

УДК 541.64:536.495

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ
НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛОКСИДТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов

Исследована термостабильность ряда полииimidов на основе дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в динамическом режиме нагревания на воздухе. Показано, что диаминная компонента содержит фениленоксидные, дифенилметановые, дibenзимидазольные антраценовые, феноксатеиновые и диазогруппы. Наибольшая термостабильность отмечена у полииimidов с высокой степенью конденсированности циклов в цепи. Установлена корреляция между температурными характеристиками полииimidов и их химической структурой.

Расширение работ по синтезу полииimidов и исследования физико-химических характеристик полимеров этого класса приводят к появлению новых полииimidных материалов с ценными механическими свойствами. Полипиромеллитимины (ППМИ), являясь наиболее изученными соединениями из класса полииimidов (ПИ), отличаются повышенной термостойкостью, однако структурная жесткость ППМИ в ряде случаев служит серьезным препятствием для создания высокопрочных и достаточно гибких полимерных изделий. С целью ослабления структурной жесткости в молекулу ПИ стали вводить различные «шарнирные группы» как в диаминную, так и в диангидридную компоненты [1—4]. Эти работы привели к появлению ПИ с пониженной степенью конденсированности циклических звеньев, которые дали возможность получать прочные и гибкие пленки и волокна [5—8].

Как было показано ранее [9], изменение химической структуры диаминной компоненты в ряду ППМИ приводит к изменению термостабильности этих соединений. Термогравиметрический анализ ряда ППМИ дал возможность установить термостабильность этого ряда ПИ в зависимости от химической структуры диаминной компоненты.

Цель настоящей работы — определение влияния химической природы диаминной компоненты на термостабильность полимерных пленок ПИ, синтезированных на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминов различного строения [10—14] (таблица).

Исследование термостабильности рассмотренных ПИ проводили методом ТГА—ДТА способом, описанным в [9].

При сравнении термостабильности ПИ, синтезированных на основе дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и различных диаминов, из значений T_g , приведенных в таблице, видно, что различия в температуре начала термодеструкции T_d в зависимости от химического строения диаминной компоненты в некоторых случаях достигают 230° (образцы 15 и 21). Наибольшая термостабильность у ПИ, содержащих в диаминной компоненте значительное количество ароматических и гетероциклических звеньев, причем особое влияние на термостабильность в этих соединениях оказывает степень конденсированности циклов в молекуле [2] (образцы 6, 14,

Температурные характеристики полимидов, синтезированных на основе
диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты

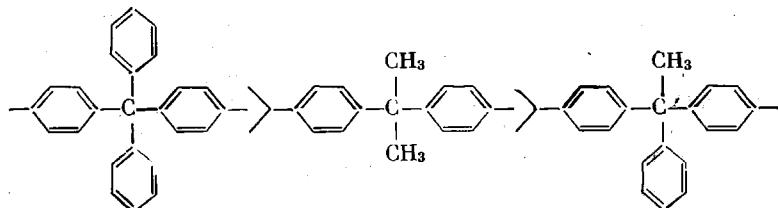
Обра- зец, №	$R_B H_2N-R-NH_2$	T_0	T_{10}	T_{\max}	T_{100}	E_a	Содержание гетероатомов в элемен- тарном звене, %	$[\eta]_{\max}$
1		370	480	610	680	40 ± 10	5	2,0
2		360	490	600	680	43 ± 7	7	1,0
3		370	480	580	650	45 ± 5	9	0,8
4		360	470	590	700	38 ± 10	0	0,3
5		350	490	620	71	36 ± 10	0	0,35
6		400	520	620	720	40 ± 10	0	0,3
7		380	480	580	630	40 ± 8	9	1,3
8		360	440	560	600	40 ± 4	9	1,2

Образец, №	$R_2 H_2N-R-NH_2$	T_0	T_{10}	$T_{\text{макс}}$	T_{100}	E_a	Содержание гетероатомов в элементарном звене, %	$[\eta]_{\text{макс}}$
9		300	440	560	630	36 ± 3	10	1,2
10		310	460	570	620	38 ± 2	10	1,8
11		300	470	570	620	42 ± 3	11	2,0
12		310	470	570	630	40 ± 4	10	2,0
13		310	440	580	630	38 ± 2	10	1,2
14		420	550	630	660	53 ± 2	9	0,6
15		430	540	620	660	49 ± 2	8	0,4

Продолжение

Образец, №	$R_B H_2N-R-NH_2$	T_0	T_{10}	T_{\max}	T_{100}	E_a	Содержание гетероатомов в элементарном звене, %	$[\eta]_{\max}$
16		380	520	620	730	40 ± 8	0	0,3
17		400	520	560	630	60 ± 2	10	0,6
18		380	480	560	680	55 ± 1	5	0,6
19		380	500	580	685	38 ± 2	10	1,0
20		380	500	560	600	40 ± 1	10	1,2
21	$-CONH-(CH_2)_6-NHC(OO)-(CH_2)_4-O-$	200	320	550	600	30 ± 5	9	1,6
22	$-CONH-\text{C}_6\text{H}_4-NHC(OO)-(CH_2)_4-O-$	240	300	520	560	30 ± 5	9	1,7
23		360	425	550	630	35 ± 5	10	1,2

15, 17). Высокие значения T_g наблюдаются для диаминов, синтезированных на основе производных дифенилоксида (образцы 1 и 2), а также дифенилметана (образцы 4–6, 18). ПИ, синтезированные на основе диаминов – производных дифенилметана, так же как и в случае ППМИ, дают повышенную термостабильность при введении симметричных заместителей по отношению к центральному углеродному атому диаминодифенилметана, что видно из приведенного ряда повышения термостабильности для образцов 4–6.



Причем необходимо отметить, что изменение структуры диангидридной компоненты не снижает термостабильности этих ПИ. Отличительным свойством рассмотренной группы полимеров (образцы 4–6) является высокая температура конца пиролиза, лежащая в интервале температур 700–720°. Очевидно, отсутствие в диаминной компоненте «шарнирных» кислородных мостиков или других гетероатомов способствует ускорению процесса карбонизации остатка, сгорание которого проходит при более высокой температуре. Подобные эффекты наблюдались ранее для полифениленов и некоторых полициклических структур [15, 16]. Отсутствие гетероатомов в диаминной компоненте образца 16 также приводит к повышеному значению температуры при 100%-ной потере в весе T_{100} , равной 730°, в то время как у наиболее термостабильных образцов исследованных полимеров с величиной $T_g > 400^\circ$, но содержащих гетероатомы в диаминной компоненте (образцы 14, 15, 17), температура конца термодеструкции находится ниже, чем у карбоцепных производных.

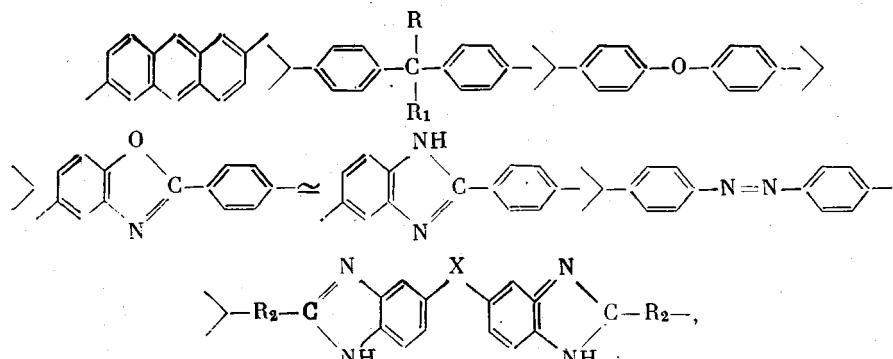
Введение в диаминную компоненту бензимидазольных циклов, как и в случае ППМИ, не приводит к повышению термостабильности ПИ, однако при наличии в диаминной компоненте сопряженных бензимидазольных групп (образцы 7 и 8) величина T_g заметно выше, чем у соответствующих ППМИ. При введении между бензимидазольными группами «шарнирного» кислорода термостабильность ПИ на основе дифенилокситетракарбоновой кислоты, так же как и пиromеллитовой [9], значительно снижается. Очевидно, в обоих случаях вследствие существенного «разрыва» полимерной структуры происходит снижение степени конденсированности циклических звеньев, которое приводит к потере термостабильности, несмотря на наличие в цепи полимера устойчивых бензимидных и бензимидазольных циклов. На примере этого ряда ПИ заметно снижение термостабильности при введении «шарнирных» соединений на 50–70°, что видно из сравнения образцов 7 и 9, 8 и 10.

Особенно заметное влияние на термостабильность ПИ оказывает введение в диаминную компоненту алифатических звеньев. Так, в ряду ПИ, содержащих в диаминной компоненте амидные и мочевинные группы, термостабильность образцов 21 и 22 существенно снижается вследствие наличия в основной цепи полимера метиленовых групп.

Как отмечалось ранее, температура 10%-ной потери в весе T_{10} является важным критерием оценки термостабильности по данным ТГА для высокотермостойких полимеров. При анализе величин T_{10} наблюдается корреляция между химической структурой диаминной компоненты и термостабильностью соответствующего ПИ, сопоставимая с данными, определенными по величине T_g . Особенно высокие значения T_{10} наблюдаются

для тех ПИ, диаминная компонента которых представляет собой жесткую структуру, такую как фенилбензоксазол, фенилбензимидазол, антрацен, феноксатеин (образцы 14–16, 19). В диапазоне 480–500° происходит 10%-ная потеря в весе у большинства ПИ, изученных в настоящей работе, что свидетельствует об относительной независимости термостабильности полимеров от химической структуры на данной стадии термодеструкции, однако введение алифатических заместителей в основную цепь полимера существенно снижает величину T_{10} .

Предположение о том, что величина температуры максимальной скорости термодеструкции T_{\max} характеризует полный распад имидной структуры ПИ, отмеченный при термодеструкции ППМИ, подтверждается и на исследованном ряде ПИ. Для большинства этих соединений величина T_{\max} также находится в узком интервале температур ($580 \pm 20^\circ$), однако можно отметить небольшие отклонения от указанного диапазона, связанные со структурой диаминной компоненты. Так, для наиболее термостойких образцов T_{\max} выше и равна 610 – 630° (образцы 1, 5, 6, 14–16), для наименее термостойких – 520 – 550° (образцы 21–23). Как и в случае термодеструкции ППМИ, T_{\max} ПИ дифенилоксидтетракарбоновой кислоты соответствует 55–65%-ной потере в весе, после которой происходит некоторое замедление скорости термодеструкции. На этой стадии и до полного улетучивания продукта, характеризуемого величиной T_{100} , происходит одновременная карбонизация полимера и горение пиролизированного остатка. Как было отмечено выше на примере производных дифенилметана, состав диаминной компоненты полиимида влияет на значение T_{100} , характеризуя степень карбонизации полиимida, которая, вероятно, связана с количеством гетероатомов в диаминной компоненте. В таблице приведены расчетные данные по процентному содержанию гетероатомов в диаминной компоненте. Сравнивая термостабильность карбонизованных остатков по величинам T_{100} , можно увидеть соответствие представленного ряда возрастания величин T_{100} с падением процентного содержания гетероатомов в диаминах.



где R_1 и $R_2 = CH_2$; $-C_6H_4-$; $R_2 = -C_6H_4-$; $-C_6H_4-O-C_6H_4-$; $X =$ отсутствует или $-O-$; $-O-C_6H_4-O-$.

В тех соединениях, где в диаминной компоненте отсутствуют гетероатомы, максимальное значение T_{100} обнаружено в образце 16, содержащем наибольший процент углеродных атомов в диамине.

При анализе кривых ТГА исследуемых полимеров, кроме указанных выше критериев оценки термостабильности по температурам, можно провести расчет кинетических параметров процесса термодеструкции. Одним из таких параметров, часто используемых в методе ТГА, является величина энергии активации распада полимера E_a , определяемая известными методами [17] по расчету кривых ТГ или ДТА. В ряде случаев, когда про-

цесс термодеструкции проходит в основном в одну стадию с порядком реакции, равным или близким к единице, полученные значения E_a представляют собой довольно точные значения и могут служить убедительной сравнительной характеристикой термостабильности исследуемых соединений. К таким процессам, хорошо описываемым уравнением Аррениуса, можно отнести процесс термодеструкции, изображенный на рисунке (кривые 1). Такая картина распада характерна для ряда исследованных ПИ (образцы 17–20), а полученные значения E_a для этих полимеров позволяют сравнивать их термостабильность, возрастающую по мере увеличения степени конденсированности циклических звеньев в макромолекуле. При прохождении процесса термодеструкции ПИ в несколько стадий и в особенности при наложении стадий деструкции друг на друга (кривые 2 и 3), характерных для термодеструкций образцов 4–7, 21–23, можно проводить только валовый расчет энергии активации всего процесса деструкции, или определять величины E_a для каждой стадии. Вследствие большого разброса точек при графическом построении уравнения Аррениуса, полученные таким способом величины E_a могут колебаться в широком пределе значений (до ± 10 ккал/моль) и существенно затруднять интерпретацию полученных результатов.

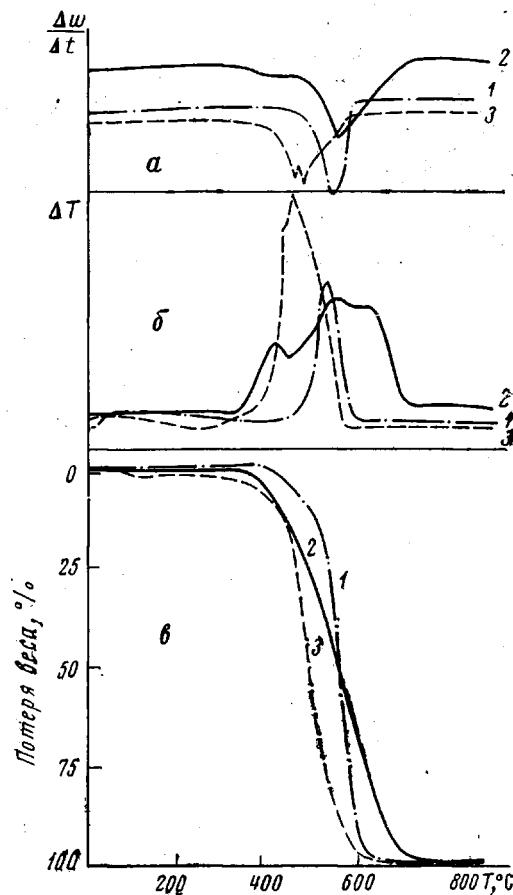
Рассматривая в целом термостабильность исследованного ряда ПИ, можно сказать, что по мере насыщения диаминной компоненты ароматическими и гетероциклическими звеньями, наблюдается рост термостабильности ПИ. Однако по мере приближения к 400° (по величине T_0) варьирование химической структурой диаминной компоненты почти не оказывает влияния на повышение термостабильности ПИ, что видно на примере образцов 1 и 3, 17 и 18, 7 и 16. Очевидно, при такой температуре влияние отдельных изменений ароматической или гетероциклической структур незаметно в связи с преобладанием других физических процессов, связанных либо с перестройкой макромолекулы, либо с изменением надмолекулярной структуры полимера.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Ж. прикл. химии, 8, 1841, 1969.
2. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 2725, 1969.



Кривые ТГ (a), ДТА (б) и ТГА (в) образцов 17 (1), 5 (2) и 21 (3). Условия опыта: навеска 50 мг, скорость нагревания 4,5 град/мин, ток воздуха 200 мл/час

3. Е. П. Краснов, В. Н. Аксенова, С. Н. Харьков, С. Н. Баранова, Высокомолек. соед., A12, 873, 1970.
 4. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1717, 1971.
 5. J. K. Gillman, K. D. Hallock, S. I. Stadnicki, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2595, 1972.
 6. C. Kambe, Oyobutsuri, 9, 1008, 1967.
 7. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
 8. Л. Н. Коржавин, Диссертация, 1971.
 9. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., A15, 1654, 1973.
 10. А. П. Рудаков, Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1961.
 11. Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Авт. свид. СССР, 192400, 1965. Бюлл. изобретений, 1967, № 5.
 12. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Высокомолек. соед., B10, 354, 1968.
 13. А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, К. Н. Власова, М. М. Котон, П. М. Такунина, Пласт. массы, 1967, № 9, 26.
 14. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 2034, 1972.
 15. M. Okada, C. S. Marwell, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1774, 1968.
 16. S. S. Hirsch, J. Polymer Sci., 7, A-1, 15, 1969.
 17. H. H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 1464, 1963.
-