

УДК 541.64:547.553

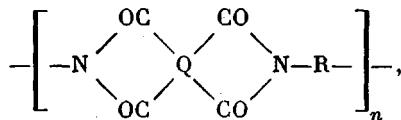
**ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ И ДИАНГИДРИДОВ**

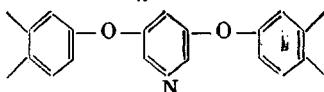
*Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Некрасова Е. М.,
Киселева Т. М.*

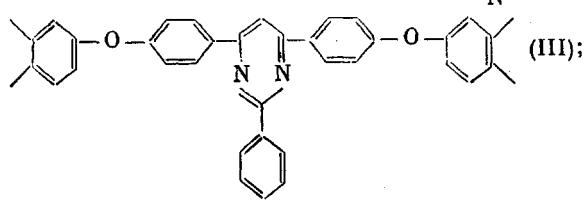
На основании изучения термоокислительной и термической деструкции методами ТГА и термовесового анализа проведено определение роли азота, не входящего в имидный цикл ряда ароматических полиимидов. Определены основные термические характеристики исследованных полиимидов, по которым установлена зависимость между структурой азотсодержащего заместителя и термостабильностью полимера. Показано, что в коксовом остатке пиролиза полиимидов сохраняется значительное количество азота, относящегося к имидному циклу. Проведена корреляция между структурой азотсодержащих гетероциклов и их термостабильностью в полиимидной цепи.

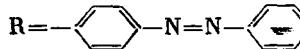
При исследовании термодеструкции полиимидов не раз отмечали [1–3], что азот имидного цикла почти полностью остается в пиролизованных остатках. Приводимые в этих работах структуры твердых продуктов пиролиза предполагают наличие азотсодержащих многоядерных конденсированных циклов повышенной термостабильности. В связи с этим представляло интерес получить полиимиды с повышенным содержанием азота и определить их термостабильность в окислительной и инертной средах.

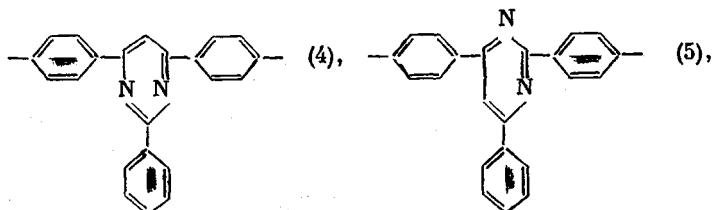
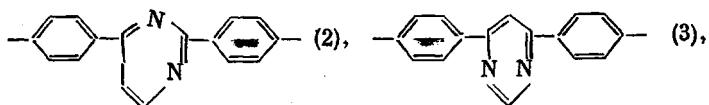
Полиимиды на основе диаминов и диангидридов общей формулы

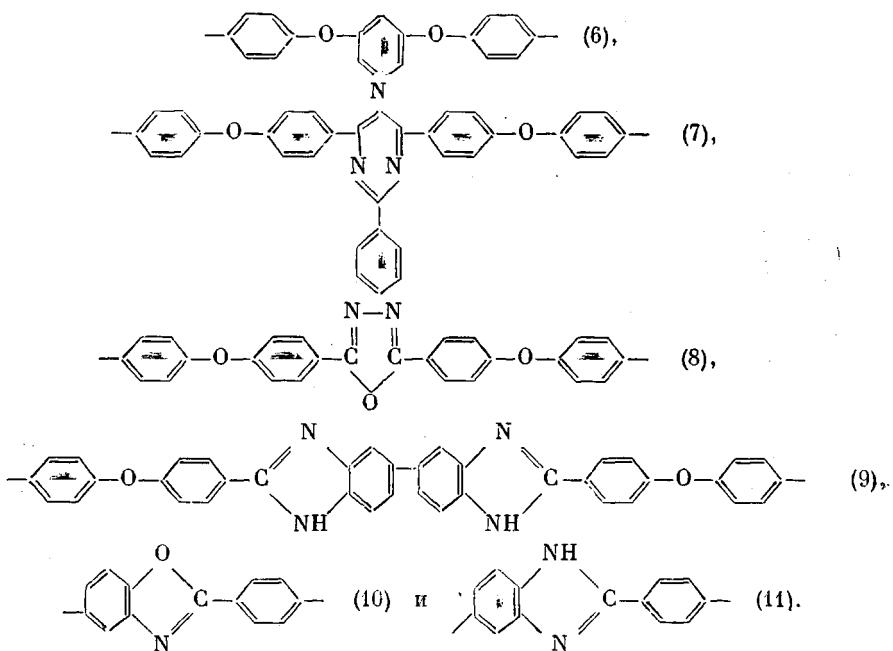


где $\text{Q} =$  (исходный диангидрид I),  (II) и



$\text{R} =$  (исходный диамин 1),



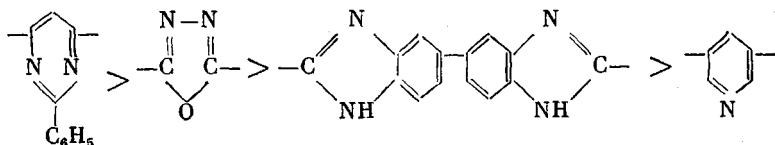


Приведенные диамины и диангидриды также были использованы в синтезе полиимидов в сочетании с другими аминами и ангидридами. В качестве примера в табл. 1 приведены основные характеристики термоокислительной деструкции ряда полипиромеллитимидов (ППИ), синтезированных на основе 10 азотсодержащих диаминов.

В зависимости от химической структуры диаминной компоненты исследованные ППИ можно разделить на несколько групп: к первой относятся ППИ, синтезированные из диаминов на основе различных ди- и трифенильных производных пиримидина (образцы 2–5); ко второй группе относятся ППИ на основе диаминов, содержащих пиридиновые, пиридинодиные, бензимидазольные и оксадиазольные циклы в сочетании с фениленоксидными группами (образцы 6–9). Для сравнения приведены ППИ, содержащие в диаминной компоненте два атома азота, но не в цикле, а в виде изогруппы. Сравнение термоокислительной стабильности ППИ первой и второй групп показывает закономерное повышение термостабильности ППИ, насыщенных ароматическими и гетероароматическими циклами, жестко связанными друг с другом. В первой группе необходимо отметить высокую термостабильность образцов 4 и 5, для которых основная потеря в весе при термоокислении приходится на область температур выше 600°. Интересной особенностью этих полимеров является заметная потеря в весе (~5%) до температуры начала термоокислительной деструкции основной цепи. Вероятно, это связано с асимметрией аминной компоненты из-за наличия фенильного заместителя в пиримидиновом цикле, которая способствует более прочному удержанию растворителя в образце. Такой эффект не наблюдали у образцов 2 и 3, однако отсутствие фенильного заместителя в пиримидиновом цикле заметно понижает термоокислительную стабильность этих ППИ. Для этих же образцов заметно влияние расположения пиримидинового цикла в основной цепи ППИ на их термостабильность. Так, замещение в пиримидиновом цикле в положении 2,4 и 4,6 приводит к ощутимому понижению термостабильности полиимida. Следовательно, нарушение симметрии электронной плотности в цепи сопряжения фенил–пиримидин–фенил приводит к снижению термостабильности этого звена.

Данные по термоокислительной стабильности ППИ второй группы позволяют определить относительное влияние различных азотсодержащих циклов. Если исходить из индексов средней термостабильности (величин $T_{sp\ 1}$ и $T_{sp\ 2}$), термостабильность ППИ в зависимости от заместителя ме-

няется в следующем ряду:



Такой ряд термостабильности ППИ в зависимости от азотсодержащих циклов можно объяснить различием в количестве атомов водорода в гетероцикле и особенностью структуры каждого гетероцикла. Так, хорошо известно [6], что устойчивость имидазольного цикла к реакциям окисления

Таблица 1
Температурно-массовые характеристики термоокислительной деструкции ППИ с азотсодержащими циклами

Диамин	Температура (°С) потери в весе, %					$T_{\text{ср1}}$	$T_{\text{ср2}}$	Потеря в весе (%) при температуре, °С				
	начало	5	10	50	100			< 300*	300—400	400—500	500—600	> 600
1	380	440	460	520	610	473	507	1	1	42	50	6
2	400	460	480	520	600	486	515	1	2	36	61	—
3	400	450	470	520	610	480	512	1	2	40	53	3
4	420	540	570	620	690	576	605	3	2	3	16	76
5	460	540	570	620	680	576	602	4	1	2	32	61
6	300	340	440	580	700	453	515	4	4	10	47	35
7	400	490	520	590	690	533	572	4	1	5	36	54
8	400	460	480	590	670	510	550	6	2	40	55	27
9	300	440	480	560	620	493	522	7	3	15	63	12

* До начала термоокислительной деструкции.

низка. Несмотря на довольно высокую устойчивость пиридина и его производных к сильным окислителям [7], очевидно, что при термоокислении преобладают реакции радикального замещения с отщеплением водорода, протекающие для пиридина и его производных более интенсивно, чем для бензола [8]. Высокая термоокислительная стабильность соединений, содержащих оксадиазольные циклы, показана в работах [8—12]. Пиримидиновое кольцо, жесткость которого обусловлена наличием двух сильных электроноакцепторов, обеспечивает высокую ароматичность всей системе аминной компоненты полииимида и ее стабильность к термическим воздействиям. Кроме того, необходимо отметить, что при термоокислительной деструкции образцов 4, 5 и 7 от 50 до 75% всей массы теряется при температурах выше 600°. В этих полимерах пиримидиновый цикл как бы «упрятан» внутри макромолекулы, экранирован объемными фенильными заместителями. Очевидно, в таком сочетании создаются наиболее благоприятные условия структурирования с участием атомов азота.

В аналогичных условиях исследована термоокислительная деструкция ряда азотсодержащих полииимидов на основе тех же диаминов и диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 результаты сопоставимы с данными табл. 1 и в основном подтверждают закономерности, отмеченные при термоокислительной деструкции ППИ. Можно отметить, что заметного различия в термостабильности полииимидов первой и второй серий нет. Кроме того, следует обратить внимание на высокую стабильность полииимидов на основе диаминов 10 и 11. Очевидно, в этом случае повышение концентрации бензогетероциклов в цепи полииимида повышает общую жесткость макромолекулы полииимида симбатно с повышением термостабильности.

Кроме пиромеллитового диангидрида и диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты была исследована термоокислительная стабильность полииимидов, синтезированных на основе резорцинитетракарбоновой

кислоты и диаминов 5–8, 10, 11; бензофенонтетракарбоновой кислоты и диаминов 6 и 8. Температурно-массовые характеристики этих полиимидов почти не отличаются от данных, приведенных в табл. 2, лишь только для полиимидов бензофенонтетракарбоновой кислоты показатели термостабильности несколько выше после 50–60%-ной потери в весе.

Использование в синтезе полиимидов диангидридов I и II, содержащих пиридиновые циклы, не привело к улучшению термоокислительной стабильности полиимидов. Ряд образцов, полученных на основе этих ангидридов и диаминов дифенилоксида, резорцина, гидрохинона, а также диаминов 6 и 8, по всем термическим характеристикам находится на уровне ППИ и ниже. Данные по термоокислительной деструкции полиимидов на

Таблица 2

Температурно-массовые характеристики термоокислительной деструкции полиимидов на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и ряда азотсодержащих диаминов

Диамин	Температура (°С) потери в весе, %					$T_{\text{ср1}}^{\circ}$	$T_{\text{ср2}}^{\circ}$	Потеря в весе (%) при температуре, °С				
	начало	5	10	50	100			300 * ▽	300–400	400–500	500–600	600 Λ
6	330	440	480	560	650	493	532	2	2	12	62	20
8	400	420	470	600	650	496	535	4	2	12	32	50
7	350	470	490	600	660	520	555	0	2	4	44	50
4	420	520	540	600	670	550	580	2,5	1	4	43	50
3	380	510	530	600	650	543	580	3	1	4	42	50
2	400	510	540	580	656	543	577	3	1	6	47	43
1	380	490	520	600	670	536	570	2	1	8	41	50
10	420	520	550	610	670	560	587	0	0	3	38	59
11	440	500	540	600	660	546	575	0	0	5	47	52

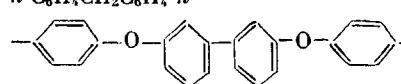
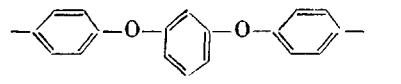
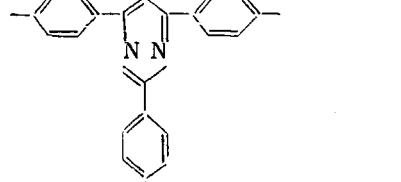
* До начала термоокислительной деструкции.

основе диангидрида III и ряда диаминов, приведенных в табл. 3, позволяют отметить заметное термостабилизирующее влияние фенилзащищенного пиримидина.

Большинство из этих полимеров имеют высокие значения 5 и 10%-ной потери в весе, превышающие 500–550°. Многие из них характеризуются минимальными потерями в весе до 500°, свидетельствующими об отсутствии в полимере низкомолекулярных продуктов. Почти у всех полиимидов период полураспада лежит выше 600°. При исследовании термодеструкции полиимидов этого типа в вакууме при той же скорости нагревания, что и на воздухе, температура начала термодеструкции для некоторых полиимидов сдвинута на 10–30° в область низких температур. Интенсивное газовыделение, наблюдаемое по двум максимумам на кривой ТВА, для большинства исследованных образцов находится в области температур 610–620 и 700–720°. При повышении температуры количество газообразных продуктов значительно уменьшается и при 900° остается коксовый продукт, сохраняющий первоначальную форму испытуемого образца. Количество коксового остатка колеблется в пределах 60–65% от исходной массы образца и не зависит от химического строения полиимида. Содержание азота в остатке по отношению к первоначальному количеству сокращается в среднем до 55–60%. По сравнению с термодеструкцией полиимида, не содержащего атомов азота в диамине или в диангидриде (например, полипиромеллитимида на основе диаминодефенилового эфира), относительное содержание азота в коксовом остатке понижается на 10–15%. Следовательно, можно предположить, что атомы азота, не входящие в имидный цикл, участвуют в образовании летучих продуктов термодеструкции, а азот имидного цикла в основном остается в коксовом остатке. В подтверждение этому в аналогичных условиях проведена термодеструкция акрилонитрила, полифенилоксадиазола, нейлона 6,6, фени-

Таблица 3

Температурно-массовые характеристики термоокислительной деструкции полиамидов на основе диангидрида III и диаминов H_2NRNH_2

R в диамине	Температура (°C) потери в весе, %					$T_{\text{ср1}}^{\circ}$	$T_{\text{ср2}}^{\circ}$	Потеря в весе (%) при температуре, °C				
	начало	5	10	50	100			<300 *	300–400	400–500	500–600	>600
$m\text{-C}_6\text{H}_4$	380	510	540	580	640	543	567	3	1	5	50	41
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n$	380	500	540	590	660	543	572	0	1	6	50	44
	400	500	560	600	700	540	555	3	2	8	37	50
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}n$	470	540	560	610	650	570	597	2	1	2	36	59
	460	550	560	640	700	583	612	1	1	2	10	86
	440	540	560	590	670	563	590	0	0	2	56	42
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}n$	440	540	560	610	700	570	605	0	0	2	40	58
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O-}n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-}n$	400	500	540	600	700	546	585	0	0	5	45	50

* До начала термоокислительной деструкции.

лона и полипиromеллитимидов на основе диаминодифенилового эфира и *n*-фенилендиамина. Относительное содержание азота в элементарном звене этих полимеров равно 26,2; 19,3; 12,3; 11,0; 7,3; 9,6% соответственно. После термодеструкции в остатках этих полимеров сохранилось 1,5; 32,3; 0; 48,2; 70,7; 84% азота, т. е. азот имидного цикла почти не участвует в образовании газообразных продуктов термодеструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Scala L. C., Hickam W. M., Marschik I.* J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 10, p. 2339.
2. *Hercock J. F., Berr C. E.* SPE Trans., 1965, v. 4, № 1, p. 105.
3. *Arnold C. R., Borgman L. K.* Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 2, p. 296.
4. *Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 792.
5. *Котон М. М., Киселева Т. М., Жукова Т. И., Николаева С. Н., Сазанов Ю. Н., Лайус Л. А.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1736.
6. Гетероциклические соединения / Под ред. Эльдерфильда Р. М.: Мир, 1961, т. 5, с. 168.
7. *Иванский В. И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978, с. 214, 251.
8. *Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Кронгауз Е. С., Коршак В. В., Русанов А. Л.* Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 7, с. 1429.
10. *Родз В. В., Журавлева И. В., Коршак В. В.* Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 2, с. 355.
11. *Frazer A. H., Sweeny W., Wallenberger F. T. J.* Polymer Sci., 1953, v. 2, № 8, p. 1157.
12. *Андреева Н. А., Котон М. М., Маричева Т. А.* Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 12, с. 900.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.X.1981

THERMOSTABILITY OF POLYIMIDES ON THE BASIS OF NITROGEN-CONTAINING DIAMINES AND DIANHYDRIDES

Sazanov Yu. N., Fedorova G. N., Nekrasova Ye. M., Kiseleva T. M.

Summary

The role of nitrogen non-incorporated into the imide cycle of some aromatic polyimides has been studied basing on the data about thermooxidative and thermal degradation obtained by TGA and TWA methods. The main thermal characteristics of polyimides under study were determined, and the relation between the structure of the nitrogen-containing substituent and thermal stability of the polymer was found. In the coke residue of pyrolysis of polyimides the significant amount of nitrogen of imide cycle was shown to remain. The correlation between the structure of nitrogen-containing heterocycles and their thermal stability was found.