

УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ  
СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ  
ПОЛИИМИДЫ**

***Л. А. Оксентьевич, М. М. Бадаева, Г. И. Туленинова,  
А. Н. Праведников***

Детально исследованы продукты термического разложения низкомолекулярных соединений, моделирующих участки цепей ароматических полииимидов, полiamминоимидов и полииаминоимидов. Показано, что азот имидного цикла представлен в конечных продуктах в виде соответствующих ароматических нитрилов и первичных аминов. Экспериментально подтверждено, что первичными продуктами термического распада имидных циклов являются в основном арилизоцианаты и CO<sub>2</sub>. Показано, что наиболее вероятной реакцией арилизоцианата в условиях термической деструкции является конденсация по карбонильным группам имидного цикла с образованием CO<sub>2</sub> и продукта, менее термостабильного, чем исходные соединения, и дающего при термораспаде ариламины. Обсужден возможный механизм термической деструкции.

Для выяснения механизма термического распада имидного цикла в ароматических полииимидах (ПИ), полiamминоимидах (ПАИ) и полииаминоимидах (ПИИ) исследовано термическое разложение моделирующих их низкомолекулярных соединений, приведенных в табл. 1. В отличие от большинства других работ по термодеструкции полииимидов исследованы не только газообразные продукты разложения, но и продукты, растворимые в ацетоне, хлороформе и этиловом спирте.

Получение и очистка модельных соединений описаны в работах [1–3]; получение и характеристика полимеров – в работах [2, 4].

Перед разложением вещества тщательно освобождали от остатков воздуха и влаги. Термодеструкцию модельных соединений проводили в запаянных под высоким вакуумом пирексовых ампулах с шарообразной разбивалкой, целиком помещаемых в электропечь. В случае полимеров нагревали только часть ампулы, в которой находился полимер.

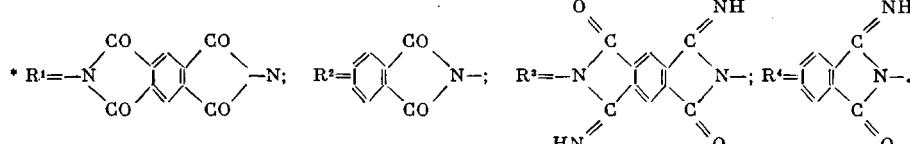
Анализ газообразных продуктов термического разложения проводили методом масс-спектрометрии на приборе типа МИ-1305 (абсолютная чувствительность прибора к окислам углерода 2·10<sup>-8</sup> моль). Для анализа растворимых продуктов использовали метод газоадсорбционной хроматографии (прибор «Цвет-4» с абсолютной чувствительностью (2–4)·10<sup>-8</sup> моль) в динамическом (подъем температуры от 50 до 300° со скоростью 10 град/мин; колонку заполняли хромосорбом, обработанным фенилсодержащим силиконовым каучуком) и изотермическом режимах (100–110°; колонку заполняли хромосорбом, пропитанным β,β-оксидипропионитрилом). Динамический режим позволяет определять продукты с температурами кипения до ~370°, изотермический – разделять продукты с близкими температурами кипения.

Флеш-пиролиз модельных соединений в токе инертного газа при 700–760° проводили в кварцевой трубке диаметром 4 мм и длиной ~4 м, свернутой в виде спирали (общая высота спирали 80 см), заканчивающейся внизу ампулой для модельного соединения и трубкой для подвода газа, а наверху спиральной ловушкой с крапами, присоединенной к вакуумной системе. Систему откачивали, прогревали спираль трубчатой электропечью до заданной температуры, пускали слабый ток инертного газа, охлаждали ловушку, надвигали печь на ампулу с модельным соединением и отсоединяли ловушку от вакуумной системы. Частицы вещества проходили горячую зону в течение нескольких секунд; глубина разложения вещества в пределах 0,01–3,0 мол. %.

Таблица 1

## Исследованные полимеры и модельные соединения

Обозначение	Структура *	$\eta^{**}$	ММ	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
ПИ-Х	$[-R^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-R^1-]_n$	1,30	-	-
MI	$R^2-\text{C}_6\text{H}_4-$	-	223	205 ***
MII	$R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-R^2$	-	460	293-295
MIII	$\text{C}_6\text{H}_4-R^1-\text{C}_6\text{H}_4-$	-	368	444 ****
ПАИ-Н	$[-R^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-]_n$	0,80	-	-
MIV	$R^2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	-	313	268-270
MV	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-R^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	-	350	388
ПАИ-М	$[-R^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}_3]_n$	0,65	-	-
ПАИ-Ф	$[-R^1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]_n$	0,45	-	-
ПИИ-Х	$[R^3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$	1,40	-	-
ПИИ-м-Ф	$[-R^3-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$	1,24	-	-
MIV	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-$	-	222	148-149
MVII	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-R^4$	-	458	245
MVIII	$R^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{H}-R^1-\text{H}$	-	147	238 ***
MIX			216	450 ****



\*\* Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора полiamидокислоты в ДМАА при 25°.  
\*\*\* Возгоняется.  
\*\*\*\* Разлагается.

Приведенная в табл. 2 часть полученных результатов показывает, что количество газообразных продуктов, отнесенное к 1 молю (или осново-молю) исходного вещества, сопоставимо для полимеров и моделирующих их низкомолекулярных соединений. По этому показателю простые модельные соединения фталевой кислоты (MI, MIV, MVI и MVIII) термически более устойчивы, чем соединения с дифенилоксидным звеном (MII и MVII) и соответствующие соединения пиромеллитовой кислоты (MIII, MV и MIX).

Состав продуктов разложения зависит от химического строения соединений. Незамещенные имиды (MVIII и MIX) разлагаются с образованием в основном  $\text{CO}_2$  и соответствующих нитрилов. Наличие атома Н у азота, видимо, благоприятствует молекулярному механизму термического распада имидного цикла, хотя при более высоких температурах заметен вклад радикальных процессов.

Распад N-арилзамещенных имидных циклов приводит к образованию сравнимых количеств  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , азот имидного цикла входит в состав соответствующих ароматических нитрилов и первичных аминов, соотношение между которыми зависит от строения модельного соединения.

Современные  
полимеры

Таблица 2

Продукты термического разложения в вакууме (в течение 2 час.) модельных соединений и полимеров

Соединение	T, °C	Разообразные продукты						Идентифицированные растворимые продукты, мол. %											
		H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> O	NH <sub>3</sub>	HCN	CO	benzaldehyde	benzene	benzophenone	benzylphenylamine	benzylphenyl-							
MVIII	475	0,20	—	96,6	0,8	—	—	0,4	—	—	98,3	—	—	—	—	—	—	—	—
MIX	469	1,67	—	92,7	7,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MI	483	0,99	0,525	3,66,4	—	—	—	7,8	—	—	45,9	22,8	—	—	5,7	13,9	6,5	—	—
MIV	469	0,7	1,266	0,23,6	—	—	—	7,7	1,4	—	28,9	16,4	—	—	0,2	13,0	—	—	—
MVI	476	0,56	1,030	7,61,4	—	0,3	1,8	4,6	0,2	—	70,9	19,6	—	—	0,6	1,7	—	—	—
MIII	471	0,7	—	52,645,4	—	—	—	2,0	—	—	39,8	0,5	—	—	5,6	—	—	—	—
MV	469	1,69	0,374	0,23,6	—	—	—	1,2	0,2	—	46,1	3,9	—	—	1,8	—	—	—	—
MII	471	1,6	—	75,520,9	—	—	—	3,6	—	—	21,2	12,2	52,1	—	—	0,5	9,0	0,7	—
MVII	476	1,24	0,666	8,27,8	—	0,3	1,8	2,4	0,3	8,8	19,2	62,2	—	—	3,4	—	—	—	—
ПИ-X	500	0,3	1,648,7	49,4	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ПАИ-Н	523	0,9	3,043,3	52,2	—	1,5	—	—	—	—	38,5	8,3	—	—	9,3	1,9	—	—	—
ПАИ-М	523	1,16	3,839,6	53,4	2,0	1,2	—	—	—	—	25,9	1,4	60,2	1,9	—	4,4	2,0	3,0	—
ПАИ-Ф	540	1,8	1,832,6	64,0	0,2	1,0	—	0,4	0,1	—	15,9	4,7	—	—	4,7	—	—	—	—
ПИИ-к-Ф	519	1,13	4,417,5	53,5	0,2	8,5	15,7	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ПИИ-X	522	1,5	6,126,1	60,1	0,2	4,1	3,2	0,2	—	21,1	55,3	1,9	—	12,1	—	—	—	—	—

Для МI, МIV и МVI характерно несколько повышенное по сравнению с остальными моделями содержание бензола и отношение мольных количеств амины: нитрилы порядка 2,0–4,5, для ПАИ-Н и ПИИ-Х при 520–550°–4–5. В случае МIII и МV преимущественно образуются амины (отношение их к нитрилам порядка 10–20), в случае МII и МVII – нитрилы (порядка 0,25–0,35). Следует отметить заметный распад дифенилоксидных звеньев в МII, МVII и ПИИ-Х с образованием фенола (дифенилоксида в

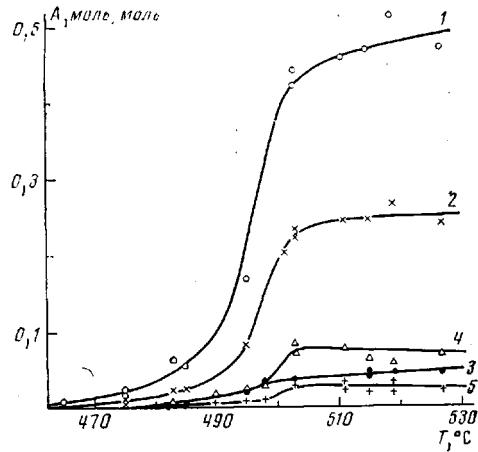


Рис. 1

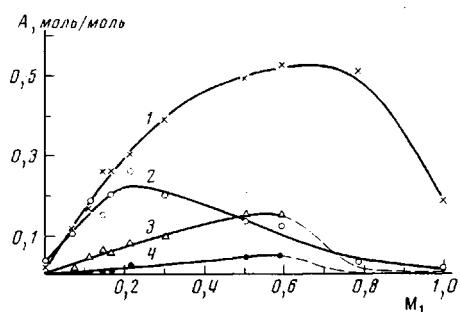


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость мольного количества  $A$  (отнесенного к 1 молью исходного соединения) основных продуктов термического разложения МI в течение 2 час. от температуры:

1 – CO; 2 – CO<sub>2</sub>; 3 – бензол; 4 – анилин; 5 – бензонитрил

Рис. 2. Мольные количества  $A$  (отнесенные к 1 молью смеси исходных соединений) основных продуктов термического разложения в течение 2 час. при 450° смесей МI – ФИЦ различного состава:

1 – CO<sub>2</sub>; 2 – CO; 3 – анилин и 4 – бенzonитрил; M<sub>1</sub> – мольная доля фенилизоцианата в смеси

продуктах разложения практически нет) и относительную термическую устойчивость дифениламинных звеньев в МIV, МV, ПАИ-Н (заметные количества дифениламина в продуктах разложения).

Для МI проведено сопоставление абсолютных количеств основных газообразных (CO и CO<sub>2</sub>) и растворимых продуктов (бензол, анилин, бенzonитрил) в интервале температур 465–530° (рис. 1). При повышении температуры отношение анилина к бенzonитрилу увеличивается от 1,5–2,0 до 3,5–4,0. При более низких температурах суммарное количество газообразных продуктов примерно в 6 раз больше суммарного количества растворимых продуктов; с повышением температуры это отношение снижается до ~2. При температурах выше 490° мольное соотношение CO : анилин находится в пределах ~5–10, CO<sub>2</sub> : бенzonитрил – 10–15. Соответствующие данные при низкой температуре для различных модельных соединений приведены в табл. 3. Следует отметить, что величины соотношений различаются в зависимости от химической структуры модельных соединений. В случае иминоимидов (МVI и МVII) абсолютные количества газообразных и растворимых продуктов почти сравнимы, а при разложении других соединений образуется большее количество высококипящих и нерастворимых продуктов.

В отношении механизма образования продуктов следует обратить внимание на первичные амины. Если бенzonитрил образуется наряду с CO<sub>2</sub> непосредственно при термическом распаде имидного цикла, то первичный ариламин в основном является, видимо, продуктом вторичных превращений. Непосредственное образование ариламина возможно только при гидролити-

ческом распаде имидного цикла. Вероятность этого процесса больше при термическом разложении полимеров, содержащих следы влаги. Подготовка большинства модельных соединений сводит гидролитические процессы к минимуму.

В работе [5] по аналогии с разложением полиамидов высказано предположение, что в полиимидах происходит термический распад связи C—N имидного цикла с образованием арилизоцианата, который дает далее CO<sub>2</sub>

Таблица 3

Сравнение абсолютных количеств основных газообразных и растворимых продуктов разложения модельных соединений

Соединение	T, °C	Продукты, мкмоль/моль								
		CO	CO <sub>2</sub>	бензол	анилин	бенzonитрил	фенол	дифениламин	n-амино-дифениламин	динитрил фтаевой кислоты
MI	483	59,4	23	7	4	2	—	—	—	—
MII	476	217	800	41	14	76	38	—	—	—
MIIV	469	165	462	54	51	27,8	—	62	47	—
MV	469	400	1250	21	220	13	—	190	85	7
MVI	476	342	140	39	302	81	—	—	—	—
MVII	476	345	828	30	130	410	110	—	—	—

Таблица 4

Результаты флеш-пиролиза модельных соединений в токе аргона

Соединение	T, °C	Растворимые продукты, мол. %					Газообразные продукты, мол. %			
		бензой	фенил-изоцианат	бензо-нитрил	дифенил	дифенил-карбодиимид	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH≡CH
MI	710	64,1	35,2	0,7	—	—	3,7	88,7	6,1	1,5
MI	730	32,2	42,2	19,4	2,0	3,5	—	—	—	—
MI	750	25,6	49,6	20,2	2,1	1,7	—	—	—	—
MI	760	43,0	50,2	5,6	0,5	0,5	4,9	88,5	7,5	2,1
MI *	750	34,7	43,4	21,3	0,6	—	—	—	—	—
MIII	760	13,1	57,1	28,2	—	—	7,9	77,7	14,0	0,4

\* В токе гелия.

и карбодиимид. Единственным экспериментальным подтверждением этого было появление в ИК-спектре полимерного остатка полосы поглощения в области 2200  $\text{cm}^{-1}$ , отнесение которой неоднозначно.

Можно предположить, что источником первичных ариламинов, являющихся одним из основных растворимых продуктов разложения полиимидов и большинства модельных соединений, могут быть соответствующие арилизоцианаты. В связи с этим исследована возможность образования изоцианатов при термическом распаде имидного цикла.

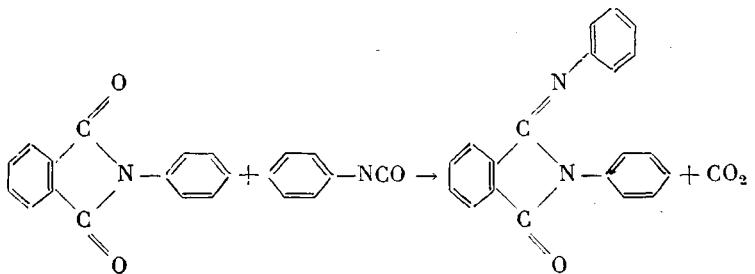
Поскольку модельные соединения сублимируются в вакууме при нагревании, чтобы избежать вторичных процессов, разработана методика флеш-пиролиза ароматических имидов в токе инертного газа (аргон, гелий). MI разлагается только при температуре печи выше 700°.

Основными азотсодержащими продуктами разложения модельных соединений являются фенилизоцианат и бенzonитрил (табл. 4), величина отношения мольных количеств которых того же порядка, что и величина отношения анилина: бенzonитрил в конечных продуктах разложения MI в запаянных ампулах. Анилина в продуктах флеш-пиролиза не обнаружено.

В газообразных продуктах преобладает CO, причем величина отношения CO : CO<sub>2</sub> в несколько раз больше, чем в случае разложения в запаянных ампулах. Таким образом, впервые экспериментально подтверждено, что термический распад имидных циклов идет с образованием преимущественно CO и арилизоцианата.

В большинстве работ по исследованию механизма термической деструкции полиимидов предполагается взаимодействие изоцианатных групп между собой с образованием CO<sub>2</sub> и карбодиимида. Однако концентрационный фактор должен в значительной степени ограничивать вероятность этого процесса, что относится и к реакции фенилизоцианата с водой.

Из возможных реакций арилизоцианатов [6] наиболее вероятной нам представляется конденсация по карбонильной группе имидного цикла (аналогично реакции изоцианатов с N-замещенными амидами в жестких условиях)



Для проверки этой возможности исследовано термическое разложение МИ в присутствии фенилизоцианата (ФИЦ) при сравнительно низких температурах (430–460°). При 430° МИ практически не разлагается в течение 2 час., фенилизоцианат дает небольшое количество CO<sub>2</sub> и карбодиимида, а эквимольная смесь разлагается с образованием CO<sub>2</sub>, анилина, карбодиимида и других продуктов, что может быть связано с образованием и разложением продукта конденсации. С повышением температуры в газообразных продуктах появляется CO.

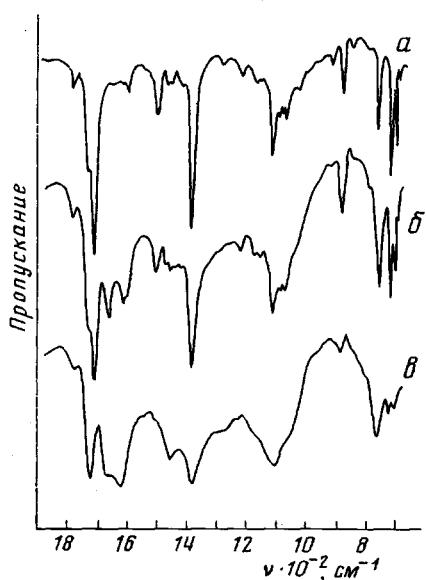


Рис. 3. ИК-спектры исходного МИ (a) и после деструкции в течение 2 час. при 511 (b) и 527° (c)

C=N в открытой цепи. При разложении МИ при температуре выше 500° в ИК-спектре также появляется эта полоса поглощения (рис. 3).

Наиболее интересным является ускорение термического разложения МИ в присутствии небольших количеств ФИЦ, судя по заметному увеличению

количества СО по сравнению с разложением МI. При дальнейшем увеличении содержания фенилизоцианата этот эффект маскируется из-за преобладания реакции конденсации, но количества анилина и бензонитрила продолжают увеличиваться, что можно объяснить термическим разложением продукта конденсации с участием водорода. При этом возможно образование бензальанилина, небольшие количества которого обнаружены в продуктах СО, а также радикальных продуктов, ускоряющих процесс разложения.

Образование фенилизоциапата происходит и при разложении иминоимидного цикла. Последующая конденсация его объясняет образование заметного количества CO<sub>2</sub> в случае иминоимидов.

До настоящего времени нет четкого представления о механизме термического разложения ароматических гетероциклических полимеров. Ранее [3] было экспериментально подтверждено предположение о свободно-радикальной природе процесса термического разложения полиимидов и моделирующих их соединений. По аналогии с термическим разложением незамещенных ароматических соединений и гетероциклических ароматических полимеров типа полисульфонов [7] можно предположить присоединение арильных радикалов Ar· к бензольным кольцам ароматических имидов M с образованием радикалов циклогексадиенильного типа. Эти радикалы могут превращаться с образованием ArH и M·, больших арильных радикалов и продуктов распада по имидному циклу (CO<sub>2</sub> и арилнитрилы, CO и арилизоцианаты) или неактивного продукта присоединения ArM с передачей атома H. В исследованных системах можно предположить передачу H ближайшему бензольному кольцу с превращениями, аналогичными превращениям в случае арильных радикалов, но с образованием более простых продуктов, или присоединение к атакуемому бензольному кольцу с выделением H<sub>2</sub>, что более вероятно в полимерах. Возможна также передача H карбонильным группам (благодаря высокому содержанию их в системе) с последующим распадом имидного цикла и регенерацией арильного радикала. Арилизоцианаты взаимодействуют с карбонилами имидного цикла, давая CO<sub>2</sub> и продукт конденсации, менее термостабильный, чем исходное соединение, и разлагающийся с участием водорода до первичных ариламинов, арилнитрилов и радикальных продуктов. В результате этих реакций образуются ароматические и гетероароматические соединения с системой сопряженных двойных связей, на что указывает изменение окраски соединений при термодеструкции и появление в ИК-спектре полос поглощения при 1460, 1620 и 1670 см<sup>-1</sup>.

На вероятность приведенных выше процессов в ароматических полимидах, несомненно, должна влиять химическая структура полимерных цепей, что подтверждается приведенными результатами исследования продуктов термического разложения полимеров и модельных соединений.

Авторы выражают благодарность И. В. Васильевой и Б. В. Котову за любезное предоставление ряда объектов исследования.

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

Поступила в редакцию  
30 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 143, 189, 1971.
2. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1974.
3. Л. А. Оксентьевич, М. М. Бадаева, Л. С. Солуянова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B17, 204, 1975.
4. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B14, 143, 1972.
5. C. F. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3511, 1970.
6. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, гл. 11.
7. Н. В. Елисеева, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B18, 189, 1976.