойкость полииимидов. Как показал анализ продуктов термического разложения (табл. 6), циклогексильное звено является наиболее слабым местом в этих полимерах. Оно распадается с образованием большого количества углеводородов С₁—С₅ и с очень высокими значениями $E_{акт}$ (87 ккал/моль для ПДЦПИ и 83 ккал/моль для ПДЦОДИ), очень близкими к энергии —С—С—связей в алифатических углеводородах [14].



Необходимо отметить важную особенность процессов гомолитического распада полииимидов различной химической структуры. На примере ПБПИ было показано, что разложение имидного цикла начинается при 480—500°. При изменении химической структуры полииимидов изменяется и устойчивость имидного цикла. Например, ПДЦПИ и ПДСПИ разлагаются при относительно невысоких температурах (390—450°) и, как было показано выше, их термостойкость определяется устойчивостью соответственно циклогексильного звена и связи —С—S—. Однако в продуктах распада этих полимеров обнаружены значительные количества СО, что свидетельствует об интенсивном декарбонилировании имидного цикла в этом температурном интервале.

Можно предположить два механизма, объясняющих неустойчивость имидного цикла в этих условиях. Во-первых, свободно-радикальные процессы, происходящие в слабых местах полимерной цепи (циклогексильное звено, связь —С—S—), могут оказывать значительное влияние и на состояние имидного цикла либо путем передачи цепи, либо катализитическим действием образующихся продуктов деструкции; во-вторых, устойчивость имидных циклов может определяться степенью молекулярной подвижности элементов цепи. Другими словами, при достижении достаточно интенсивной молекулярной подвижности имидные циклы теряют свою устойчивость. Второй механизм был показан на примере исследования устойчивости при высоких температурах амидных связей в изомерных ароматических полииамидах [8]. Однако этот важный вопрос нуждается в дополнительных исследованиях.

Выводы

1. Исследованы процессы термического разложения в вакууме ароматических полииимидов, определены температуры разложения, значения эффективных энергий активации, а также количественный состав продуктов.

2. Показано, что на термическую устойчивость полииимидов и характер деструктивных превращений влияет как вид «шарнирного» атома, так и химическое строение объемной группировки.

3. При относительно невысоких температурах термическое разложение полиимидов проходит по гидролитическому механизму, большое влияние на который оказывает наличие незациклизованных звеньев, а при высоких температурах — по гомолитическому механизму, основными направлениями которого являются декарбонилирование имидного цикла и распад полимерной цепи по «слабым» связям.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических волокон

Поступила в редакцию
31 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bowe^g, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. C. E. Sroog, J. Polymer Sci., C16, 1191, 1967.
3. Н. А. Адро^в, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими-
ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
4. L. W. Frost, I. I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек.
соед., 8, 809, 1966.
6. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические превращения и модифика-
ция полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
7. Е. П. Краснов, Диссертация, 1965.
8. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К.
Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
9. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11,
1930, 1969.
10. S. D. Bruck, Polymer, 5, 49, 1965.
11. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек.
соед., A10, 422, 1968.
12. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137, 1968.
13. F. P. Gay, G. E. Berg, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1938, 1968.

MECHANISM OF THERMAL DEGRADATION OF AROMATIC POLYIMIDES OF VARIES CHEMICAL STRUCTURE

E. P. Krasnov, V. P. Aksanova, S. N. Khar'kov, S. A. Baranova

Summary

Temperature intervals of degradation, effective activation energies and composition of the degradation products of aromatic polyimides of varies structure (namely with «hinge» atoms and with bulky side groups) have been studied. Rising of CO₂ and H₂O in considerable amounts is related to the hydrolytic reactions, rising of CO and some other products particularly at very high temperatures to decay of imide cycles and «weak» bonds in the bulky side groups. On the basis of the data obtained the probable schemes of degradation of aromatic polyimides in dependence on the chemical structures have been discussed.
