

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 7

УДК 541.64:536.4

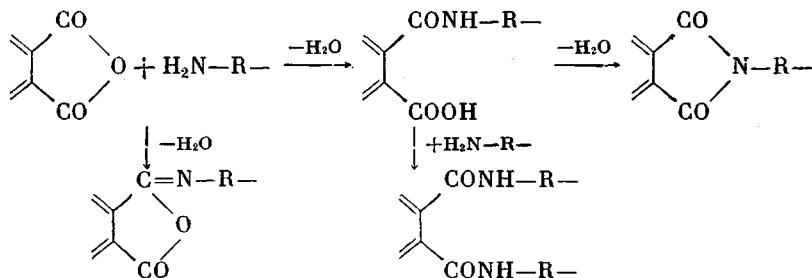
ВЛИЯНИЕ РАЗНОЗВЕННОСТИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИИМИДОВ

**Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,
Власова И. В., Выгодский Я. С., Виноградова С. В.**

В интервале температур 300–550° исследована термическая, гидролитическая и окислительная устойчивость соединений, моделирующих как основную структуру полииамида, так и возможные варианты аномальных структур. Показано, что в ряду исследованных модельных соединений наибольшей термической устойчивостью при всех факторах воздействия обладает N-фенилфталимид, а наименьшей – N-фенилфтализоимид.

Наличие разнозвенности в полимерах особенно отчетливо проявляется в полигетероариленах [1–4], синтез которых осуществляется через стадию образования промежуточного полимера, и в обычных условиях синтеза трудно достичь максимальной степени завершенности реакции циклизации [5–8].

Так, например, при полициклоконденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами наряду с имидными группировками могут образовываться и аномальные звенья типа изоимидных [9], амидных и амидокислотных по следующей схеме:



Ранее было показано [10], что наличие в полииамидах амидных группировок понижает их общую термическую устойчивость.

С целью детального изучения влияния разнозвенности макромолекуллярной цепи полииамида на термическую, гидролитическую и окислительную устойчивость нами были исследованы соединения, моделирующие как основную структуру полииамида, так и возможные варианты аномальных структур. Кроме этого, были исследованы бисмодельные соединения, более близко копирующие элементарные звенья полимеров.

Характеристика изученных соединений и полимеров представлена в табл. 1. Модельные соединения и полимеры были синтезированы по известным методикам [11–13].

Деструкцию высокомолекулярных и модельных веществ проводили в изотермических условиях нагревания в течение 1 ч в интервале температур 300–550°: а) в вакууме 1,33 Па; б) в атмосфере насыщенных паров воды; в) в присутствии 2,5·3,0 молей кислорода на моль вещества или элементарное звено полимера.

Таблица 1

Исследованные соединения

Соединение	Структурная формула	Т. пн. (т. размягч.), °C
I		211,5–212
II		116
III		162,5–163,5
IV		169
V		Не плавится до 500
VI		292–293,5
III-I		510
III-II		380

Термическая деструкция. Как показали исследования, общим для деструкции модельных соединений I–III является то, что их разложение начинается с выделения окиси углерода и водорода (табл. 2).

Однако следует отметить, что температурная область образования CO и H₂ зависит от химического строения модельного соединения. Если начало разложения соединения I лежит в области температур 500–525°, а III – в области 450–475°, то N-фенилфтализоимид (II) с заметной скоростью разлагается уже при температуре 350–375°.

Анализ данных табл. 2 позволяет заключить, что термический распад I–IV в основном характеризуется гомолитическим распадом гетероциклической системы или гетеросвязи, а также диссоциацией связи C–H ароматических фрагментов, о чем свидетельствуют продукты разложения.

Следует отметить, что в трех случаях (I–III) появлению двуокиси углерода предшествует выделение окиси углерода. Подобное явление, по всей вероятности, связано с протеканием вторичных процессов разложения, приводящих к образованию CO₂.

Ранее было высказано предположение о том, что одним из источников образования CO₂ при деструкции полиимидов могут являться изоимидные циклы [14].

Таблица 2

Термическая деструкция модельных соединений I–VI в вакууме

Исследованные соединения	Температура деструкции, °C	Летучие продукты деструкции, моль/моль вещества·ч					
		Общее количество (вес. %)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
I	400	—	—	—	—	—	—
	450	—	—	—	—	—	—
	500	0,03	—	Следы	Следы	—	—
	550	1,02	0,02	0,05	0,01	—	—
II	350	—	—	0,01	Следы	—	—
	400	0,49	—	0,04	0,01	—	—
	450	0,85	0,01	0,06	0,01	—	—
	500	2,49	0,04	0,21	0,01	0,002	—
	550	6,69	0,09	0,39	0,03	0,004	—
III	400	—	—	—	—	—	—
	450	0,05	—	0,004	—	—	—
	500	4,05	0,18	0,04	Следы	—	—
	550	5,83	0,26	0,09	Следы	—	—
IV	350	12,8	—	—	—	—	0,98
	400	12,3	Следы	—	—	—	0,93
	450	12,2	0,04	Следы	Следы	—	0,86
	500	14,6	0,30	0,04	Следы	—	0,65
	550	15,6	0,56	0,13	0,01	—	0,21
V	400	—	—	—	—	—	—
	450	Следы	—	—	Следы	—	—
	500	1,00	0,05	0,04	Следы	—	—
	550	8,45	0,42	0,45	0,01	—	—
VI	400	0,12	0,01	—	Следы	—	—
	450	0,62	0,06	0,01	Следы	—	—
	500	5,51	0,48	0,16	Следы	—	—
	550	11,16	0,77	0,62	0,03	—	—

Как показали наши исследования (табл. 2), термический распад N-фенилфталиозимида (II) преимущественно протекает через стадию образования окиси, а не двуокиси углерода. В данном случае можно было бы предположить, что в процессе нагревания изоимидные циклы превращаются в имидные, разложение которых и приводит к выделению CO. Однако, как следует из табл. 2, N-фенилфталимида I в интервале температур 400–500° не образует окиси углерода, тогда как его изомерный аналог — соединение II при температуре 400° образует 0,04 моля CO. Следовательно, образование окиси углерода при разложении II целиком можно отнести за счет распада изоимидной структуры.

Наличие двуокиси углерода (табл. 2) в продуктах разложения бензанилида при высоких температурах, по всей вероятности, обусловлено вторичными превращениями продуктов распада амидной группы [15, 16].

Механизм образования CO₂ из имидных структур при столь высоких температурах кроме вторичных превращений, по-видимому, связан еще и с внутримолекулярной миграцией кислорода имидного цикла, как показано в работе [17].

Интересно отметить, что в температурной области 350–400° довольно легко протекает реакция циклизации фталаниловой кислоты, выше 400° наряду с циклизацией наблюдается и ее разложение, приводящее к образованию CO, CO₂, H₂, бензола (табл. 2).

Таким образом, по термической устойчивости исследованные соединения можно расположить в следующий ряд: I > III > IV > II, т. е. если в макромолекуле полииамида будут заложены вышеупомянутые типы

Таблица 3

Глубина разложения модельных соединений I–VI при различных факторах воздействия

Температура деструкции, °C	Условия проведения деструкции *	Общее количество газообразных продуктов деструкции (вес. %/ч) для соединений **					
		I	II	III	IV	V	VI
300	а	—	—	—	—	—	—
	б	—	—	—	—	—	—
	в	—	1,05	—	—	—	—
350	а	—	—	—	—	—	—
	б	—	—	—	—	0,91	2,28
	в	—	2,47	—	—	Не определяли	—
400	а	—	0,49	—	—	—	0,41
	б	1,96	2,05	—	1,19	2,52	6,33
	в	1,31	8,82	32,16	13,74	Не определяли	—
450	а	—	0,85	0,05	0,71	—	0,62
	б	5,01	7,08	0,07	3,67	26,76	19,85
	в	43,16	45,52	41,04	48,31	Не определяли	—
500	а	—	2,49	4,05	5,96	0,92	4,75
	б	13,47	23,05	4,30	10,31	36,43	22,67
	в	60,06	65,37	63,91	64,15	Не определяли	—
550	а	1,12	6,69	5,93	11,81	8,48	8,01
	б	32,12	42,12	6,21	25,83	38,29	23,64
	в	72,16	76,38	79,21	73,05	Не определяли	—

* а — термодеструкция, б — термогидролиз, в — термоокисление.

** Состав газообразных продуктов разложения указан в табл. 2.

структур II–IV, то следует полагать, что изоимидные фрагменты будут заметно понижать общую термостойкость полимеров.

Кроме простейших модельных соединений нами была изучена термическая устойчивость N,N'-бис-(фенил)пиromеллитимида (V) и N,N'-бис-(фенилфталимида-4-ил)оксида (VI).

Из данных табл. 2 видно, что разложение N,N'-бис-(фенил)пиromеллитимида начинается с выделения водорода и лежит в более низкой температурной области, чем разложение N-фенилфталимида. Если термический распад N-фенилфталимида одновременно протекает по двум направлениям (радикальному распаду гетероцикла, в результате чего образуется CO, и отрыву водорода от фенильных фрагментов), то разложение N,N'-бис-(фенил)пиromеллитимида начинается со стадии диссоциации связи $\text{C}-\text{H}$ фенильных группировок; вслед за ней наступает стадия гомолитического распада гетероциклической группировки.

Интересно отметить, что введение между фталимидными циклами кислородного «мостика» (N,N'-бис-(фенилфталимида-4-ил)оксид) приводит к понижению устойчивости гетероцикла. Если N,N'-бис-(фенил)пиromеллитимида V начинает разлагаться в области температур 450–475°, то N,N'-бис-(фенилфталимида-4-ил)оксид VI — при температуре 400–425°, и разложение его на начальных стадиях характеризуется выделением CO₂ и H₂, причем с ростом температуры деструкции количество CO₂, начиная с 400°, сильно возрастает (табл. 2).

Различие в характере разложения соединений V и VI, по-видимому, обусловлено различным электронным влиянием кислородного мостика (VI) на карбонильные центры имидного цикла (*мета-* и *пара*-положение карбонильных групп по отношению к кислороду).

Аналогичные данные были получены и при исследовании процессов деструкции полиимидов, полученных на основе пиromеллитовой (ПИ-I)

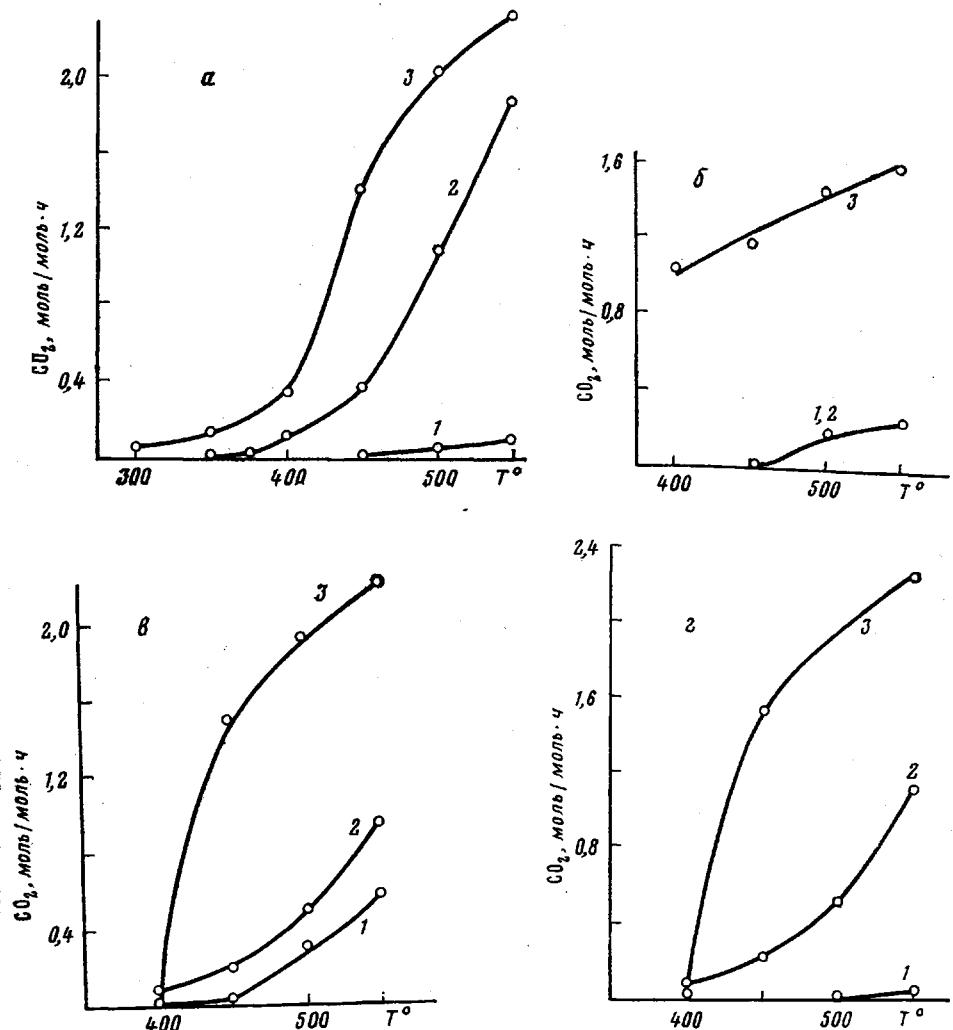


Рис. 1. Количество двуокиси углерода, образующейся при деструкции N-фенилфталимида (а), бензанилида (б), фталаниловой кислоты (в) и N-фенилфталимида (г) в вакууме (1), в атмосфере насыщенных паров воды (2) и в присутствии кислорода (3) в зависимости от температуры

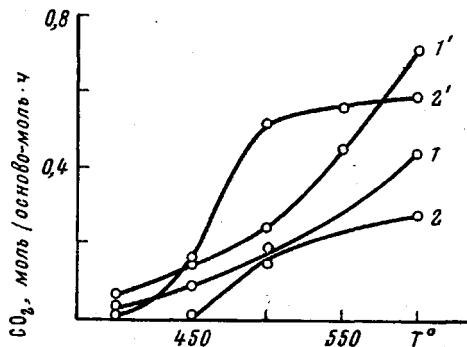
и дифенилоксидтетракарбоновых (ПИ-II) кислот и анилинфлуорена. Во всем исследованном интервале температур скорость образования двуокиси углерода выше у полимера ПИ-I. Мы полагаем, что этот экспериментальный факт связан с накоплением в твердой фазе полииамида ПИ-II устойчивых феноксильных радикалов, особенностью которых является то, что реакции с их участием протекают не по атому кислорода, а по неэкранированным атомам углерода *пара*- и *ортоположений* бензольного кольца [18].

Термогидролиз. Реакции высокотемпературного гидролиза модельных соединений I–IV оценивали по количеству образующейся двуокиси углерода в интервале температур 300–500°. При этом было установлено, что все исследуемые соединения до 350° как в вакууме, так и во влажной атмосфере не претерпевают никаких изменений. В области температур 350–500° характер и глубина разложения исследованных соединений зависят от условий проведения деструкции.

В частности, разложение соединений I–IV в атмосфере насыщенной

парами воды приводит к увеличению скорости деструкции модельных веществ (табл. 3). В ряду модельных соединений I—IV наиболее интенсивно протекает гидролиз N-фенилфтализоимида II (рис. 1, а); практически не гидролизуется бензанилид III (рис. 1, б), а скорости гидролиза соединений I, IV при указанных температурах одинаковы (рис. 1, в, г). Это связано с тем, что во влажной атмосфере, так же как и в условиях вакуума, скорость циклизации фталаниловой кислоты выше скорости гидролиза ее амидной связи. Учитывая тот факт, что при деструкции полиимидов образуются соединения, содержащие карбоксильные и аминогруппы, нами была изучена деструкция соединений I и IV в присутствии 0,2 моля на моль I и IV бензойной кислоты или анилина. При этом оказа-

Рис. 2. Количество двуокиси углерода, образующейся при деструкции ПИ-I (1, 1') и ПИ-II (2, 2') в вакууме (1, 2) и в атмосфере насыщенных паров воды (1', 2') в зависимости от температуры



лось, что анилин в большей степени увеличивает скорость гидролиза N-фенилфталимида и фталаниловой кислоты, чем бензойная кислота [19]. Например, при 400° за 1 ч в присутствии бензойной кислоты образуется 0,24 моля CO₂ на моль вещества, а в присутствии анилина 0,44 моля, и эти величины для I и IV соединений практически одинаковы.

Кроме исследований модельных соединений I—IV был изучен высокотемпературный гидролиз соединений V и VI. Эти исследования показали, что соединения V и VI с заметной скоростью гидролизуются в области температур 350—425° (табл. 3).

Вычисленные при 400° относительные величины скорости гидролиза составляют 0,016, 0,017 и 0,030 моль/с соответственно для I, V, VI, что и позволило расположить их в следующий ряд устойчивости к действию высоких температур и влаги: I > V > VI.

Таким образом, можно заключить, что во влажной атмосфере при высоких температурах изменяется характер разложения соединений, содержащих имидные циклы. При этом следует заметить, что глубина этих изменений зависит от химического строения соединений.

Аналогичную картину мы наблюдали и при исследовании термогидролиза полиимидов, полученных взаимодействием диангидридов (ПИ-I) и (ПИ-II) и анилинфлуорена (рис. 2). Из данных рис. 2 видно, что во влажной атмосфере во всем исследованном интервале температур наблюдается увеличение скорости образования CO₂.

Термоокисление. Основными факторами, определяющими устойчивость полимеров в реальных условиях эксплуатации, являются температура и кислород. Поэтому было интересно проследить поведение модельных соединений I—IV в условиях высокотемпературного окисления.

В данном случае протекание процесса окислительной деструкции контролировали количеством поглощенного кислорода и количеством образующихся продуктов окисления в интервале температур 300—500°.

В процессе исследования соединений I—IV было установлено, что в условиях сухой окислительной среды наиболее интенсивно разлагается N-фенилфтализоимид II (рис. 1, а). Уже при температуре 300° наблюдается заметное поглощение кислорода (рис. 3), и выделение продуктов окис-

ления (рис. 1, а и 3). При 350° фталаниловая кислота IV и бензанилид III также поглощают кислород (рис. 3). Однако выделение продуктов окисления наступает только при температуре 400° (табл. 3, рис. 1, б, в), причем интенсивнее всего окисляется бензанилид (рис. 1, б). Скорость окисления N-фенилфталимида при 400° невелика (рис. 1, г). Сравнение данных рис. 1, 3 и 4, а также табл. 3 позволяет заключить, что кислород инициирует разложение соединений I—IV. Однако характер инициирования в исследованном интервале температур неодинаков. Если в интервале температур 300—400° менее стабильным оказался N-фенилфтализоимид II, то при 400° с большей скоростью разлагается бензанилид IV (рис. 3). Следовательно, химическая природа гетероцикла или гетеросвязи до 400°

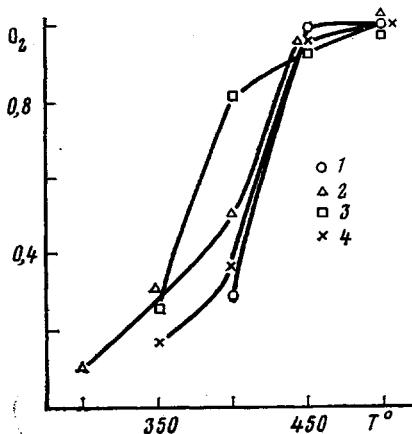


Рис. 3

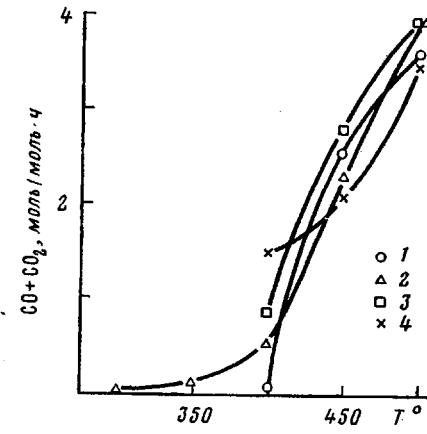


Рис. 4

Рис. 3. Относительное количество поглощенного кислорода (рассчитано по отношению поглощенного O₂ к исходному количеству) при термоокислительной деструкции модельных соединений I (1), II (2), III (3) и IV (4) в зависимости от температуры

Рис. 4. Количество окислов углерода, образующихся при термоокислительной деструкции модельных соединений I (1), II (2), III (3) и IV (4) в зависимости от температуры

в окислительных процессах играет заметную роль. Если в макроцепи полимера будут заложены все вышеуказанные структуры, то изоимидные фрагменты окажут заметное влияние на начальные стадии окисления, а амидная связь будет оказывать влияние на скорость разложения в более высокой температурной области.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что в ряду исследованных модельных соединений I—VI наибольшей термической устойчивостью, при всех факторах воздействия обладает N-фенилфталимид I, а наименее — N-фенилфтализоимид II. Следовательно, условия синтеза полимеров надо подбирать таким образом, чтобы исключить образование изомерных структур.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В. Разновненность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 114.
- Коршак В. В. Химическая дефектность макромолекул разновненных полимеров. — Успехи химии, 1973, т. 42, № 4, с. 695.
- Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 376.
- Коршак В. В. Разновненность полимеров в связи с механизмом реакций их образования. — Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1179.
- Bruck S. D. Thermal Degradation of an Aromatic Poly(pyromellitimide) in Air and Vacuum. II. The Affect of Impurities and the Nature of Degradation Products. — Polymer, 1965, v. 6, № 1, p. 49.

6. Коршак В. В., Дорошенко Ю. Е., Хомутов В. А., Федорова Р. Д. О влиянии химической дефектности макромолекул на термостойкость пирронов.— Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 6, с. 1361.
7. Рабинович И. Б., Мочалов А. П., Павлинов Л. И., Коршак В. В., Русанов А. Л., Гацарава Р. Д. Термодинамика синтеза полибензоиленбензимидазолов путем циклодегидратации полиаминоамидокислот.— Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 3, с. 597.
8. Телешов Э. Н., Фельдблум Н. Б., Праведников А. Н. Термическая циклодегидратация полиаминоамидокислот и деструкция полибензимидазопирролонов.— Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 2, с. 422.
9. Hodgkin J. H. Polyimide Model Compounds.— J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 9, p. 2339.
10. Родз В. В., Грибкова П. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Влияние амидных звеньев на термическую устойчивость полиимидов.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1566.
11. Sherrill M. L., Schaeffer F. L., Shoyer E. P. The Isomerism of Phenylphthalimide and a Study of the Nitro and Chloro derivatives.— J. Amer. Chem. Soc., 1928, v. 50, № 2, p. 474.
12. Ernst M. L., Schmir G. L. Isoimides. A Kinetic Study of the Reactions of Nucleophiles with N-Phenylphthalisoimide.— J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 5, p. 5001.
13. Чурочкина Н. А. Исследование синтеза и свойства карбовых полиимидов: Дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972, 118 с.
14. Gay F. P., Berr C. E. Polypyromellitimides: Details of Pyrolysis.— J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 7, p. 1935.
15. Mukaiyama T., Tokizawa M., Takei H. Pyrolysis of Acid Amides. II. Pyrolysis of 2-Haloacetamides.— J. Organ. Chem., 1962, v. 27, № 3, p. 803.
16. Mukaiyama T., Takei H., Koma Y. Pyrolysis of Acid Amides. III. Pyrolysis of Cyanooacetamides and 2-Phenylacetamide.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, № 1, p. 95.
17. Johnston T. H., Gaulin C. A. Thermal Decomposition of Polyimides in Vacuum.— J. Macromolec. Sci. Chem., 1969, v. 3, № 6, p. 1161.
18. Походенко В. Д. Феноксильные радикалы. Киев: Наукова Думка, 1969, с. 124.
19. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Локшин Б. В. Химические свойства ароматических полипиromеллитимидов.— Высокомолек. соед.. А, 1967, т. 9, № 5, с. 1091.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1980

INFLUENCE OF UNITS TYPE INHOMOGENEITY ON THERMAL STABILITY OF POLYIMIDES

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N.,
Vlasova I. V., Vygodskii Ya. S., Vinogradova S. V.*

Summary

The thermal, hydrolytic and oxidative stability of compounds simulating the main structure of polyimide as well as possible versions of anomalous structures has been studied in the 300-550° range. It is shown that in the range of studied model compounds N-phenylphthalimide has the highest thermal stability under all factors of the action, while N-phenylphthalisoimide has the lowest thermal stability.