

УДК 541.64:536.4:547.551/554

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
В ВАКУУМЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ
НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛАМИНА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

***P. M. Кромайте, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов,
Л. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников***

В работе [1] описаны синтез, свойства и краткая характеристика термической устойчивости на воздухе новых представителей полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифениламина (ДДА), 4,4'-диамино-N-метилдифениламина (МДДА) и 4,4'-диамино-N-фенилдифениламина (ФДДА). Представляло интерес исследовать влияние введения в диаминную компоненту азотсодержащей «шарнирной» группы с различными заместителями на поведение полииimidов при высоких температурах в вакууме, так как в литературе такие сведения отсутствуют. Для сравнения выбран хорошо известный полипиромеллитимид на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (Н-пленка).

Экспериментальная часть

Для достижения возможно более полной циклодегидратации полимеры (в виде пленок толщиной около 10 мк) подвергали дополнительной термообработке при 250° в вакууме в течение 20 час. Образцы для разложения весом 2—4 мг помещали в пластииковом тигле в кварцевую ампулу и прогревали при 200° в течение 45 мин. для удаления адсорбированного воздуха и влаги. Температурный режим пиролиза устанавливался в течение 5—7 мин. Количество газообразных продуктов разложения определяли объемным методом, а состав продуктов — масс-спектрометрическим методом. Кинетические данные получены путем непрерывного масс-спектрометрического анализа. Исследовано разложение полииimidов в изотермических условиях в интервале температур от 450 до 540° и в условиях непрерывного подъема температуры до 700° с постоянной скоростью ~2 град/мин.

Результаты и их обсуждение

По величине весовых потерь после 2 час. разложения при постоянной температуре исследованные полииimidы располагаются в следующий ряд: Н-пленка ≈ ПФДДА < ПДДА < ПМДДА * (рис. 1). Следует отметить, что для ПМДДА значительная потеря веса наблюдается уже при 450°. Однако по содержанию газообразных продуктов в общем количестве продуктов разложения полимеры располагаются в обратном порядке (рис. 2).

Для ПМДДА при 450—470° характерны интенсивные деструктивные процессы, приводящие к образованию продуктов, конденсирующихся в вакууме при комнатной температуре. В ИК-спектре этих продуктов сохраняются основные полосы поглощения, наблюдающиеся для исходного полимера, несколько усилены полосы поглощения, характерные для имид-

* В обозначения полииimidов на основе соответствующих диаминов введена буква П.

ного цикла, и ослаблены полосы поглощения в области $1310-1360 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям связи C—N в третичных ароматических аминах (рис. 3). По-видимому, «тяжелые» продукты разложения ПМДДА представляют собой фрагменты полимерных цепей, образующиеся в результате разрыва связей C—N между фениленовыми звеньями, а не в результате распада имидных циклов. Это подтверждается составом газообразных продуктов разложения, приведенным в табл. 1.

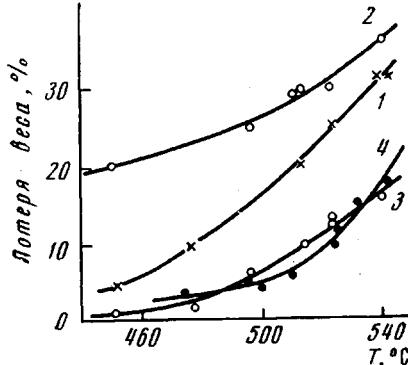


Рис. 1

Рис. 1. Потери веса ПДДА (1), ПМДДА (2), ПФДДА (3) и Н-пленки (4) после 2 час. разложения при постоянной температуре

Рис. 2. Соотношение между мольным количеством газообразных продуктов и общим весовым количеством продуктов разложения ПДДА (1), ПМДДА (2), ПФДДА (3) и Н-пленки (4)

Рис. 3. ИК-спектры исходного ПМДДА (1), полимерного остатка после 2 час. разложения при 453° (2) и продуктов разложения, конденсирующихся при комнатной температуре (3)

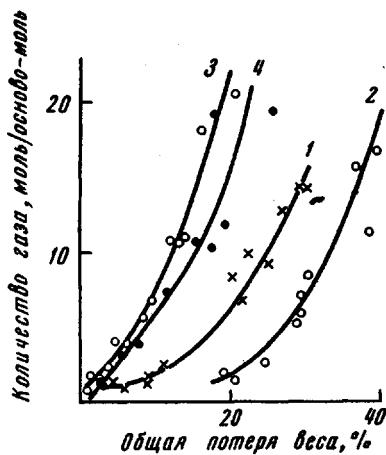


Рис. 2

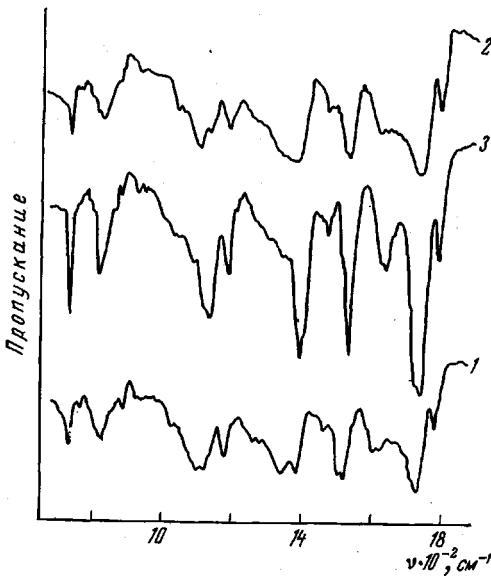


Рис. 3

В отличие от остальных полимеров при разложении ПМДДА наблюдается выделение заметных количеств метана при температурах ниже 520° . В остальном состав газообразных продуктов разложения исследованных полиимидов приблизительно одинаков.

Анализ кинетических кривых показал, что наибольшие различия между полимерами наблюдаются в начальный период разложения. Особенно резко выделяется ПМДДА по начальным скоростям образования газообразных продуктов (рис. 4). По абсолютным значениям полученных величин полимеры располагаются в том же порядке, что и по величине весовых потерь.

Для ПМДДА при температурах до 520—530° характерны более высокие начальные скорости образования основных продуктов разложения (CO и CO₂). Полученные на основании начальных скоростей величины кажущихся энергий активации образования газообразных продуктов приведены в табл. 2. Точки для 450° отклоняются от прямолинейной зависимости Аррениуса. По-видимому, в этой температурной области малая подвижность полимерных цепей понижает скорость процессов разложения.

Таблица 1

Характеристика газообразных продуктов разложения полимидов в течение 2 час.
при постоянной температуре

Полимид на основе	T, °C	Количество газа, ммол/г	Состав газа, %						CO/CO ₂
			CO ₂	CO	H ₂	HCN	CH ₄	C ₆ H ₆	
ДДА	451	0,31	57,0	43,0	—	—	—	—	0,76
	477	0,43	67,8	32,2	—	—	—	—	0,48
	497	1,22	57,7	42,3	—	—	—	—	0,73
	513	2,20	50,3	47,5	2,2	—	—	—	0,95
	523	2,40	43,3	52,2	3,0	1,5	—	—	1,20
	540	3,76	37,0	58,1	3,0	1,68	0,18	0,04	1,57
МДДА	451	0,43	51,0	43,2	3,0	—	2,8	—	0,85
	473	0,66	56,4	36,8	3,3	—	3,5	—	0,65
	496	1,40	44,1	51,6	1,9	—	2,4	—	1,17
	513	1,84	42,74	51,54	3,31	1,27	1,15	—	1,21
	522	2,17	39,59	53,37	3,80	1,26	1,98	—	1,35
	541	4,00	32,54	59,55	4,19	1,94	1,31	0,23*	1,83
	451	0,20	48,0	52,0	—	—	—	—	1,08
ФДДА	477	0,36	51,6	43,9	—	—	—	—	0,85
	496	0,88	54,16	44,22	0,64	—	—	—	0,82
	514	1,52	38,66	58,76	0,64	—	—	—	1,52
	523	2,35	35,00	62,43	0,53	0,23	0,21	—	1,71
	540	3,97	32,57	63,97	1,08	0,18	0,44	—	1,96
	474	0,28	49,73	46,34	3,93	—	—	—	0,93
Н-пленка	500	0,80	48,65	49,43	1,60	0,32	—	—	1,02
	525	1,90	32,81	63,58	2,71	0,76	0,14	—	1,94
	532	2,82	33,37	64,89	0,45	1,15	0,14	—	1,95
	541	5,03	25,66	72,49	1,08	0,36	0,13	0,28	2,82

* Кроме того 0,24 мол. % толуола.

Следует отметить, что величины энергий активации для ПМДДА на 9—20 ккал/моль ниже соответствующих величин для остальных полимеров, в то время как величины энергий активации для ПФДДА и Н-пленки близки и выше, чем для ПДДА.

На рис. 5 приведены типичные кривые, характеризующие изменение состава газообразных продуктов разложения ПДДА при непрерывном подъеме температуры, а в табл. 3 — определенные на основании этих опытов температуры начала выделения газообразных продуктов. В табл. 4 показан состав продуктов разложения при 680°.

Данные табл. 3 показывают, что ПМДДА отличается более низкими температурами начала выделения H₂, HCN и особенно CH₄. Содержание метана в продуктах разложения ПМДДА больше только при температурах до 600°. При 550° оно составляет 0,28 мол. % (для ПДДА — 0, для ПФДДА — 0,04%), при 600° — 0,5 мол. % (для ПДДА — 0,15, для ПФДДА — 0,17%), а при 708° — 2,14 мол. % (для ПДДА — 1,5, для ПФДДА — 2,4%).

Кинетические данные, полученные в динамических температурных условиях, показали, что максимальные скорости выделения CO₂ равны: 9 (ПДДА), 3 (ПМДДА), 8 (ПФДДА) и 8,5 (Н-пленка) ммол/осново-

моль·град, а максимальные скорости образования CO: 17 (ПДДА), 9 (ПМДДА), 19 (ПФДДА) и 24 (Н-пленка) моль/осново-моль·град. Видно, что для ПМДДА эти скорости в 2—3 раза меньше, чем для остальных полимеров.

Проведенные до настоящего времени исследования механизма термического разложения полиимидов показали, что происходят как гидролитические, так и гомолитические процессы.

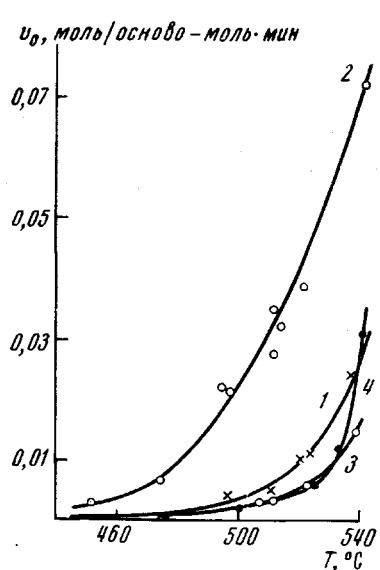


Рис. 4

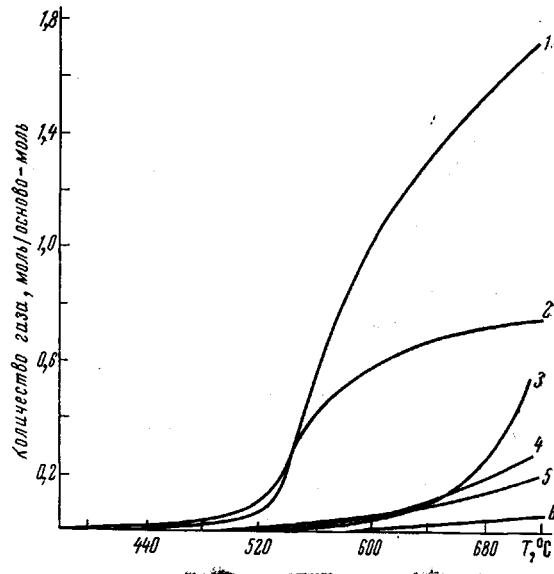


Рис. 5

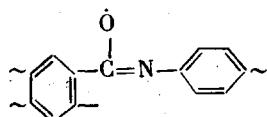
Рис. 4. Зависимость начальных скоростей v_0 образования газообразных продуктов разложения ПДДА (1), ПМДДА (2), ПФДДА (3) и Н-пленки (4) от температуры

Рис. 5. Изменение состава газообразных продуктов разложения ПДДА: CO (1), CO₂ (2), H₂ (3), HCN (4), H₂O (5) и CH₄ (6) при непрерывном подъеме температуры со скоростью 2 град/мин

Незациклизованные амидокислотные звенья могут подвергаться циклодегидратации и гидролитическому расщеплению с последующим декарбоксилированием образующихся карбоксильных групп. Эти процессы начинаются при более низких температурах, чем гомолитические процессы разрушения имидного цикла, и характеризуются более низкими величинами энергии активации. Вкладом этих процессов в начальные скорости образования CO₂ в изотермических условиях разложения можно объяснить более низкие величины энергий активации образования CO₂ по сравнению с CO (табл. 2).

При более высоких температурах происходит разрушение имидного цикла. Исследования последних лет [2—7] показали, что при этом может образовываться не только CO, но и CO₂. Это подтверждается несоответствием между количеством выделяющейся CO₂ и возможностью образования ее за счет недациклизованных звеньев, содержащими CO₂ в продуктах термического распада модельных соединений [2, 5] и в продуктах распада ароматических имидов под действием электронного удара [6], а также тем, что при термическом разложении полиимидов [4] и моделирующих их соединений [5] присутствие паров воды практически не влияет на состав образующихся продуктов. Следует отметить, что последнее является экспериментальным доказательством невозможности гидролиза имидной связи в условиях термического разложения в вакууме, который предполагали авторы работы [3] в своей схеме гидролитических превращений полиимидов. Это подтверждается также заметным понижением скорости образования CO₂ при температурах выше 600°, несмотря на одновременное повышение содержания воды в продуктах разложения.

Механизм образования CO включает гомолитический распад связи C—N имидного цикла с последующим выделением одной или двух молекул CO в зависимости от условий стабилизации образующегося промежуточного радикала [2].



Более противоречивы мнения о механизме образования CO₂ из имидного цикла. Некоторые авторы [5, 7] предполагают предварительную изомеризацию имидных циклов и их частичное превращение в изоимидные циклы при высоких температурах. Однако не удается экспериментально обнаружить присутствие изоимидных структур в количествах, достаточных для объяснения количества образующейся CO₂.

Таблица 2

Какующиеся энергии активации образования газообразных продуктов разложения полипиромеллитимидов

Процесс	Полимер на основе			Н-пленка
	ДДА	МДДА	ФДДА	
			E, ккал/моль	
Общее образование газообразных продуктов	68	42	72	74
Образование CO ₂	47	38	54	56
Образование CO	59	49	63	69

В работе [2] на основании исследования кинетики термического разложения в вакууме модельных ароматических амидов сделано предположение, что образованию CO₂ из имидного цикла благоприятствует возможность образования ионных изомерных структур, облегчающих внутримолекулярную передачу кислорода. Стабилизация ионных структур предполагается свободно-радикальным путем или путем частичной передачи заряда от азота к карбонильной группе. При помощи электронных спектров показано, что эта передача заряда возрастает по мере замены заместителя в ряду: H, алкил, арил. На стабилизацию ионных структур имидов влияет и электронная природа заместителя у арильной группы, причем наибольший эффект имеет *n*-феноксигруппа, моделирующая структуру Н-пленки.

Если исходить из изложенных выше представлений, то можно ожидать, что изменение электронодонорных характеристик связующего гетероатома в диаминной компоненте полиимидов должно влиять на соотношение скоростей образования CO и CO₂ из имидного цикла. Полученные нами экспериментальные результаты подтверждают это предположение.

При этом введение группы >N—фенил по эффективности близко к введению кислородного мостика. Следует отметить, что для всех исследованных полиимидов при температурах выше 500° отношение CO : CO₂ больше 1 и возрастает с повышением температуры в 2–3 раза, что указывает на увеличение вероятности выделения CO из имидного цикла по сравнению с внутримолекулярной передачей кислорода.

Отличие ПМДДА от остальных полиимидов можно объяснить тем, что, по-видимому, у ПМДДА слабым звеном является группа >N—CH₃. Отрыв метильной группы при сравнительно низких температурах вызывает развитие радикальных процессов, приводящих к образованию фрагментов полимерных цепей. Образование радикалов может способствовать разрушению имидных циклов при более низких температурах, чем и обусловлены высокие начальные скорости образования CO и CO₂, и более низкие значения энергий активации. Таким образом, разложение ПМДДА

Таблица 3

Температуры появления измеримых количеств газообразных продуктов разложения полимидов

(Нагревание в вакууме при подъеме температуры со скоростью 2 град/мин)

Полимид на основе	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	HCN	CH ₄
	Temperatura, °C					
ДДА	370	400	420	485	465	585
МДДА	360	400	360	360	420	490
ФДДА	355	375	520	500	465	540
Н-пленка	360	420	470	505	495	580

Таблица 4

Состав газообразных продуктов после подъема температуры до 680°

Полимид на основе	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	HCN	CH ₄	Бензол	Толуол	Бензонитрил
	Состав газообразных продуктов, моль/осново-моль								
ДДА	0,72	1,53	0,25	0,13	0,19	0,04	0,009	—	—
МДДА	0,41	1,11	0,21	0,09	0,14	0,04	0,005	0,003	—
ФДДА	0,65	1,69	0,45	0,11	0,16	0,06	0,03	0,001	0,0005
Н-пленка	0,52	2,11	0,56	0,10	0,21	0,05	—	—	—

сдвигается в область более низких температур. Возможно, что с конкуренцией радикальных процессов связаны и значительно более низкие скорости образования CO и CO₂ при температурах выше 550°, в результате чего при больших весовых глубинах превращения общее число молей, образующихся CO и CO₂ (на осново-моль полимера), меньше для ПМДДА, чем для других полимеров.

Таким образом, химическая структура диаминной компоненты оказывает влияние на процесс термического разложения полипиромеллитимидов. Из новых представителей полипиромеллитимидов ПФДДА обладает термической устойчивостью, сравнимой с термической устойчивостью Н-пленки.

Выводы

1. Проведена оценка термической устойчивости в вакууме новых представителей полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифениламина и его N-метил- и N-фенилпроизводных и сравнение с термической устойчивостью полипиромеллитимида на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира.

2. Исследован состав и кинетика образования газообразных продуктов разложения в широком температурном интервале. Определены энергии активации процесса.

3. Показано, что замещение атома водорода у азота в диаминодифениловом звене на метильную и фенильную группы оказывает заметное влияние на поведение полипиромеллитимидов при высоких температурах.

4. Обсужден предполагаемый механизм основных процессов разложения полимидов.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Волщев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **B14**, 476, 1972.
2. Т. Н. Johnston, C. A. Gaulin, J. Macromolec. Sci., **A3**, 1161, 1969.
3. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., **A12**, 873, 1970.
4. П. Н. Грибкова, В. В. Родз, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A12**, 220, 1970.
5. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A12**, 1566, 1970.
6. D. P. Bishop, D. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., **14**, 345, 1970.
7. F. P. Gay, C. E. Berg, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1935, 1968.

STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION UNDER VACUUM OF POLYPYROMELLITIMIDES BASED ON 4,4'-DIAMINODIPHENYLAMINE AND ITS DERIVATIVES

*R. M. Kromatte, N. D. Malegina, B. V. Kotov,
L. A. Oksent'evich, A. N. Pravednikov*

Summary

The thermal decomposition under vacuum of polypyromellitimides based on 4,4'-diaminodiphenylamine, 4,4'-diamino-N-methyldiphenylamine and 4,4'-diamino-N-phenyldiphenylamine has been studied. The composition of gaseous decomposition products and the kinetics of their formation have been studied by means of mass spectrometry in a wide temperature range. The activation energies of formation of gaseous products have been determined. The results of the investigation are compared with those for thermal decomposition of polypyromellitimides based on 4,4'-diaminodiphenyl ether. The suggested mechanism of the main processes of thermal decomposition of polyimides under vacuum is discussed.
