

УДК 541.64 : 536.4

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ

*М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов*

В настоящее время внимание исследователей привлекают полиаримиды (ПАИ), исследование которых ведется как по изысканию новых путей синтеза, так и по изучению термической и термоокислительной стабильности этих очень перспективных для технического использования полимеров. Сравнение термостабильности различных ПАИ и определение их температурных характеристик позволяет устанавливать влияние химического строения ПАИ на их свойства, усовершенствовать методы синтеза ПАИ.

За последние годы синтезировано много ПАИ, содержащих различные ароматические группы и гетероатомы в диаминной и диангидридной компонентах [1, 2]. Особенно широкое распространение получили ПАИ на основе пиромеллитовой кислоты — полипиромеллитимиды (ППИ). Изучение термостабильности ППИ как в динамическом, так и в статическом режиме нагревания дает важную первичную информацию, позволяющую оценивать влияние природы различных групп на термическую устойчивость ППИ, что в свою очередь дает возможность создавать наиболее устойчивые макроцепи. Цель настоящей работы — рассмотрение влияния химического строения диаминной компоненты ППИ на их термостабильность.

### Экспериментальная часть

Исследование термостабильности различных ППИ проводили на пленках ППИ, полученных при термической циклизации соответствующих полиамидокислот, синтезированных на основе различных ароматических диаминов и диангидрида пиромеллитовой кислоты [3—6]. Термогравиметрический анализ ППИ в динамических условиях осуществляли на дериватографе ОД-102 со скоростью нагрева образца 4,5 град/мин в токе воздуха (200 мл/час)\*. Анализ образцов ППИ на основе диаминодифенилового эфира выполняли также в изотермическом режиме в вакууме  $\sim 10^{-4}$  мм на установке УВДТ-20-М при 500 и 600°. Для расчетов энергии активации процессов деструкции использовали метод Горовица — Метцгера [7].

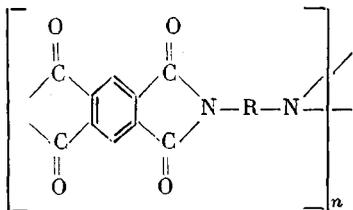
### Результаты и их обсуждение

Одним из основных критериев термостабильности полимеров (при динамическом нагревании) является температура начала деструкции  $T_0$ , до которой полимер сохраняет свою основную химическую структуру. Эта точка, как правило, связана с моментом начала потери в весе, однако в случае ППИ возможны небольшие весовые потери ( $5 \pm 2\%$ ), вызванные удалением при нагревании сорбированной воды, остатков растворителя и др. После удаления легко летучих продуктов вес полимера стабилизируется до  $T_0$ , когда наступает деструкция полимерной цепи с ускоренной потерей в весе.

Из сравнения температур начала деструкции исследованных нами ППИ с ППИ, содержащими только фениленовые звенья в диаминной ком-

\* Работа на дериватографе проведена Г. Н. Федоровой.

Температурные характеристики пролипиромеллитимидов



Образец, №	R	T <sub>0</sub> , °C	T <sub>10</sub> , °C	T <sub>макс</sub> , °C	T <sub>100</sub> , °C	E <sup>***</sup> , ккал/моль
1 *	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	450	—	635	700	—
2 *	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	410	—	625	720	—
3	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	400	510	590	680	42,5
4	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	380	500	560	660	40,5
5	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	380	505	570	690	51,6
6	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O- <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	360	490	600	660	59,7
7	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(=O)- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	330	505	600	670	57,1
8	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -P(=O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	270	360	440	550	29,5
9 **	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	400	510	600	—	—
10	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	300	510	585	630	30,5
11	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N=N- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	340	480	580	690	37,7
12	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	360	470	600	740	35,0
13	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	325	485	600	740	33,5
14	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> - <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	395	460	600	730	37,1
15		300	360	570	640	34,5 9,0
16		280	400	580	610	30,2 10,3
17		300	410	570	610	36,6 8,7
18		270	430	565	620	40,2 12,7
19		250	430	570	660	36,2 8,8
20		280	340	570	640	28,5 9,7 3,3

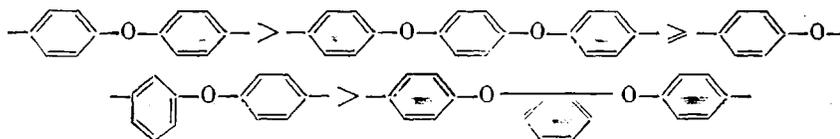
\* [1].

\*\* [4].

\*\*\* Для образцов 15—20 указаны значения E для различных этапов деструкции.

поненте, видно, что последние обладают наилучшей термостабильностью. Однако эти ППИ обладают жесткой структурой, что приводит к повышенной хрупкости изделий из них. Введение в диаминную компоненту гибких «шарнирных» атомов или групп значительно изменяет механические свойства ППИ. При этом химическая природа этих атомов или групп оказывает заметное влияние на термостабильность ППИ. Данные таблицы показывают, что наибольшее значение  $T_0$  имеют ППИ с диаминной компонентой, содержащей ароматические кольца (образцы 1 и 2), при введении между фениленовыми кольцами атомов кислорода (образцы 3–6) величина  $T_0$  несколько понижается. Такая же закономерность имеет место при введении между фениленовыми кольцами атомов серы (образцы 9, 10). Усложнение диаминной компоненты введением полярных групп, больших объемных групп и гетероциклических звеньев различного состава вызывает дальнейшее понижение  $T_0$  (образцы 7, 8, 11–20):

В каждом из указанных рядов ППИ температура начала термодеструкции зависит от химического строения диаминной компоненты. Так, в случае фениленовых заместителей ППИ на основе *n*-фенилендиамина обладает наибольшей степенью конденсированности циклических группировок и имеет наивысшую в ряду  $T_0$ . Введение второй фениленовой группы понижает  $T_0$  на 40°. ППИ, содержащие фениленоксидные группы, имеют довольно высокие значения  $T_0$ , которые также зависят от числа фениленовых колец и их пространственного расположения в диаминной компоненте. Термостабильность фениленоксидных ППИ понижается как с введением дополнительных фениленоксидных групп, так и при переходе от *пара*-замещенных изомеров к *мета*- и *орто*- в следующем ряду заместителей R в порядке убывания величины  $T_0$ :



Хорошо заметно влияние природы заместителей и их симметричности в молекуле диамина на величину  $T_0$  на примере ППИ из производных дифенилметана. Так, наибольшей термостабильностью в этом ряду обладает ППИ с двумя фенильными заместителями при четвертичном углеродном атоме в диаминной компоненте (образец 14). При замене обоих фенильных заместителей на метильные группы термостабильность понижается до 360° и еще на 30–35° падает термостабильность ППИ с одним фенильным и одним метильным заместителем (образец 13) или заменой указанных заместителей на карбонильный кислород (образец 7). Такое понижение термостабильности образцов 13 и 7 по сравнению с 12, очевидно, связано с нарушением симметричности структуры ППИ и связанной с ней регулярностью упаковки полимерной молекулы. Понижение значения  $T_0$  до 270° при замене в ППИ четвертичного углеродного атома на фосфор (фенилфосфиноксидная группа в образце 8) — наглядный пример влияния строения диаминной компоненты на термостабильность ППИ.

Введение в диаминную компоненту ППИ объемных дибензимидазольных звеньев различного химического строения приводит к значительному понижению температуры начала деструкции по сравнению с рассмотренными выше ППИ. На примере этих ППИ хорошо прослеживается влияние степени конденсированности циклических группировок на термостабильность полимера. Если отдельно ароматические полиимиды (образцы 1 и 2) и полибензимидазолы показывают высокие значения  $T_0$ , то введение этих стабильных звеньев в одну макромолекулу ППИ разрушает структуру полимера, понижая степень их конденсированности и приводит к заметной потере термостабильности. Это видно в ряду ППИ с дибензимидазольными заместителями в диаминной компоненте, в котором наблюдается

закономерное понижение величины  $T_0$  с возрастанием количества «шарнирных» звеньев, разделяющих имидные циклы:  $15, 17 > 16, 20 > 18 > 19$ . Причем основное влияние на  $T_0$  оказывает природа связей, соединяющих между собой бензимидазольные кольца.

Температура 10%-ной потери в весе  $T_{10}$  характеризует момент термодеструкции ППИ, когда в основном закончились процессы потери в весе, связанные с удалением легколетучих продуктов. В ряде случаев эта точка относится к начальной стадии деструкции основной цепи ППИ, и чем

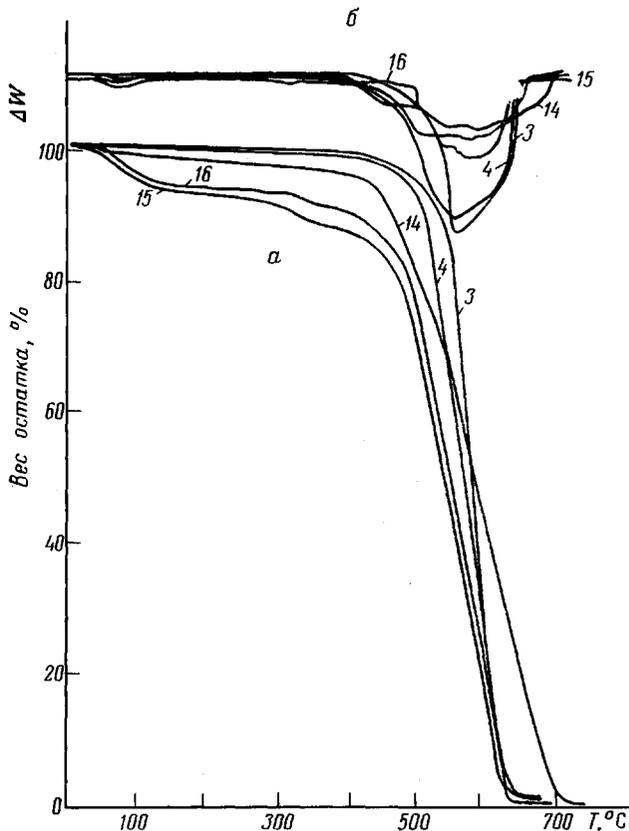
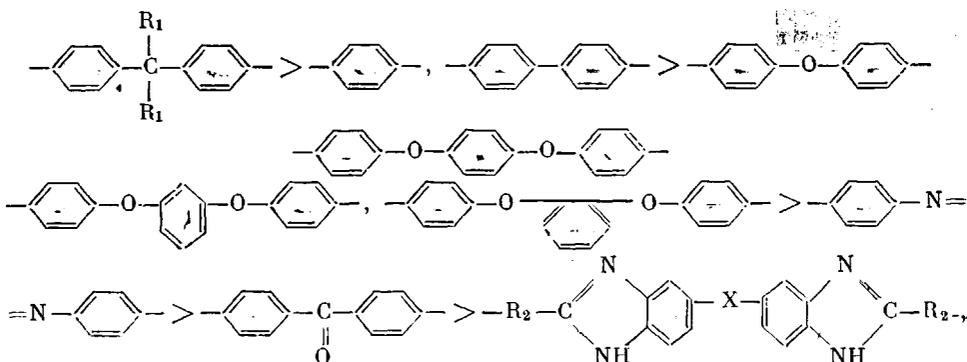


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) ППИ при нагревании со скоростью 4,5 град / мин в токе воздуха (200 мл / час). Номера кривых соответствуют нумерации образцов в таблице

выше значение  $T_{10}$ , тем более термостабилен полимер. Из рассмотрения полученных данных наблюдается хорошая корреляция по рядам ППИ с величинами  $T_{10}$ . Это видно, прежде всего для ППИ, содержащих в диаминной компоненте чередующиеся фениленовые кольца и атомы кислорода или серы, имеющие значения  $T_{10}$  порядка 490–510°. Высокие значения  $T_{10}$  имеют ППИ, содержащие звенья азобензола и бензофенона (образцы 11 и 7). Особое место занимают ППИ с объемными группами (образцы 12–14), у которых  $T_{10}$  имеет значения 460–485°. Величины  $T_{10}$  для ППИ с дибензимидазольными структурами в цепи колеблются в пределах 340–430°.

Как видно из полученных результатов, величины температур максимальной скорости деструкции  $T_{\max}$  для исследованных ППИ, за исключением образца 8, колеблются в узком интервале температур  $580 \pm 20^\circ$ . Точное совпадение величин  $T_{\max}$ , очевидно, обусловлено тем, что эта температура характеризует распад имидной структуры цепи полимера, причем как правило, при достижении  $T_{\max}$  потеря в весе ППИ составляет 55–65%.

Обычно у ППИ конечная стадия деструкции проходит несколько замедленно, причем это замедление и соответственно температура 100%-ной потери веса  $T_{100}$  зависят от строения диаминной компоненты ППИ. За исключением ППИ с производными дифенилметана, ряд термостабильности по величине  $T_{100}$  соответствует ряду термостабильности по температуре начала деструкции



где  $R_1 - \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R_2 - n\text{-C}_6\text{H}_5, n\text{-CH}_2\text{-}n\text{-OC}_6\text{H}_4, o\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $X - \text{нет}, -\text{O}-, n\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}-$ .

Завершение пиролиза ППИ с производными дифенилметана при 740–730°, очевидно, происходит за счет образования наибольшего количества

конденсированных систем, замедляющих конечную стадию деструкции. Вероятно, по этой же причине ППИ с дибензимидазольными структурами имеют достаточно высокую  $T_{100}$  в интервале 640–660°. Приведенные на рис. 1 кривые ТГА и ДТГ показывают различие хода термодеструкции для образцов ППИ. Интересно отметить, что деструкция высокотермостойких образцов ППИ характеризуется первым порядком реакции почти в течение всего процесса деструкции. Термодеструкция ППИ со сложными и объемными заместителями

в диаминной компоненте проходит в несколько стадий. В области сравнительно низких температур потеря в весе может проходить за счет удаления сорбционной воды, остатков растворителя. При повышении температуры происходит выделение воды за счет незавершенности циклизации, обусловленной стерическими эффектами объемных имидазольных структур. Из сравнения величин энергии активации  $E$  видно, что наиболее высокие значения характерны для ряда ППИ, содержащих различные фениленоксидные группы в диаминной компоненте. Высокую термостабильность ППИ с фениленоксидными группами подтверждают данные изотермического анализа, полученные при прогревании ППИ на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (рис. 2). При нагревании в вакууме пленки при 500° в течение 2 час. последняя теряет в весе около 3%. Повышение температуры опыта до 600° вызывает потерю около 40 вес. % в течение 1 часа, после чего кривая выходит на плато.

### Выводы

1. Исследована термостабильность полипиромеллитимидов (ППИ) содержащих в диаминной компоненте фениленоксидные, дифенилметановые, дибензимидазольные, фениленсульфидные, азо- и фосфорсодержащие группы.

2. Найдено, что фениленовые и фениленоксидные группы в диаминной компоненте обеспечивают высокую термостабильность ППИ.

3. Проведена корреляция между температурными характеристиками ППИ и их химической структурой и показана закономерная связь последней с температурой начала деструкции.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
3. Н. А. Адлова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Высокомолек. соед., **Б10**, 354, 1968.
4. Н. А. Адлова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, Высокомолек. соед., **Б13**, 235, 1971.
5. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **А14**, 2034, 1972.
6. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князева, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Кулева, Г. А. Толпарова, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, **38**, 2728, 1965.
7. H. H. Growitz, G. Metzger, *Analyt. Chem.*, **35**, 1464, 1963.