

6. Новаков И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Волгоград: Волгоград. политехн. ин-т, 1975. 154 с.
7. Новиков С. С., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Блинов В. Ф., Горелов В. И., Замах В. П. А.с. 682507 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1979, № 32, с. 85.
8. Мономеры для поликонденсации / Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976, с. 459.
9. Панфилов Б. И., Вальдман А. И., Вальдман Д. И. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 3, с. 599.
10. Панфилов Б. И., Вальдман А. И., Хардин А. П., Гутманис А. Е., Вальдман Д. И., Ленцберг И. П. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1983, № 3, с. 341.
11. Королев Б. А., Хардин А. П., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С. Журн. орган. химии, 1978, т. 14, № 8, с. 1632.
12. Коршак В. В., Новиков С. С., Виноградова С. В., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Радченко С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 248.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
15.VII.1985

УДК 541.64:542.943

О ПРОДУКТАХ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА И ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА

Блюменфельд А. Б., Вдовина А. Л., Плешкова А. П.,
Анненкова Н. Г.

Информация о механизме термоокислительной деструкции полимида и других органических термостойких полимеров неоднозначна [1, 2]: предполагают инициирование кислородом чисто термического процесса, существенный вклад гидролиза на фоне слабо выраженного термоокисления и, наконец, чисто окислительный процесс, разрушающий ароматические компоненты структуры. Выбор между схемами различных авторов затруднителен из-за недостатка экспериментального материала, который, несмотря на сравнительно длинный период исследований, обусловлен крайней невыразительностью феноменологической картины деструкции указанных полимеров. Мы считали, что одним из подходов к решению проблемы мог бы быть детальный анализ продуктов термоокисления полигетероариленов. Развитие машинных методов обработки данных инструментального анализа открыло хорошие перспективы в этом направлении.

Термоокисление пленок (10–50 мкм) полипирамеллитимида марки ПМ-13 (ПМ) и поли-2,2'-1,4-фенилен-6,6'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина) (ПФХ), а также модельных соединений – 2,3-дифенилхиноксалина и N-фенилфталимида проведено в ампулах, заполненных чистым О₂ при давлении 66,65–79,98 кПа. ИК-, масс-спектры и хроматограммы продуктов получены с помощью ИК-спектрометра с микропроцессорным управлением («Джаско», Япония), масс-спектрометра с системой обработки данных («Хитачи», Япония; энергия ионизирующих электронов 70 и 12 эВ, ток эmissionи электронов 100 мКА, температура камеры ионизации 453 К, программирование системы прямого ввода от 373 до 573 К со скоростью 4 град/мин) и газового хроматографа «Цвет-162».

При термоокислении ПМ (523–673 К) выделяются окислы углерода и вода. Это известные продукты, общие для всех полигетероариленов. Факт их образования и кинетические особенности выделения послужили фундаментом известных альтернативных схем деструкционного процесса. Наше внимание привлекли продукты «холодного кольца» – малолетучие вещества, конденсирующиеся сразу за горячей зоной реакционного сосуда. Температурным фракционированием образца в системе прямого ввода масс-спектрометра при 483 К удалось выделить масс-спектр индиви-

дуального соединения (рис. 1), которое сравнением с библиотекой и каталогом масс-спектральных данных [3] идентифицировано как пиромеллитдиimid (ПМДИ). ИК-спектр «холодного кольца» (рис. 2) идентичен ИК-спектру ПМДИ [4], в нем присутствуют характерные для этой структуры полосы поглощения — при 1380 (валентные колебания C—N), 1780 (валентные колебания C=O), 3200 cm^{-1} (валентные колебания

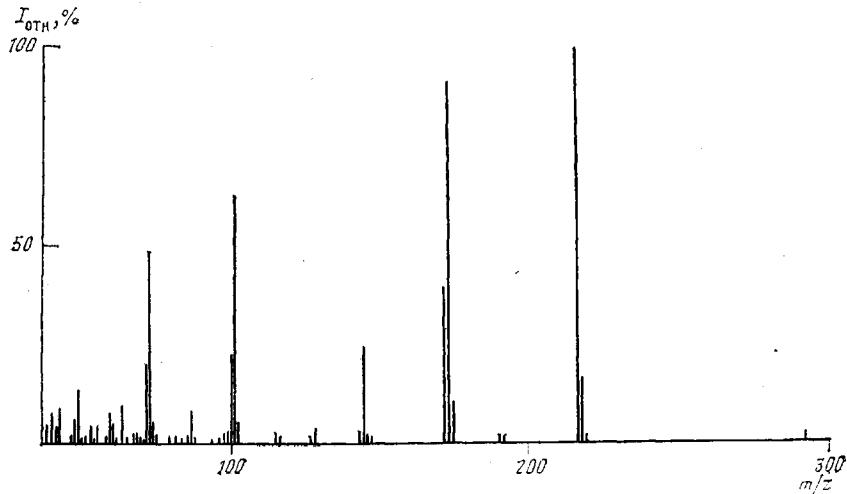


Рис. 1. Масс-спектр основного продукта конденсата, образующегося при термоокислении ПМ-пленки (573, 673 К). $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность

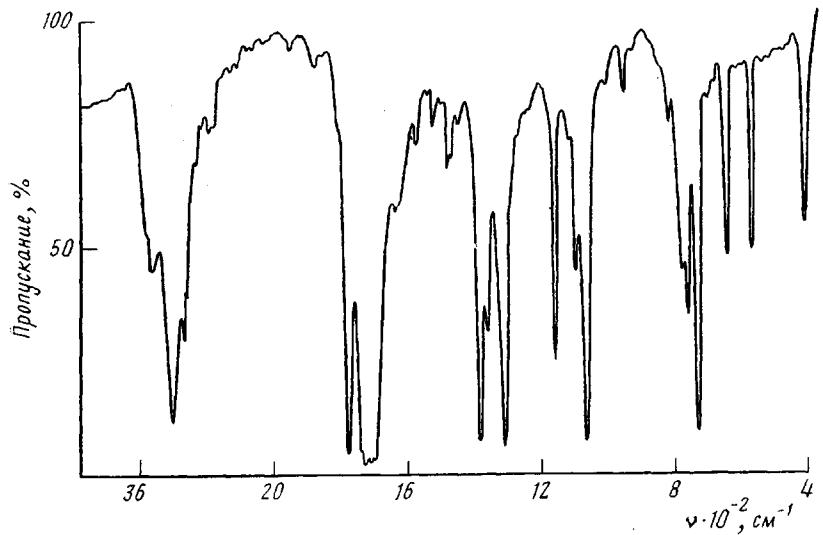


Рис. 2. ИК-спектр конденсата, образующегося при термоокислении ПМ-пленки (573, 673 К)

N—H). Таким образом, идентификация представляется однозначной. ПМДИ — продукт термоокисления — в отсутствие кислорода при тех же температурах не выделяется. В этом случае «холодное кольцо» представляло собой смелообразный продукт, в масс-спектре которого имеются только два пика характеристических ионов с $m/z=282$ и 281. Причем при 70 эВ относительная интенсивность¹ первого составляет 80%, второй максимальен в спектре; при 12 эВ их интенсивности 100 и 60% соот-

¹ Интенсивность приведена в % от максимального пика в спектре.

ветственно. Такое распределение интенсивностей позволяет предполагать, что ион с $m/z=282$ является молекулярным (M^+).

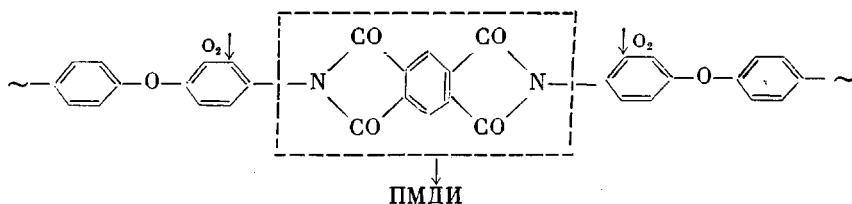
Водород — основной продукт чисто термического разложения ПИ и других полигетероариленов. При температурах выше 723 К, когда становится заметным вклад окислительного гидролиза, образование водорода отмечалось при термоокислительной деструкции полигетероариленов [1, 5]. Нам удалось обнаружить водород среди газообразных продуктов термоокисления ПМ в «мягких» для этого полимера условиях — уже при 573 К. Хорошо свидетельствует о полноте идентификации продуктов термоокисления.

Продукты термоокисления ПМ-пленки

Условия окисления	Потеря веса пленки, %	Количество поглощенного O_2 , моль/осново-моль	Продукты окисления, моль/осново-моль				
			CO_2	CO	H_2O	ПМДИ	H_2
573 К, 80 ч	3	0,74	0,42	0,17	0,27	0,015	$5 \cdot 10^{-7}$
673 К, 15 ч	35	6,3	4,0	1,7	3,1	0,13	$3 \cdot 10^{-3}$

Факт образования ПМДИ и водорода при окислительном разложении ПМ дает новую информацию к обсуждению механизма окисления.

Выделение ПМДИ сопровождается полным окислением до окислов углерода ароматического остова аминной компоненты макромолекулы.



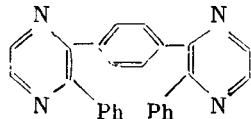
Действительно, соотношение мольного выхода ПМДИ и CO_2 (таблица) близко к соотношению заготовки ПМДИ в макромолекуле и окружающих ароматических С-атомов аминной составляющей, т. е. 1 : 24.

Если первичная атака кислорода макромолекулы происходит по «закону случая», то в развитии окисления проявляется определенная тенденция к активации. Случайная атака кислородом следующего аминного остатка привела бы к образованию набора олигомеров с концевыми пиromеллитimidными группами. Кроме ПМДИ другие подобные летучие соединения не образуются. Предположению о накоплении нелетучих олигомерных структур с концевыми пиromеллитimidными группами противоречит отсутствие видимых изменений в ИК-спектре деструктированной пленке по сравнению с исходной, в частности отсутствие интенсивной полосы валентных колебаний NH -групп при 3200 cm^{-1} . Возможно объяснение последнего факта малой чувствительностью аналитического метода. Однако это возражение снимается устойчивым ИК-спектроскопическим наблюдением ПМДИ уже в единичном эксперименте. Таким образом, образование ПМДИ и отсутствие олигомерных соединений такого типа свидетельствуют о том, что окисление одного аминного остатка активирует окисление ближайших аминных остатков, оставляя кислотный компонент нетронутым и выбрасывая его в виде ПМДИ.

Неязвимость кислотной составляющей к атаке O_2 и стабильность в этих условиях имидного цикла, сохраняющегося даже в продукте деструкции, ставит под сомнение какой-либо заметный вклад термогидролиза в общую картину термоокислительной деструкции.

Единственным источником водорода в структуре ПМ являются ароматические ядра. Поскольку частичная потеря растворимости ПМ в концентрированной H_2SO_4 сопровождает термоокисление полимера при любых температурах, представляется реальным дегидрирование ароматических ядер, приводящее к сшиванию макромолекул. Температурным фракционированием продуктов термоокисления N-фенилфталимида (573 К, 100 ч) был выделен при 473 К масс-спектр индивидуального соединения (M^+) с $m/z=444$ (пик максимален в спектре при 70 и 12 эВ), который естественно связать с наличием в смеси димера. Димеризующиеся молекулы модели не затронуты окислением, т. е. процесс димеризации или сшивания в случае макромолекул протекает как бы параллельно окислению. Но имеется определенная связь между этими двумя процессами. В присутствии O_2 выделение H_2 при 573–673 К в 50–60 раз более интенсивно, чем в вакууме, а ранее [6, 7] отмечали значительное влияние кислорода на потерю растворимости ПМ и других полигетероариленов при нагревании. В механизме термоокисления ПМ остается еще много неизвестного; мощное влияние кислорода на, казалось бы, независимый процесс сшивания — одна из его загадок.

Общий характер закономерностей термоокисления, показанных для ПМ, иллюстрируют аналогичные результаты, полученные при окислении ПФХ и его модельного соединения. По данным хромато-масс-спектрометрии, ММ основного продукта разложения 2,3-дифенилхиноксалина (523 К, 1000 ч) составляет 232. Это соединение можно отнести к 2,3-дифенилпиразину, образующемуся при полном окислении аминного фрагмента. В конденсате при термоокислении ПФХ обнаружен интенсивный пик M^+ с $m/z=386$, характерный для ароматического соединения. Можно предположить, что этому иону соответствует соединение, образующееся при разложении ароматических ядер аминных составляющих, обрамляющих кетонный компонент макромолекулы ПФХ, и отвечающее структурной формуле



Сшивание 2,3-дифенилхиноксалина, как и N-фенилфталимида, протекает через дегидрирование ароматических ядер: в масс-спектрах окисленного соединения (523 К, 1000 ч) появляется димер с $m/z=562$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977. 264 с.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 308 с.
3. Heller S. R., Milne G. W. A. EPA/NIH Mass Spectral Data. Washington: Base U. S. Government Printing Office, 1978, v. 1.
4. Chakles J. Pouchert. The Aldrich Library of Infrared Spectra. Milwaukee: Aldrich Chemical Co. Inc., 1978, 961 G.
5. Анненкова Н. Г., Коварская Б. М., Гурьянова В. В., Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 134.
6. Грибкова П. Н., Родз В. В., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 1, с. 220.
7. Вдовина А. Л., Блюменфельд А. Б., Анненкова Н. Г., Забельников Н. С., Емельянова Л. Н. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкар. гос. ун-т, 1983, с. 20.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
15.VII.1985