

УДК 541.64:547.582

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ ИМИДОВ И АМИДОКИСЛОТ
В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ**

*B. V. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов,
Л. М. Мочалова*

Исследованы летучие продукты пиролиза полииамида и полиамидокислоты на основе бензидина и пиromеллитового диангидрида, соединений, моделирующих их звенья: N,N'-дифенилпиromеллитимида и дианилида пиromеллитовой кислоты, а также N-фенилфталимида, фталомоноанилида, N-фенилнафталимида, N,N'-дифенилдимида 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты, дианилида терефталевой кислоты и дифенилтерефталата в интервале температур 200–650°. Показано качественное соответствие протекания процесса термического распада полимеров и соединений, моделирующих их звенья. Установлено, что для амидокислот основная реакция до температуры 400° – реакция циклизации; источником окиси углерода при ~500° являются имидные циклы.

Как известно, ароматические полиииды характеризуются весьма высокой термостойкостью, и в этом отношении они практически превосходят все типы промышленных полимеров. Поэтому термостойкость полииидов стала объектом пристального внимания многих исследователей и ее изучению посвящено много работ [1–5].

Однако систематических исследований в этой области, связанных с изучением полимеров и целого ряда соединений, моделирующих не только имидные структуры, но также и дефекты структуры макромолекул полииидов, проведено не было.

В связи с этим в данной работе сделана попытка сравнить пиролиз полимеров и модельных соединений в одинаковых условиях эксперимента для выяснения влияния химического строения на их термостойкость.

Объектами данного исследования являлись полииид и полиамидокислота на основе пиromеллитового диангидрида и бензидина, а также следующие соединения, моделирующие их элементарные звенья: N,N'-дифенилпиromеллитимида и дианилид пиromеллитовой кислоты, фталомоноанилид и N-фенилфталимида. Для сравнительной оценки термической устойчивости имидов с пяти- и шестичленными имидными циклами были исследованы также N-фенилнафталимида и N,N'-дифенилдимида 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Для выполнения настоящего исследования применяли метод пиролитической газовой хроматографии [6]. Использовали навески образцов по 15 мг; продолжительность выдерживания образца в зоне нагревания в атмосфере аргона (с учетом времени нагревания до нужной температуры) во всех случаях составляла 8 мин.

Динамический термогравиметрический анализ полимеров в атмосфере гелия проводили на электронных термовесах типа Б-60 фирмы «ДАМ» (Франция).

Объекты исследования. Полиамидокислоту на основе пиromеллитового диангидрида (ПДА) и бензидина синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации в DMAA [7]. Образовавшийся полимер осаждали ацетоном, отмывали последним от DMAA и сушили 8 час. в вакууме 10^{-5} – 10^{-4} тор при комнатной температуре.

Полидифенилпиромеллитимид получали термической циклодегидратацией полиамидокислоты в вакууме 10^{-4} – 10^{-3} тор при ступенчатом подъеме температуры до 300° и выдержке при последней в течение 1 часа.

Найдено, %: С 71,90; Н 2,68; N 7,56. $C_{22}H_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: С 72,13; Н 2,75; N 7,64.

Дианилид пиромеллитовой кислоты синтезировали в ДМФА при комнатной температуре добавлением к раствору 2 молей анилина в ДМФА 1 моля ПДА. Реакционный раствор выливали в холодный ацетон, выпавший осадок отфильтровывали, отмывали ацетоном от ДМФА, затем сушили 8 час. в вакууме 10^{-5} – 10^{-4} тор при комнатной температуре.

N,N' -Дифенилпиромеллитимид получали нагреванием в ДМФА при 130° в течение 2 час. 2 молей анилина и 1 моля ПДА. Выпавший светло-желтый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили 6 час. в вакууме $\sim 10^{-4}$ тор при 160° ; т. пл. 460–461°.

Найдено, %: С 71,95; 72,00; Н 3,54; 3,73; N 7,74; 7,62. $C_{22}H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: С 71,73; Н 3,27; N 7,51.

Фталомоноанилид и N -фенилфталимид получали по методике [8]. Оба соединения сушили 6 час. в вакууме $\sim 10^{-4}$ тор: первое при комнатной температуре, второе при 60° . Т. пл. соответственно 183–184 и 205–206°, что соответствует лит. данным [8].

N -Фенилфталимид синтезировали известным способом [9], дважды перекристаллизовывали из этанола и 6 час. сушили в вакууме $\sim 10^{-4}$ тор при 60° ; т. пл. 202° (лит. данные 202° [9]).

N,N' -Дифенилдиимида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты получали нагреванием в ДМФА при 150° в течение 2 час. 2 молей анилина и 1 моля дигидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Выпавший желтый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили 6 час. при 160° в вакууме $\sim 10^{-4}$ тор; т. пл. 473–474°, что соответствует лит. данным [10].

Найдено, %: С 74,47; 74,76; Н 3,55; 3,60; N 6,67; 6,70. $C_{26}H_{14}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74,62; Н 3,37; N 6,70.

Дианилид терефталевой кислоты получали известным способом; т. пл. 334–336° [11].

Дифенилтерефталат – промышленный продукт – дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме $\sim 10^{-4}$ тор при 100° в течение 6 час.; т. пл. 193–194°, что соответствует лит. данным [12].

Исследование ИК-спектров подтверждает строение синтезированных полимеров и модельных соединений: при переходе от амидокислот к имидам исчезают полосы поглощения, характерные для амидных связей (1660 – 1640 , 1540 , 1505 , 1305 , 1280 [13, 14], 1660 , 1520 и 1110 см^{-1} [15]) и карбоксильных групп (1720 , 1605 [13], 1310 см^{-1} [15]), и появляются полосы поглощения в области 1780 , 1720 – 1710 , 1380 , 730 – 725 см^{-1} , характерные для имидных циклов [15, 16].

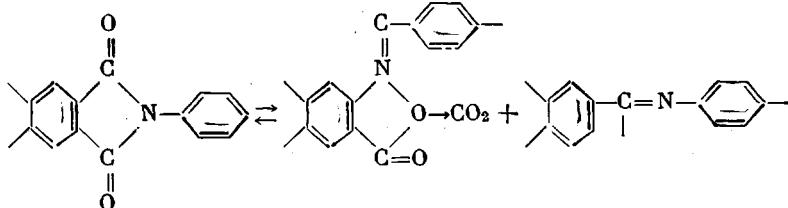
Результаты и их обсуждение

Результаты ТГА исследованных образцов полимеров показали, что у полиамидокислоты наблюдаются интенсивные потери веса в области 100 – 200° , в то время как у полииамида – при 500 – 550° .

Как показало исследование летучих продуктов пиролиза полиамидокислоты (рис. 1), в области 200 – 400° происходит отщепление воды и двуокиси углерода. Однако выделение CO_2 незначительно по сравнению с выделением воды, что, по-видимому, указывает на преимущественное протекание процесса циклизации.

У полииамида CO_2 начинает выделяться при 350° (рис. 1). Такое раннее выделение CO_2 можно объяснить декарбоксилированием некоторого количества карбоксильных групп в незациклизовавшихся полиамидокислотных звеньях полииамида.

При температурах выше 400° , по-видимому, происходит реакция [3, 4, 17]



Сравнение характера выделения CO_2 при пиролизе полиамидокислоты и полипиромеллитимида (рис. 1) с выделением CO_2 у полиамидааминоокислоты и пирронов [18] указывает, очевидно (такое предположение высказано и ранее [4]), на различные механизмы ее образования у тех и других. Если для полиамидааминоокислоты и пирронов выделение CO_2 носит экстремальный характер [4, 18], то у полиамидокислоты и полиимида количество CO_2 с ростом температуры постоянно возрастает (рис. 1, кривая 2). Уменьшение интенсивности выделения CO_2 для пирронов можно объяснить главным образом наличием предельного количества незациклизованных дефектных звеньев. В полиимидах же выделение CO_2 , очевидно, обусловлено как декарбоксилированием групп COOH , так и разложением изоимидных структур.

Выделение CO (рис. 1) как у полиамидокислоты, так и у полиимида наблюдается при $\sim 500^\circ$; в этой же области начинает интенсивно выделяться водород; для всех исследованных образцов появляются метан, этан и этилен, являющиеся продуктами распада бензольных ядер.

Совпадение температур образования CO и его количеств у обоих исследованных полимеров, вероятно, указывает на то, что сначала происходит циклизация амидокислотных фрагментов до имидных, которые затем термически распадаются, давая окись углерода.

Сравнение кривых выделения летучих продуктов деструкции дианилида пиromеллитовой кислоты и N,N' -дифенилпиромеллитимида с полимерами, элементарные звенья которых они моделируют (рис. 1 и 2), указывает на значительную аналогию термического распада модельных соединений и соответствующих им полимеров.

Однако фталомоноанилид и N -фенилфталимид (рис. 2, б)

ведут себя несколько иначе по сравнению с дианилидом пиromеллитовой кислоты и N,N' -дифенилциромеллитимиидом. Так, выделение CO у них начинается при $\sim 600^\circ$, в то время как у дианилида и N,N' -дифенилдиимида пиромеллитовой кислоты — при $\sim 500^\circ$, хотя начало выделения водорода и CO_2 у них практически совпадает.

Нам представлялось также интересным сравнить поведение при повышенных температурах имидов с пяти- и шестичленными гетероциклами. С этой целью мы провели пиролиз N,N' -дифенилдиимида 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты. Как видно из сопоставления рис. 2, а и 3, а, начало разложения диимидов совпадает ($\sim 400^\circ$) и интенсивности образования летучих продуктов при их пиролизе мало отличаются. Имеется различие лишь в количестве воды (для N,N' -дифенилпиромеллитимида — следы; на рис. 2, а не указаны). Вода, вероятно, может выделяться в резуль-

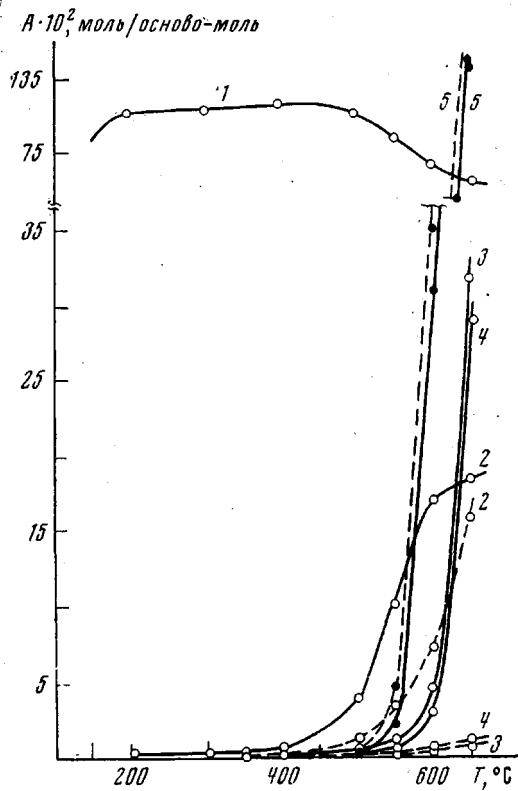


Рис. 1. Выделение газообразных продуктов пиролиза полиамидокислоты (сплошные линии) и полипиромеллитимида (пунктир)
Здесь и на рис. 2, 3: 1 — вода; 2 — CO_2 ; 3 — H_2 ;
4 — метан; 5 — CO

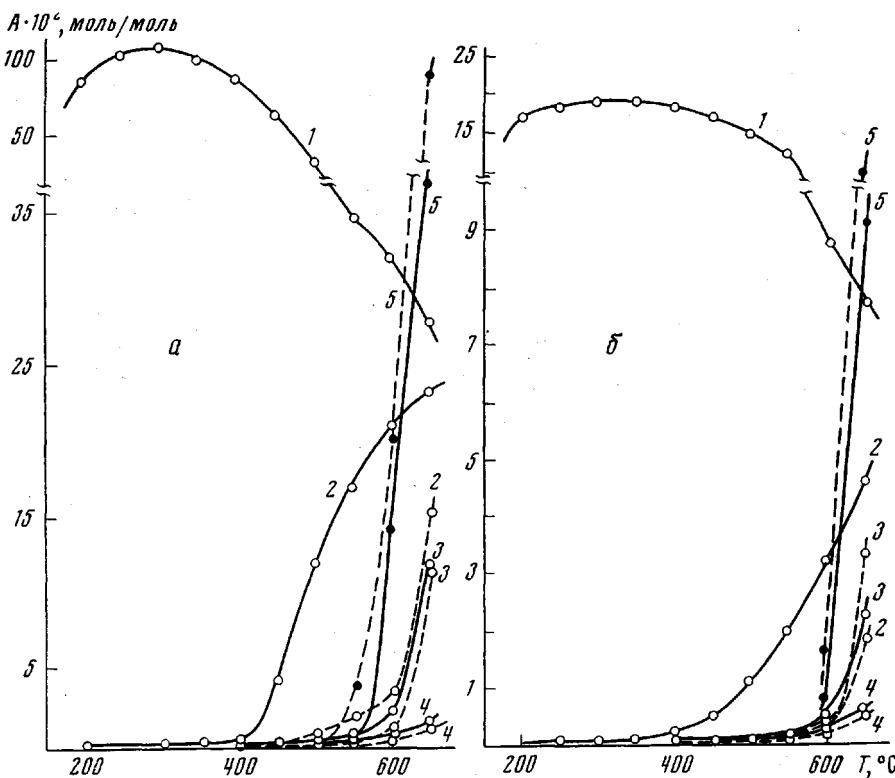


Рис. 2. Выделение продуктов пиролиза:

a — N, N'-дифенилпиромеллитимид и дианилид пиромеллитовой кислоты; *б* — N-фенилфталимид и фталомоноанилид (имида — пунктир; амидокислоты — сплошные линии)

тате межмолекулярных реакций карбонильных групп имидных циклов с достаточно подвижными при температурах выше 400° атомами водорода в ароматических ядрах.

Результаты пиролиза N-фенилнафталимида (рис. 3, б) качественно не отличаются от данных для N-фенилфталимида. И в этом случае количество выделяющейся воды для имида с шестичленным циклом выше. По-видимому, этот факт связан с более высокой реакционной способностью атомов водорода нафталинового ядра по сравнению с бензольным в реакциях с карбонильными группами.

Более позднее выделение CO при пиролизе N-фенилфталимида и N-фенилнафталимида (рис. 3, а, б) (~600°), по сравнению с бис-гетероциклическими соединениями — N,N'-дифенилпиромеллитимидом (рис. 2, а) и N,N'-дифенилдиимиидом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (рис. 3, а) (~500°), указывает на то, что первые два, очевидно, мало пригодны в качестве моделей для исследования термического поведения полимеров пиromеллитовой и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислот.

Сравнивая полученные экспериментальные данные, можно полагать, что для имидов и, видимо, полиимидов переход от пяти- к шестичленным гетероциклям не дает выигрыша в термической устойчивости.

Поскольку, согласно литературным данным, процесс циклизации полiamидокислот до полипиromеллитимидов носит предельный характер [19] (а следовательно, циклизация полiamидокислот происходит не полностью), то в качестве дефектных структур в полиимидах можно было бы ожидать присутствие карбоксиамидных фрагментов, претерпевающих при пиролизе декарбоксилирование с образованием амидных звеньев. Казалось интересным исследовать поведение амидных групп в аналогичных условиях испы-

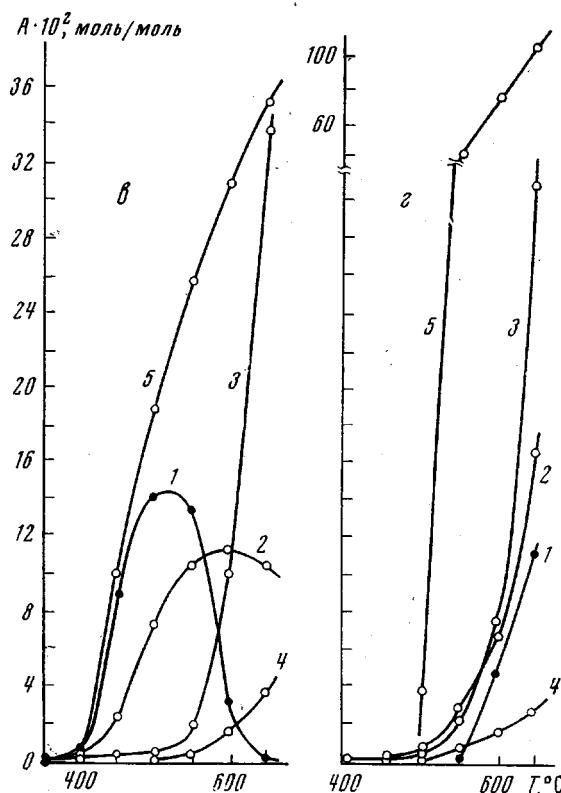
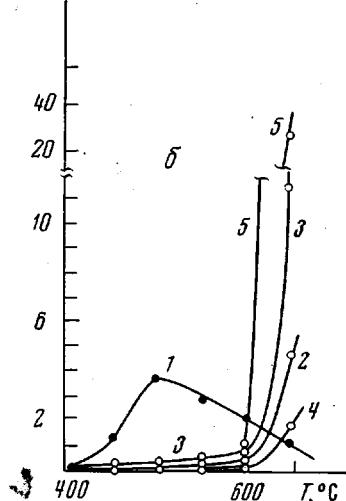
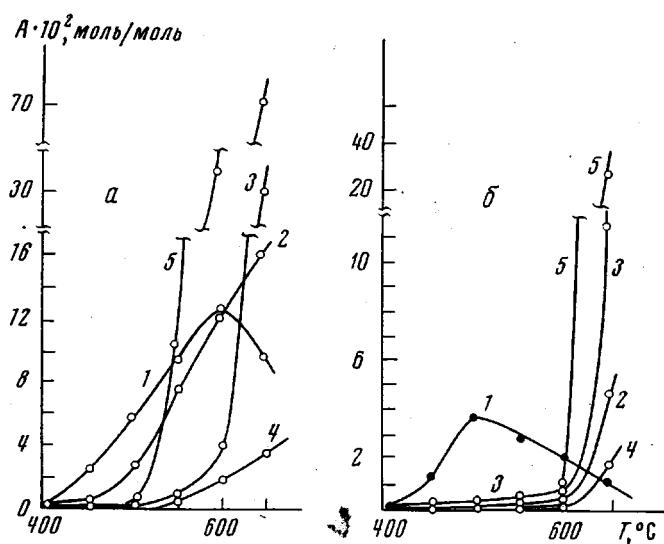
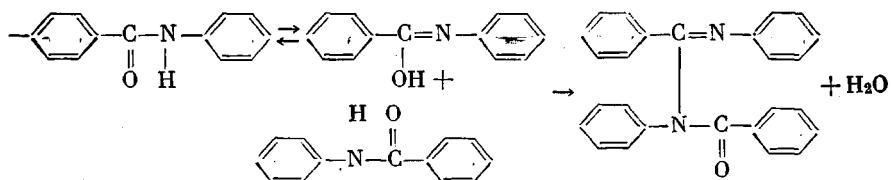


Рис. 3. Состав продуктов пиролиза N,N' -дифенилдиимида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (a), N -фенилнафталимида (б), дианилида терефталевой кислоты (в) и дифенилтерефталата (г)

тания. С этой целью мы исследовали поведение дианилида терефталевой кислоты (рис. 3, в). Из рис. 3, в видно, что интенсивное выделение CO наблюдается уже при температуре $\sim 400^\circ$. Однако при нагревании полиамиокислоты, полииамида, дианилида пиromеллитовой кислоты и N,N' -дифенилпиromеллитимида было установлено (рис. 1, 2), что CO выделяется лишь

при $\sim 500^\circ$. Последнее свидетельствует о том, что источником окиси углерода при $\sim 500^\circ$ являются имидные циклы.

Образование воды и CO_2 при пиролизе дианилида терефталевой кислоты сначала растет, а затем с увеличением температуры пиролиза падает, что, вероятно, связано со все возрастающим гомолитическим распадом амидных связей, сопровождающимся выделением окиси углерода. Образование CO_2 , очевидно, происходит за счет гидролиза амидных связей с последующим декарбоксилированием свободных карбоксильных групп. Можно полагать, что вода образуется по схеме



Замена амидной связи на сложноэфирную меняет картину распада (рис. 3, г): вода начинает выделяться лишь при $\sim 500^\circ$, что является одним из подтверждений образования воды при $\sim 400^\circ$ за счет межмолекулярных реакций между амидными группами.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 260, 325.
2. S. D. Bruck, J. Polymer Sci., C17, 164, 1967.
3. T. H. Johnston, C. A. Gaulin, J. Macromolec. Sci., A3, 1161, 1969.
4. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 2309, 1971.
5. D. P. Bishop, D. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 14, 345, 1970.
6. Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, К. К. Мозгова, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.
7. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
8. T. Kurosaki, R. P. Jong, J. Polymer Sci., C23, 57, 1968.
9. G. F. Jaubert, Ber., 28, 362, 1895.
10. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Polymer Sci., B7, 793, 1969.
11. R. W. Rosemund, F. Zetzsche, Ber., 54, 2892, 1921.
12. J. Scherer, Ber., 7, 707, 1874.
13. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
14. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 182, 1327, 1968.
15. Л. А. Лайце, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A12, 1834, 1970.
16. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблум, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422, 1968.
17. F. P. Gay, C. E. Berr, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1935, 1968.
18. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Р. Д. Федорова, Докл. АН СССР, 200, 1361, 1971.
19. J. H. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.