

УДК 541.64:543.872

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИИМИДОВ

Коварская Б. М., Анненкова Н. Г., Гурьянова В. В.,
Блюменфельд А. Б.

Изучена кинетика и состав продуктов термоокисления поли-(N,N'-*(n,n'*-оксидифенилен)пиromеллитимида). С помощью метода окисления кислородом, содержащим изотоп O¹⁸, найдено, что кислородсодержащие продукты окисления образуются как с участием атмосферного кислорода, так и в результате превращений в полимерной цепи. Обсуждены возможные пути образования основных продуктов окисления.

Имеющиеся в литературе данные по исследованию процессов деструкции ароматических полииimidов посвящены в основном термическому распаду этих полимеров. Вопросам термоокисления полииimidов уделялось недостаточное внимание.

Поэтому представляет безусловный интерес вопрос о возможных путях образования основных продуктов и механизме окисления полииimidов. Для ответа на эти вопросы мы воспользовались методом окисления полииimidов кислородом, содержащим изотоп O¹⁸. Окисление полипиromеллитимида меченным кислородом проводили ранее в [1]; однако в работе был исследован изотопный состав лишь одного продукта окисления — CO₂. Опыты проводили в статических условиях, когда продукты не выводились из зоны реакции, при очень небольшом (~10 мм рт. ст.) давлении кислорода и температуре 300°, при которой не наблюдали выделения CO и воды. Несмотря на обширный экспериментальный материал, авторам не удалось достаточно подробно и убедительно трактовать вопросы механизма окисления ароматических полииimidов. Поэтому нам представлялось целесообразным провести исследования в данном направлении.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила полииimidная пленка толщиной 25 мкм, полученная на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира двухстадийным методом; растворитель — диметилформамид, имидизация пленки — термическая.

Для удаления остаточного растворителя и воды пленку перед началом окисления прогревали в реакционном сосуде под вакуумом в течение 2 час. при 300°.

Ранее [2] было показано, что такое прогревание не вызывает деструктивных превращений и способствует болееному протеканию циклодегидратации и частично дополнительной поликонденсации по концевым группам.

Потери веса образцов в вакууме и в присутствии кислорода ($P_{O_2}=200$ мм рт. ст.) регистрировали на установке типа весов Мак-Бена. Окисление пленки проводили также в циркуляционной установке [3] обычным кислородом и кислородом, содержащим изотоп O¹⁸. Продукты окисления анализировали хроматографически и масс-спектрометрически.

Кислород, обогащенный изотопом O¹⁸, получали электролизом тяжелокислородной воды, содержащей около 30% H₂O¹⁸.

Изотопный состав продуктов окисления определяли с помощью масс-спектрометра МИ-1305. Фракцию, конденсирующуюся при температуре жидкого азота, и не-конденсирующиеся продукты анализировали отдельно. Постоянство метки кислорода до и после окисления подтверждает, что изотопный обмен в газовой фазе в условиях опыта не происходит.

Результаты и их обсуждение

Деструктивные процессы в полиимидах резко ускоряются в присутствии кислорода. При достаточно высоких температурах полимер довольно быстро полностью разлагается, в то время как в вакууме и в инертной среде характерным является наличие стабильного углеродистого остатка. На рис. 1 приведены кинетические кривые потери веса при термической и термоокислительной деструкции полиимидной пленки, а на рис. 2 — накопление кислородсодержащих продуктов при окислении полиимида в циркуляционной установке. Из рис. 2 видно, как уменьшается содержание молекулярного кислорода в газовой фазе в процессе окисления. При этом воды и CO_2 образуется в два-три раза больше, чем CO ; при термич-

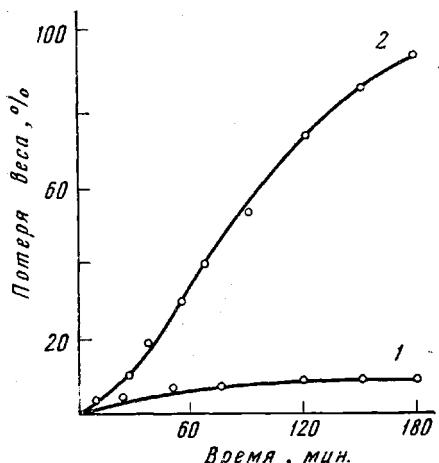


Рис. 1. Кинетические кривые потери веса при термической (1) и термоокислительной (2) деструкции полипирамеллитимида при 500°

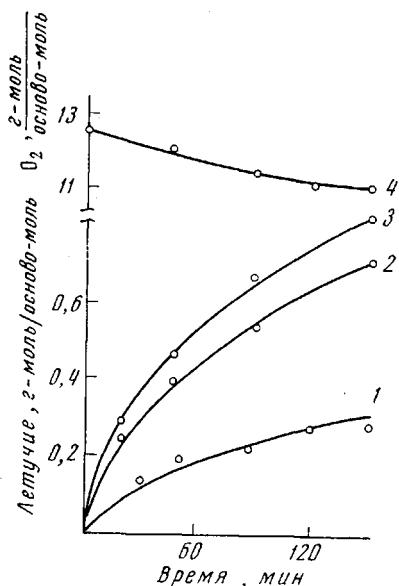


Рис. 2. Накопление летучих продуктов CO (1), CO_2 (2) и H_2O (3) и поглощение кислорода (4) при термоокислении полипирамеллитимида; 400°; $P_{\text{O}_2} = 450 \text{ мм рт. ст.}$

ской деструкции именно окись углерода является основным продуктом распада. За время опыта поглощается около 2 г-моля O_2 на каждое элементарное звено, что свидетельствует об активном взаимодействии его с полимером или продуктами распада.

Для выяснения возможных путей образования кислородсодержащих продуктов деструкции проводили окисление пленки кислородом, содержащим изотоп O^{18} . Полученные данные показали, что интенсивность пиков в масс-спектрах, принадлежащих кислороду ($m/e = 32, 34, 36$), уменьшается в ходе окисления, однако соотношение их и метки A_{O_2} остается постоянными. Продукты окисления содержат как «меченные», так и «немеченные» кислородные атомы.

Чтобы определить относительное количество CO и воды, образовавшихся с участием атмосферного кислорода, достаточно разделить метку этих продуктов на метку кислорода. Для двойкиси углерода отношение $A_{\text{CO}}/A_{\text{O}_2}$ показывает, какая часть молекул CO_2 могла бы содержать оба атома кислорода атмосфера при полученном соотношении меченых и не-

* Метку продукта определяли соотношением $A_{\text{sp}} = \frac{I_{m+2}}{I_m + I_{m+2}} \cdot 100$.

меченых кислородных атомов и не учитывает возможности образования молекул, у которых один кислородный атом — полимерного происхождения.

Имея общие значения интенсивностей масс $I_{48}^{\text{общ}}$, $I_{46}^{\text{общ}}$, $I_{44}^{\text{общ}}$, мы должны определить интенсивность пиков для молекул CO_2 , содержащих два атома $\Sigma I'$, один атом $\Sigma I''$, кислорода атмосферы и выделившихся из полимера $\Sigma I'''$. Причем, $\Sigma I' = I_{48}' + I_{46}' + I_{44}'$; $\Sigma I'' = I_{46}'' + I_{44}''$, $\Sigma I''' = I_{44}'''$; а $I_{48}' = I_{48}^{\text{общ}}$; $I_{46}' + I_{46}'' = I_{46}^{\text{общ}}$, $I_{44}' + I_{44}'' + I_{44}''' = I_{44}^{\text{общ}}$.

Соотношение $I_{48}' : I_{46}' : I_{44}'$ должно соответствовать соотношению интенсивностей пиков с $m/e=36$, 34 и 32, принадлежащих кислороду. А так как $I_{48}' = I_{48}^{\text{общ}}$ и нам известно, можно определить I_{46}' , I_{44}' и $\Sigma I'$. Затем определяем I_{46}'' как разность $I_{46}^{\text{общ}} - I_{46}'$. $\Sigma I'' = I_{46}'' / A_{\text{O}_2} \cdot 100$, откуда $I_{44}'' = \Sigma I'' - I_{46}''$. Наконец, $I_{44}''' = I_{44}^{\text{общ}} - I_{44}' - I_{44}''$.

Соотношение молекул CO_2 трех видов определяем по формулам

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{\Sigma I'}{\Sigma I^{\text{общ}}} \cdot 100; \quad [\text{COO}^*] = \frac{\Sigma I''}{\Sigma I^{\text{общ}}} \cdot 100; \quad [\text{CO}_2] = \frac{\Sigma I}{\Sigma I^{\text{общ}}} \cdot 100$$

Результаты расчета (табл. 1) дают представление о том, каким образом поглощенный кислород распределяется в продуктах окисления.

Таблица 1

Результаты опытов по термоокислению полипиромеллитимида кислородом, содержащим изотоп O^{18}
(Продолжительность термоокисления 30 мин.; 400° ; $P_{\text{O}_2} \sim 130$ мм рт. ст.)

Предварительное прогревание в вакууме	Соотношение меченых и немеченых продуктов окисления, %						
	CO *	CO	CO_2^*	COO *	CO_2	H_2O^*	H_2O
Не прогрет	13	87	60,6	14,7	24,6	40,1	59,9
300° , 2 часа	12	88	64,6	19,9	15,5	47,5	52,5

Примечание. О * — изотоп кислорода, O^{18} (атмосферный кислород).

Соотношение меченых и немеченых продуктов несколько изменяется при окислении прогретой в вакууме пленки. Однако общим является тот факт, что основная часть CO_2 и около половины выделившейся воды содержат атмосферный кислород и могут образоваться, следовательно, лишь при окислении фенильных ядер, входящих в цепь полимера. Примерно пятая часть CO_2 содержит один атом кислорода, принадлежащий полимеру. Вероятность выделения воды и CO_2 из полимера возрастает, если пленку не подвергать после циклизации дополнительному прогреванию в вакууме.

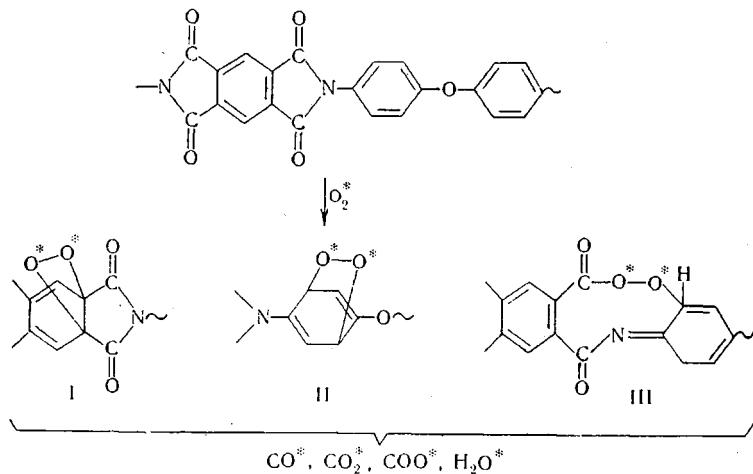
Для определения абсолютных количеств основных продуктов окисления и составления баланса по кислороду проводили окисление полииимида в тех же условиях обычным кислородом; анализ продуктов осуществляли хроматографически. Используя соотношения, полученные в опытах с меченым кислородом, удалось рассчитать количество продуктов окисления, образовавшихся по различным направлениям (табл. 2).

Так как основное количество CO не содержит метки, следует считать, что она преимущественно является продуктом термического распада полимера. Однако количество ее значительно больше, чем при чисто термической деструкции. Так, если заменить циркулирующий в системе кислород на гелий или аргон, то при 400° в течение получаса выделяется лишь 0,012 г-молей CO на осново-моль полимера, т. е. на порядок меньше, чем при термоокислении.

При предварительном прогревании пленки в вакууме количество CO и водорода в продуктах окисления практически не изменяется; выделение CO₂ и H₂O из полимерной цепи при этом понижается вдвое. Кроме того, прогретая в вакууме пленка меньше подвержена окислению, так как количество CO₂ и H₂O, содержащих атмосферный кислород, также меньше, чем для непрогретой пленки.

Зная общее количество израсходованного на окисление кислорода и рассчитав количество атмосферного O₂, входящего в состав молекул CO₂ и H₂O, можно определить количество оставшегося в полимере атмосферного кислорода. Оставшийся в полимере кислород можно рассчитать также, исходя из суммарной потери веса и того количества C, O и H, которое полимер теряет с летучими продуктами деструкции. В обоих случаях получаются сопоставимые данные, которые показывают, что основная часть израсходованного кислорода входит в состав летучих продуктов, а около 10–15 % его остается в полимере. Согласно [1], при окислении полипиромеллитимида при 300° в полимерном остатке содержится более половины израсходованного на окисление кислорода.

Полученные нами данные показывают, что основным направлением деструкции полиимидной пленки в исследованных условиях является собственно окислительное направление, приводящее к образованию CO₂, CO и воды, содержащих атмосферный кислород. Можно предположить, что первичными продуктами окисления являются циклические перекиси различного строения [4, 5].



Образование подобных перекисей было подтверждено для фотоокисления ароматических гетероциклических соединений [6].

Как известно, почти все полимеры с сопряженными связями, в том числе и полиимиды [7], обладают заметным парамагнетизмом в исходном состоянии [8]. Ответственными за сигнал ЭПР в этих системах, по-видимому, являются энергетически низко лежащие электронно-возбужденные тройплетные уровни молекул полимера [9]. Представляется вероятным, что существует определенная возможность межмолекулярного переноса энергии возбуждения с полимерной молекулой на молекулы кислорода с частичным образованием активного синглетно возбужденного кислорода ($E_{t-s}=23$ ккал/моль) [10]. При взаимодействии синглетно возбужденного кислорода с полимерами перекиси образуются даже в отсутствие облучения [11].

Распад перекисей и дальнейшие превращения молекулы полиимida могут приводить к образованию хинонов, диен-диеновых структур и в конечном итоге к полному окислению бензольных колец. Высокие температуры и скорости реакций не дают возможности выделить промежуточные

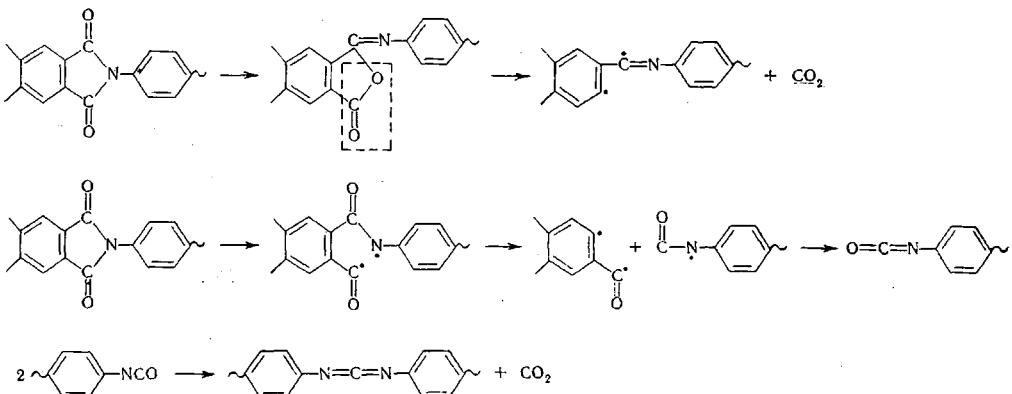
продукты окисления, однако в пользу образования промежуточных кислородсодержащих структур свидетельствует тот факт, что часть атмосферного кислорода содержится в полимере.

Наряду с окислительным направлением в полиииде протекает термический распад, основным направлением которого является, очевидно, расщепление имидного цикла и выделение CO. Процессы термораспада ускоряются в присутствии кислорода, о чем свидетельствует возрастание количества немеченой CO в продуктах окисления по сравнению с деструкцией в инертной среде. Аналогичное ускорение термического распада в присутствии кислорода наблюдали ранее для ароматического полисульфона [12].

Выделившаяся при разрыве имидного цикла CO может частично подвергнуться окислению с образованием молекулы COO^{*}, содержащей один атом атмосферного кислорода. Доля таких молекул составляет 15–20% от общего количества CO₂. Необходимо учесть, что такие же молекулы COO^{*} образуются при распаде перекиси III; возможно образование молекул COO^{*} с участием атома кислорода простой эфирной связи при окислении бензольного кольца. Наконец, при гидролизе имидной или амидной связи водой, содержащей атмосферный кислород, также возможно образование COO^{*}.

Наличие в продуктах окисления значительных количеств немеченой CO₂ и воды свидетельствует о протекании различных реакций внутри полимерной цепи. Одним из источников выделения CO₂ и H₂O могут быть полиамидокислотные звенья, имевшиеся в полимере, либо возникшие при гидролизе и дополнительной поликонденсации по концевым группам. Пути превращения таких групп — декарбоксилирование или циклодегидратация. Повышенное содержание амидных звеньев в непрогретой пленке является, по-видимому, причиной более легкой окисляемости этой пленки. Уменьшение числа полиамидокислотных звеньев в процессе прогревания в вакууме значительно понижает количество немеченой CO₂ и воды в продуктах окисления. Удаление адсорбционной и частично реакционной воды в процессе прогревания может также понижать вероятность протекания гидролитических реакций.

Другими возможными путями образования углекислого газа являются изомеризация имидного цикла в изоимидный и межмолекулярное отщепление молекулы CO₂ от двух соседних изоцианатных групп, образовавшихся в результате расщепления имидного цикла.



Возможность протекания этих реакций при термической деструкции полииидов была показана в работах [13, 14].

Присутствие немеченой воды в продуктах деструкции, как уже упоминалось, частично может быть вызвано наличием амидокислотных звеньев.

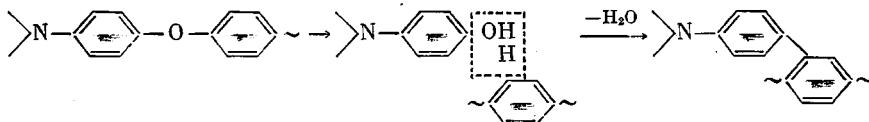
Таблица 2

**Количество основных продуктов деструкции и поглощенного кислорода
при термоокислении полипиромеллитимида ***

Предварительное прогревание в вакууме	Потеря веса, %	Основные продукты деструкции, г-моль/осново-моль							Израсходованный на окисление полимера O ₂ , г-моль/осново-моль			
		окись углерода		двуокись углерода		вода		H ₂	общее количество	содержание в летучих продуктах	содержание в полимерном остатке	
		CO *	CO	CO ₂ *	COO *	CO ₂	H ₂ O *	H ₂ O				
Не прогрет	3,6	0,014	0,096	0,152	0,037	0,062	0,232	0,348	0,0002	0,315	0,29	0,025
300°, 2 часа	1,9	0,012	0,09	0,115	0,036	0,027	0,142	0,158	0,00028	0,25	0,209	0,04

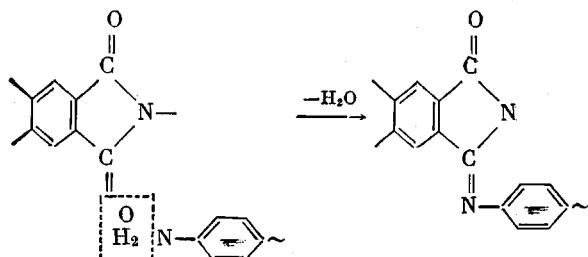
* Условия те же, что и в табл. 1.

ев. Однако даже после прогревания в вакууме количество ее остается высоким. В работе [15] убедительно показана возможность межмолекулярного отщепления воды по реакции



Образование гидроксильных групп происходит в результате гомолитического или гидролитического разрыва связи Ar—O—Ar в диаминной компоненте.

Еще один путь образования воды из полимера — реакция



Учитывая высокий молекулярный вес полипиромеллитимида и незначительное количество концевых аминных групп, можно считать, что вероятность такой реакции, даже если она и протекает [16], невелика по сравнению с остальными.

Таким образом, приведенные в работе данные показывают, что наряду с собственно окислением в полипиромеллитимиде происходит и термический распад. Существенную роль в процессах деструкции играют гидролитические реакции.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
21 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Scala, W. M. Hickam, J. Appl. Polymer Sci., 9, 245, 1965.
2. Н. Г. Аниенкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, М. Л. Добровохотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., Б13, 201, 1971.
3. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.
4. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Polymer Sci., B7, 793, 1969.
5. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Macromolec. Sci., A4, 441; 463, 1970.
6. T. Matsura, I. Saito, J. Chem. Soc., D, 1967, 693; H. H. Wasserman, K. Stiller, M. B. Floyd, Tetrahedron Letters, 1968, 3277; D. W. Kurts, H. Shechter, J. Chem. Soc., D, 1966, 689.

7. Б. Р. Биясон, Я. Ф. Фрейманис, Высокомолек. соед., А12, 69, 1970.
8. А. Г. Болдырев, Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Докл. АН СССР, 163, 1143, 1965.
9. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 294, 1971.
10. S. L. Fitton, R. N. Haward, Brit. Polymer J., 2, 217, 1970.
11. M. L. Kaplan, R. G. Kellie, Polymer Preprints, 11, 731, 1970.
12. И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, О. А. Мочалова, И. А. Юркова, М. С. Акутина, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А13, 8, 1971.
13. G. F. L. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3511, 1970.
14. F. P. Gay, C. E. Verr, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1935, 1968.
15. R. A. Dine-Hart, D. B. V. Parker, W. W. Wright, Brit. Polymer J., 3, 222, 1971.
16. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., А12, 873, 1970.