

УДК 541.64:66.092

ВЛИЯНИЕ АМИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ
УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИИМИДОВ

В. В. Родэ, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский,
С. В. Виноградова, В. В. Коршак

В работах Брука [1, 2] и других авторов [3] было отмечено, что при термической деструкции полииимидов основными газообразными продуктами разложения являются окислы углерода и водород. При этом было высказано предположение о том, что большие количества двуокиси углерода при деструкции полимеров выделяются за счет гидролиза амидных связей, являющихся незациклизованными участками макромолекул полииимида; наличие окиси углерода обусловлено распадом имидного цикла.

С целью выяснения влияния незациклизованных фрагментов на процессы деструкции полииимидов в настоящей работе подробно исследованы полимеры, содержащие разное количество амидных и имидных связей.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны высокомолекулярные соединения, полученные поликонденсацией анилинфлуорена со смесью диангидрида пиромеллитовой кислоты и хлорангидрида тримеллитового ангидрида в различных соотношениях. Кроме того, для сравнения были исследованы: полиимид, полученный взаимодействием диангидрида пиромеллитовой кислоты с анилинфлуореном; соответствующий полииамид, синтезированный из хлорангидрида терефталевой кислоты и анилинфлуорена, а также низкомолекулярное модельное соединение, имитирующее элементарное звено полииамида. Строение и характеристика изученных веществ приведены в табл. 1.

Ниже даны методики синтеза указанных соединений.

Полимер I был получен взаимодействием 1,720 г (0,005 M) анилинфлуорена и 1,015 г (0,005 M) хлорангидрида терефталевой кислоты в диметилацетамиде при -30° [4, 5].

Полимер II. К раствору, охлажденному до -30° , 3,48 г (0,01 M) анилинфлуорена в 30 мл диметилацетамида (ДМАА), перегнанного в вакууме над P_2O_5 , добавляли 2,105 г (0,01 M) хлорангидрида тримеллитового ангидрида в 2,0 мл ДМАА. При перемешивании в токе аргона при -30° в течение 15 мин. раствор загустевал, после чего температуру поднимали до -10° , отфильтровывали раствор при этой температуре от осадка солянокислого ДМАА и продолжали реакцию при комнатной температуре в течение 4 час. Затем раствор выливали в большой избыток воды, отфильтровывали выпавший белый волокнистый осадок полимера, многократно промывали его водой и ацетоном. Циклизацию полииамидокислоты проводили в вакууме при 200° в течение 4 час. После циклизации полимер очищали переосаждением из раствора в диметилформамиде в воду.

Полимер III. К раствору 3,48 г (0,01 M) анилинфлуорена в 24 мл ДМАА при 10° добавляли 1,744 г (0,008 M) пиромеллитового диангидрида (ПМДА). Смесь перемешивали в течение 2,5 час. при комнатной температуре, после чего полученный раствор охлаждали до -30° и при перемешивании добавляли к нему 0,421 г (0,002 M) хлорангидрида тримеллитового ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при -30° 0,5 часа и при 20° 0,5 часа, а затем 3 часа при комнатной температуре.

Полученный вязкий раствор разбавляли ДМАА и использовали для формования пленки полииамидокислоты, которую сушили в вакууме при 50° , а затем подвергали циклодегидратации в вакууме при 200° в течение 3 час.

Полимер IV получали в тех же условиях, что и полииамидомид II, однако в реакцию на 3,48 г (0,01 M) анилинфлуорена было взято 2,562 г (0,009 M) диангидри-

Таблица 1

Характеристика исследованных соединений

Шифр	Структурная формула	Соотношение исходных веществ, моли			Кол-во амидных звеньев, мол. %	Т. раз-мягч., °C
		анилин-флуорен	пиромеллитовый ангидрид	хлорангидрид trimellитового ангидрида		
I		1,0	0	1,0 *	100	370—380
II		1,0	0	1,0	50	410—420
III		1,0	0,8	0,2	10	—

* Использован хлорангидрид терефталевой кислоты.

Таблица 1 (продолжение)

Шифр	Структурная формула	Соотношение исходных веществ, моли			Кол-во амидных звеньев, мол., %	Т. размягч., °C
		анилин-флуорен	пиромеллитовый ангидрид	хлорангидрид тримеллитового ангидрида		
IV		1,0	0,9	0,1	5	—
V		1,0	1,0	0	0	510—520
VI		1,0	1,0 ***	0	0	297—298 **

** Температура плавления. *** Использован ангидрид фталевой кислоты.

да пиromеллитовой кислоты и 0,210 г (0,001 M) хлорангидрида тримеллитового ангидрида.

Полимер V был получен взаимодействием 0,696 г (0,002 M) анилинфлуорена и 0,436 г (0,002 M) диангидрида пиromеллитовой кислоты в нитробензоле по методике, описанной ранее [6].

N,N-Дифталоимидо-9,9-бис-(4-фенил)флуорен (VI). Смесь 1,044 г (0,003 M) анилинфлуорена и 0,888 г (0,006 M) фталевого ангидрида в 15 мл нитробензола нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре 7 час. После окончания реакции нитробензол отгоняли в вакууме, а оставшийся осадок промывали этиловым спиртом и перекристаллизовывали из хлороформа. Полученное белое кристаллическое вещество имело температуру плавления 297—298°.

Найдено, %: C 80,23, 80,17; H 3,85, 3,90; N 4,56, 4,38. $C_4H_{24}N_2O_4$. Вычислено, %: C 80,20; H 3,92; N 4,56.

Деструкцию высокомолекулярных и модельных соединений проводили на воздухе на весах непрерывного взвешивания, а также в вакууме на установке, позволяющей анализировать газообразные продукты распада в процессе опыта.

Исследование разрушения полимеров и модельных веществ вели в изотермических условиях при 350—700°.

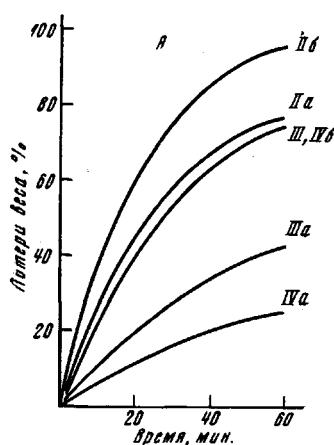
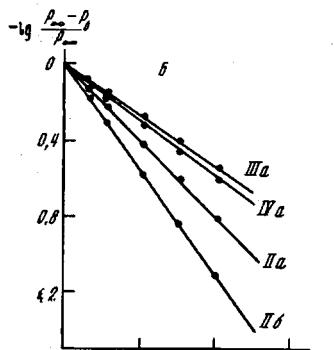


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые (A) и некоторые их анаморфозы (Б) термоокислительной деструкции полимеров II—IV при 475 (a) и 500° (б)

Рис. 2. Зависимость констант скоростей разложения полимеров I—V на воздухе

Перед проведением деструкции полимеры и модельные соединения сушили в вакууме до постоянного веса при 100—120°. Содержание влаги в образцах не превышало 0,2—0,3 вес. % (по Фишеру).

Результаты опытов и их обсуждение

Сравнительное исследование кинетики термоокисления на воздухе полiamидоимидов II—IV показало, что при прогреве до 325° в течение 1 часа полимеры почти не теряют в весе, а при более высоких температурах (500—525°) происходит полное окисление твердого остатка. На кинетических кривых окисления полiamидоимидов (рис. 1) отсутствует индукционный период. Это свидетельствует о том, что для рассматриваемых полимерных систем кислород не является инициатором деструкции, а участвует в разрушении полимеров на вторичных стадиях распада.

Процесс термоокисления хорошо описывается уравнением первого порядка, однако зависимость констант скоростей деструкции от обратной температуры отражает два процесса, протекающих при термоокислении (рис. 2). При температурах 350—450° распад полiamидоимидов характе-

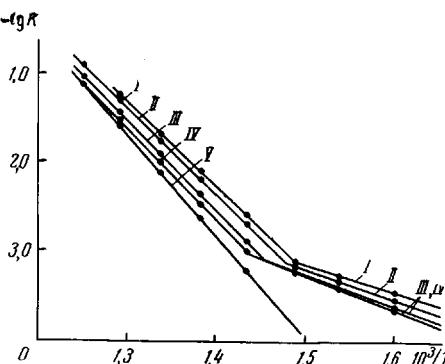


Рис. 2

ризуется низкими значениями энергии активации; повышение температуры разложения приводит к заметному увеличению этих значений (табл. 2).

Такой характер разложения исследованных полимеров позволяет предполагать, что первый температурный интервал распада полиамидоимидов

Таблица 2
Эффективные энергии активации (E , ккал/моль) разрушения полимеров при термоокислении

Поли- мер	E_1 (до 425—450°)	E_2 (выше 425—450°)
I	18,4	43,8
II	18,8	44,7
III	17,6	48,7
IV	18,2	48,7
V	—	50,7

построено циклизованный полиимид V, не содержащий амидных связей в цепи, характеризуется лишь одним, достаточно высоким (табл. 2, рис. 2) значением эффективной энергии активации [6].

Исходя из представленных кинетических данных (рис. 2 и табл. 2), можно заключить, что при более высоких температурах (выше 450°) разрушение полиамидоимидов преимущественно протекает по радикальному механизму, о чем, в частности, свидетельствуют близкие величины энергии активации полиамидоимидов II—IV и полиимида V. Следует отметить, что присутствие даже 5,0 мол. % амидных связей в полиамидоимидах (полимер IV) дает возможность проследить протекающие процессы гидролиза, в то время как в полиимиде V сходного строения в области температур 350—450° заметных изменений не наблюдается и только выше 450° происходят более глубокие превращения [6], которые и характеризуются высокими значениями энергии активации.

Таким образом, полученные данные по исследованию деструктивных превращений полиамидоимидов открывают возможность оценки полноты циклизации полиимидов.

Представляло также интерес более подробно рассмотреть закономерности газовыделения при термораспаде полимеров, что могло способствовать более детальному выяснению механизма разложения полиимидов. Исследование термической деструкции полимеров показало, что процесс газообразования начинается при температурах выше 375—400° и сопровож-

Таблица 3
Состав летучих продуктов термической деструкции полиамидоимида II

Температура, °C	Общая потеря в %	Низкомолекулярные твердые и жидкие продукты деструкции		Газообразные продукты деструкции					
		общее количество, %	в том числе вода	CO ₂		CO		H ₂	
				вес. %	A *	вес. %	A	вес. %	A
350	2,5	2,50	0,23	0,065	—	—	—	—	—
375	3,7	3,66	0,29	0,082	0,04	0,04	0,005	—	—
400	5,0	4,95	0,34	0,094	0,10	0,09	0,010	0,01	0,002
425	9,5	8,97	0,37	0,103	0,53	0,30	0,035	0,23	0,042
450	14,0	12,71	0,40	0,113	1,29	0,77	0,089	0,52	0,093
475	13,5	16,00	0,44	0,124	2,50	1,32	0,175	0,97	0,175
500	23,5	19,38	0,48	0,135	4,13	2,48	0,235	1,63	0,293
525	29,3	23,05	0,52	0,147	6,25	3,49	0,402	2,73	0,491
550	34,5	25,92	0,57	0,159	8,53	4,27	0,491	4,26	0,765
575	39,3	28,66	0,60	0,169	10,64	4,70	0,541	5,87	1,057
600	42,6	30,81	0,64	0,173	11,85	4,81	0,554	6,95	1,321

* A — моль на моль структурной единицы.

дается выделением таких низкомолекулярных твердых и жидких веществ, как флуорен, бензол, бензонитрил, бензойная кислота и другие вещества. Обращает на себя внимание образование воды при деструкции полиамидоимидов, количество которой растет пропорционально содержанию амидных связей в полиамидоимидах. Состав газообразных продуктов разложения для всех полимеров одинаков и характеризуется главным образом окислами углерода и водородом (табл. 3, 4).

Таблица 4

Количество газообразных продуктов, выделившихся при термической деструкции полимеров в течение 1 часа при 500° (в молях на 1 моль структурной единицы)

Газообразные продукты деструкции	Полимеры				
	I	II	III	IV	V
CO ₂	0,650	0,285	0,115	0,102	0,084
CO	0,396	0,293	0,225	0,205	0,187
H ₂	0,091	0,083	0,078	0,076	0,072
H ₂ O	0,281	0,135	0,130	0,128	0,103

Таблица 5

Эффективные энергии активации (*E*, ккал/моль) выделения газов при деструкции полимеров в вакууме

Газообразные продукты деструкции	Полимеры				
	I	II	III	IV	V
CO ₂	19,5	29,7	31,5	31,7	32,8
CO	24,8	40,0	50,7	50,7	65,7
H ₂	26,6	32,8	34,2	34,6	35,5

Более подробный анализ изменения скоростей образования каждого из газов позволил установить, что процесс термодеструкции полиамидоимидов подчиняется закону Аррениуса и протекает как реакция первого порядка. Рассчитанные на основе кинетических данных эффективные энергии активации выделения CO₂, CO и H₂ исследованных полимеров представлены в табл. 5.

Таблица 6

Изменение количества двуокиси углерода в зависимости от условий деструкции полимида V и модельного соединения VI

Полимер, №	Условия исследования *	Температура деструкции, °C	Общие потери веса, %	Общее количество газообразных продуктов деструкции, %	CO ₂ , вес. %	CO ₂ , A **
V	а)	550	15,6	8,47	1,76	0,212
		600	25,5	16,41	2,21	0,265
	б)	550	16,2	7,32	1,71	0,211
		600	26,9	11,48	2,17	0,238
	в)	550	16,0	8,75	1,70	0,206
		600	25,5	16,43	2,15	0,261
VI	а)	650	12,1	0,68	0,33	0,045
		700	46,7	2,26	1,09	0,148
	б)	650	16,6	0,65	0,33	0,048
		700	43,8	2,45	1,00	0,123

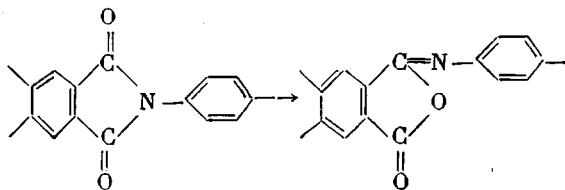
* См. в тексте. ** В молях на моль структурной единицы.

Следует отметить, что уменьшение количества амидных связей в полимерах в конечном итоге приводит к снижению общего количества двуокиси углерода (табл. 4), однако содержание двуокиси углерода в газообразных продуктах деструкции все еще остается достаточно высоким. Эти данные указывают на то, что гидролиз амидной связи с последующим декарбоксилированием является не единственным источником образования двуокиси углерода в таких полимерных системах. Исследование деструкции поли-

имидов показало [6], что даже в хорошо очищенных полимерах в процессе распада выделяются большие количества двуокиси углерода. Как было отмечено выше, можно предположить, что двуокись углерода в полиимидах выделяется либо за счет гидролиза незациклизованных участков цепи полимера, либо за счет гидролиза самого имидного цикла, либо иным путем.

С целью выяснения характера процессов распада полиимид V и модельное соединение VI были подвергнуты деструкции в различных условиях. Полиимид V исследовали: а) после высушивания в вакууме при 110—120°; б) после предварительной термообработки при 300—350° в течение 12 час.; в) образец, высушенный в условиях а), деструкцию которого вели в атмосфере насыщенных паров воды. Модельное соединение VI исследовали: а) после обычного высушивания в вакууме при 100—120°; б) после предварительной термообработки при 250° в течение 6 час.

Результаты исследования показали, что изменение условий предварительной термообработки практически не изменяет количества выделяющейся двуокиси углерода (табл. 6). На основании этих данных можно сделать вывод о том, что исследованные полиимиды не подвержены гетеролитическому распаду и фактически не содержат дефектных структур. Можно думать, что образование двуокиси углерода при деструкции полиимидов, по-видимому, протекает за счет изомеризации имидного цикла в изоимидный с последующим отщеплением двуокиси углерода:



Аналогичные результаты дают исследования продуктов распада модельного соединения, содержащего имидный цикл VI, в результате пиролиза которого в течение 1 часа при 700° происходит образование 14,8 мол. % двуокиси углерода.

Важно отметить также, что в присутствии паров воды состав и соотношение продуктов деструкции модельного соединения не меняется. Такое же явление было отмечено и при деструктивных превращениях полиимидов [6].

Таким образом, разложение полиамидоимидов и полiamидов вызвано как гидролитическими, так и гомолитическими реакциями. Вплоть до 425—450° доминирующим направлением распада является гидролитическое разложение амидных связей, при более высоких температурах преобладают радикальные реакции. Полиимиды подвержены гомолитическому распаду, причем разложение имидных группировок, по-видимому, сопряжено с их изомеризацией в изоимидные циклы.

Выходы

- Изучено влияние амидных звеньев на термическую устойчивость полиимидов. Показано, что наличие амидных групп в полиимидной цепи отражается на характере распада полимеров, что связано с развитием гидролитических процессов разложения по амидным связям. Это направление распада является доминирующим вплоть до 450°. При более высоких температурах развиваются радикальные реакции.

- Высказано предположение о том, что при деструкции полимеров с имидными циклами в цепи при высоких температурах происходит изомеризация циклов с последующим выделением двуокиси углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Bruck, *Polymer*, **5**, 435, 1964.
2. D. S. Bruck, *Polymer*, **6**, 319, 1965.
3. L. Scala, W. Nickam, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 245, 1965.
4. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A10**, 2550, 1968.
5. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР. серия химич., 1968, 85.
6. П. Н. Грибкова, В. В. Родз, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A12**, 220, 1970.

EFFECT OF AMIDE BONDS ON THERMAL STABILITY OF POLYIMIDES

*V. V. Rode, P. N. Gribkova, Ya. S. Vygodskii, S. V. Vinogradova,
V. V. Korshak*

Summary

At 350–450°C the main degradation process is hydrolysis of amide bonds in the polyimides. At ambient temperatures radical processes dominate. It has been proposed that at higher temperatures isomerization of imide cycles into isoimide ones with following liberation of CO₂ occurs.
