

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 541.64:536.4

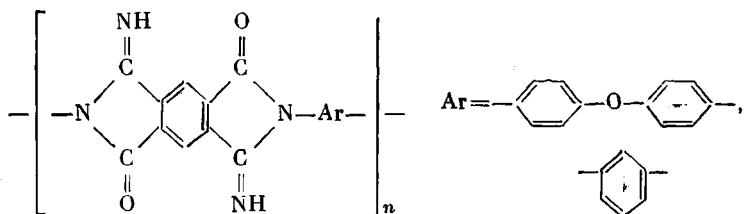
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ В ВАКУУМЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИНОИМИДОВ

*P. M. Кромайтэ, С. В. Лавров, Л. А. Оксентьевич,
И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников*

Оценена относительная термическая устойчивость иминоимидного цикла по сравнению с имидным и особенности его термической деструкции на основании результатов исследования термического разложения в вакууме полипиромеллитиминоимидов на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и 1,3-фенилендиамина, а также модельных соединений.

Ароматические полииминоимиды, полученные изомеризационной поликлизацией полицианамидов, являются представителями нового класса гетероциклических полимеров, обладающих хорошими физико-механическими свойствами и высокой термостойкостью [1].

Для оценки относительной термической устойчивости иминоимидного цикла по сравнению с имидным в настоящей работе исследовано термическое разложение в вакууме полипиромеллитиминоимидов на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПИИО) и 1,3-фенилендиамина (ПИИМ)



Методика эксперимента описана в работе [2]. Кроме того, проведено разложение модельных соединений: 2-фенил-3-иминоизоиндолиона (модель I) и 2,2'-(4,4'-оксидифенил)-бис-(3-иминоизоиндолиона) (модель II) в вакуумированных ампулах при 390–440° с последующим масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов и ИК-спектроскопическим анализом твердых продуктов.

Полученные результаты показали, что разложение полииминоимидов начинается при несколько более низких температурах, чем разложение известного полипиромеллитимида на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПИО). Общая потеря веса после 2 час. прогревания в изотермических условиях для полииминоимидов в ~1,5–2,0 раза выше, чем для ПИО в области температур до 520–530° (рис. 1, а). При более высоких температурах различия между полимерами уменьшаются. При температурах выше 500° потеря веса и абсолютные количества выделяющихся газообразных продуктов (рис. 1, б) больше для ПИИО, чем для ПИИМ. Соотношение между весовыми количествами газообразных продуктов и продуктов, конденсирующихся при комнатной температуре, примерно одинаково для всех трех полимеров.

Газообразными продуктами разложения полииминоимидов являются CO, CO₂, HCN, NH₃, H₂ и следы CH₄ и C₆H₆. Мольный состав газообразных

продуктов для ПИИМ и ПИИО довольно близок. Как видно из рис. 2, *a*, при низких температурах ($\sim 440^\circ$) основным продуктом является аммиак. С повышением температуры содержание аммиака уменьшается в несколько раз, а содержание CO возрастает. Следует отметить, что количество HCN не превышает 10 мол. %.

Из рис. 2, *b* следует, что при 450 и 550° количества выделяющейся CO различаются более чем на порядок. Количества остальных продуктов изменяются с температурой в меньшей степени.

Аналогичные результаты (рис. 3) получены для разложения полимеров в динамических условиях при непрерывном подъеме температуры до 700° . При температурах выше 600° ускоряется выделение H_2 и HCN. В области

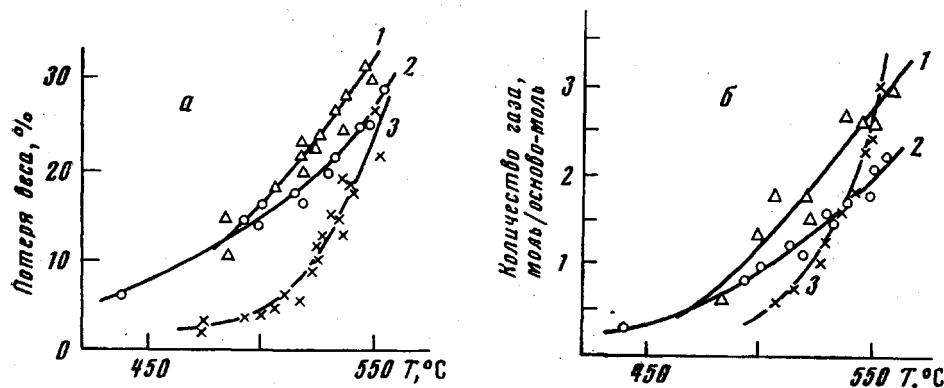


Рис. 1. Зависимость потери веса (*a*) и общего количества газообразных продуктов (*б*) после 2 час. разложения в изотермических условиях от температуры для ПИИО (1); ПИИМ (2) и ПИ (3)

высоких температур особенно заметно различие между ПИИМ и ПИИО в количествах образующихся продуктов. Как видно из табл. 1, для ПИИО величины энергий активации E образования всех продуктов выше, чем для ПИИМ. Для ПИО характерны еще более высокие величины энергии активации образования CO и CO_2 .

Разложение низкомолекулярных соединений, моделирующих полиминоимиды, происходит при более низких температурах, чем разложение полимеров. В этом они отличаются от ПИО, у которого температуры разложения модели и полимера сравнимы [3]. Прогрев в течение 1 часа при 420 – 440° приводит к заметному разложению модельного соединения I с образованием интенсивно окрашенного смелообразного остатка. Состав газообразных продуктов приведен в табл. 2.

При более низких температурах ($<400^\circ$) основными газообразными продуктами разложения модели I являются CO и бензол. При более высоких температурах появляется CO_2 (образец 2), а в присутствии следов влаги образуется аммиак (образцы 3 и 4). Характерно низкое содержание HCN (~ 1 мол. %) в продуктах разложения обоих модельных соединений. В случае модели II бензол образуется в незначительных количествах, как и при разложении полимера.

Основным отличием иминоимидного гетероцикла от имидного является наличие легко гидролизуемой (особенно в присутствии кислот) иминогруппы. Поэтому остатки влаги, содержащиеся в исходной полимерной пленке,

Таблица 1

Эффективные энергии активации образования газообразных продуктов термического разложения в вакууме полиминоимидов

Полимер	E , ккал/моль				
	CO	CO_2	HCN	NH_3	H_2
ПИИМ	40	21	21	10	40
ПИИО	45	28	37	20	45

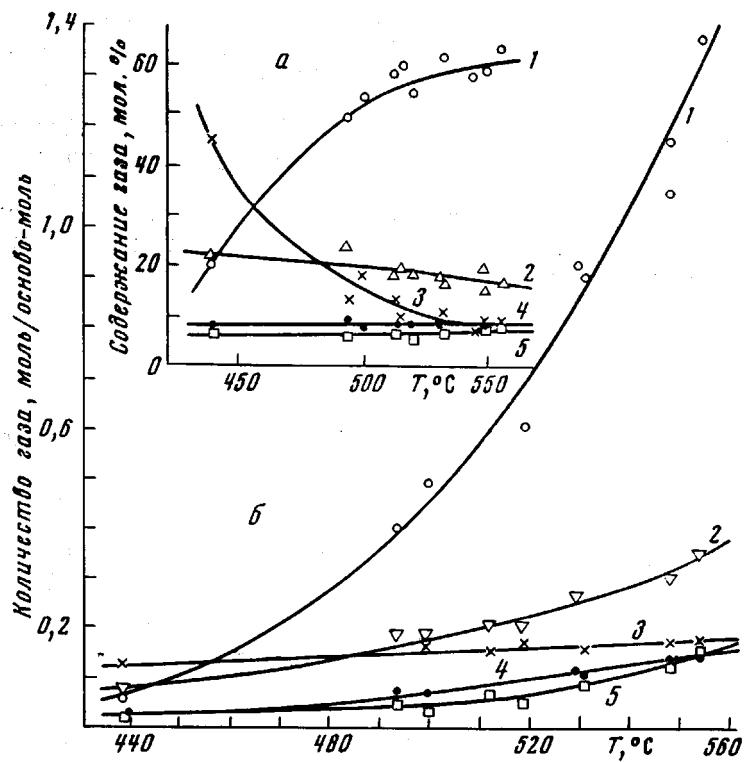


Рис. 2. Зависимость мольного состава (а) и количества (б) газообразных продуктов разложения ПИИМ, выделяющихся после 2 час. разложения, от температуры: 1 – CO ; 2 – CO_2 ; 3 – NH_3 ; 4 – HCN; 5 – H_2

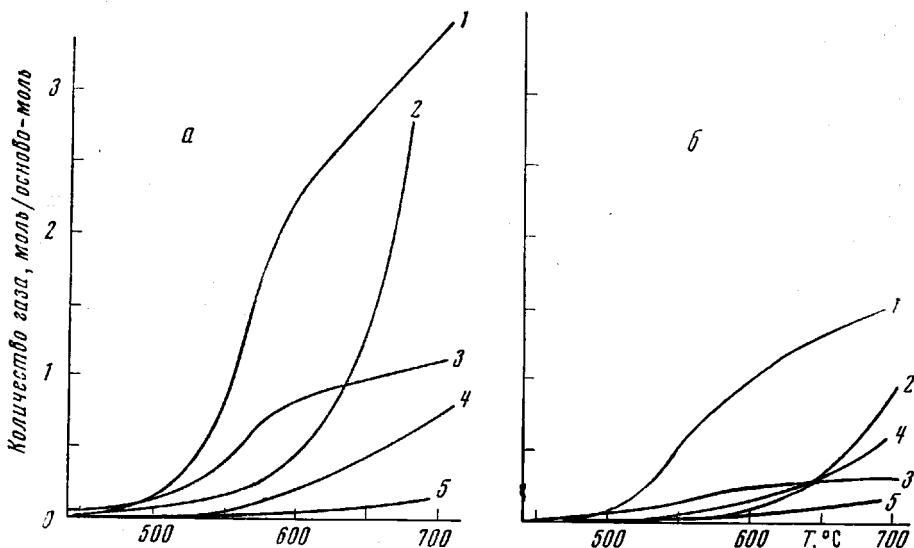
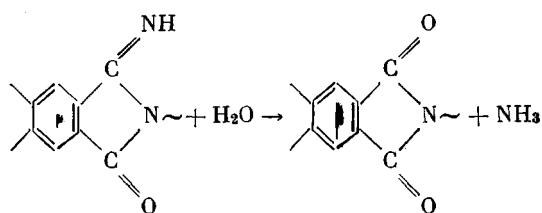


Рис. 3. Кинетика образования газообразных продуктов разложения ПИИО (а) и ПИИМ (б) в динамических условиях (скорость подъема температуры 2 град/мин): 1 – CO ; 2 – H_2 ; 3 – CO_2 ; 4 – HCN и 5 – NH_3

должны прежде всего расходоваться на гидролиз иминогруппы, приводящий к выделению амиака и превращению иминоимидного цикла в имидный



Это подтверждается преобладанием амиака в продуктах разложения полииаминоимидов при сравнительно низких температурах (рис. 2, а) и низкими величинами энергии активации образования амиака (табл. 1). Для образования максимального наблюдавшегося количества амиака (рис. 2, б) необходимо, чтобы содержание воды в полимерной пленке со-

Таблица 2
Состав газообразных продуктов разложения модели I

Образец, №	T, °C	Время, мин.	Продукты разложения, мол. %					
			CO	CO ₂	HСN	C ₆ H ₆	H ₂	NH ₃
1	390	60	35,0	—	0,7	57,8	6,5	—
2	424	60	33,4	10,8	0,9	54,9	—	—
3	430	50	38,6	20,6	0,6	28,4	—	15,2
4	440	80	34,1	18,9	1,3	27,8	3,8	14,2

ставляло более 1 вес. %. Таким образом, этот процесс, конкурирующий с гидролизом амидных связей в «незациклизованных» звеньях цепи, не приводит к появлению в полимерной цепи менее термостабильных групп, чем в исходном полимере, или к разрыву цепи.

При гидролизе амидных связей, как и в случае полииimidов, выделяется CO₂ и происходит разрыв полимерной цепи. Однако содержание «незациклизованных» звеньев в полииаминоимидах, судя по ИК-спектрам, невелико. Кроме того, они практически полностью исчезают в первые 15–20 мин. прогревания при 500–510°, что подтверждается исчезновением полосы поглощения в области 3270 см⁻¹. Поэтому нельзя объяснить образование CO₂ только гидролизом оставшихся амидных связей, так как для этого требуется присутствие в полимере около 20 % «незациклизованных» звеньев.

Интересно отметить, что абсолютные количества CO и CO₂, выделяющиеся при разложении полииimidов и полииаминоимидов, и соотношения между этими продуктами близки, хотя содержание карбонильных групп в исходных полимерах различается в два раза. Это может быть результатом образования этих продуктов по одинаковому механизму для обоих классов полимеров.

Присутствие иминогрупп приводит к некоторым особенностям термического разложения полииаминоимидов по сравнению с полииimidами. В случае полииimidов ИК-спектр полимерного остатка мало отличается от спектра исходного полимера. Сохраняются основные полосы поглощения, характерные для имидного цикла. Иминоимидный цикл в процессе термического разложения полимера претерпевает существенные изменения, особенно заметные при более высоких температурах. Наблюдаются уменьшение, а при больших глубинах превращения — почти полное исчезнове-

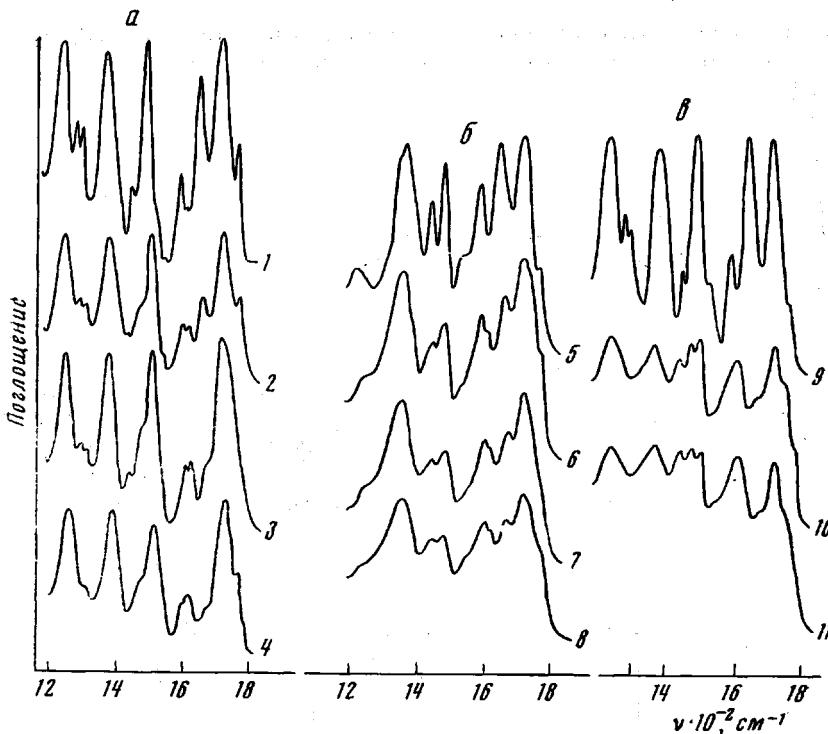


Рис. 4. ИК-спектры ПИО (а, е) и ПИМ (б) до прогревания (1, 5, 9) и прогретых в течение 15 (2, 6, 10); 30 (3, 7, 11) и 45 мин. (4, 8) при 510 (2–4; 6–8) и 540° (10, 11)

ние полосы поглощения при $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, характерной для группы $\text{>} \text{C}=\text{NH}$ (рис. 4). Заметное уменьшение интенсивности полосы поглощения иминогруппы по сравнению с полосой поглощения карбонильной группы цикла наблюдается и в ИК-спектре продуктов разложения модели II.

Одновременно появляется полоса поглощения при $1625\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой увеличивается с глубиной превращения. Наиболее вероятно отнести эту полосу к связи $\text{>} \text{C}=\text{N}-$. Поскольку сохраняется по-

лоса поглощения при 1380 см^{-1} , характерная для $\text{>} \text{N}-$ в пятичленном цикле (имидном, имидазольном), и полоса поглощения карбонильной группы, то можно предположить, что в полимерном остатке присутствуют пятичленные азотсодержащие циклы.

Гидролиз иминогруппы может привести к превращению $\sim 10\%$ циклов в имидные. С этим, по-видимому, связано сохранение, а иногда даже увеличение интенсивности полосы поглощения карбонильной группы. Кроме того, в спектре появляются основные полосы поглощения, характерные для имидазопирролонового цикла: $1620\text{--}1630$, $1460\text{--}1475$ и 1760 см^{-1} (карбонильная группа) [4].

Сопоставление ИК-спектров различных гетероциклических полимеров и моделирующих их соединений показало, что ИК-спектр пиролизованных полииминоимидов ближе всего к ИК-спектру имид-имидаэпирролонового сополимера, приведенному в работе [5].

Таким образом, можно предположить, что в процессе термического разложения полииминоимидов происходит превращение иминоимидного цикла в имидазопирролоновый цикл. Возможно, что этому способствуют радикальные процессы, в которых принимают участие фениленовые звенья полимерной цепи. Превращение иминоимидного цикла с большей

вероятностью должно происходить в ПИИО с более гибкими полимерными цепями и большим содержанием фениленовых звеньев, что подтверждается экспериментальными данными (ИК-спектрами и большим выходом водорода).

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

Поступила в редакцию
14 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1974.
2. Р. М. Кромайте, Н. Д. Малезина, Б. В. Котов, Л. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A14, 2148, 1972.
3. T. H. Johnston, C. A. Gaulin, J. Macromolec. Sci., A3, 1161, 1969.
4. R. A. Jewell, J. Macromolec. Sci., A3, 1147, 1969.
5. W. R. Dunnivant, J. Polymer Sci., B6, 49, 1968.