

УДК 541.64:536.4

А. В. Якиманский, И. С. Милевская, В. А. Зубков,
А. М. Ельяшевич

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ СШИТЫХ СТРУКТУР И ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ПОЛИИМИДОВ

В рамках квантово-химического метода MNDO рассмотрены процессы, сопровождающие распад фталимидного цикла, моделирующего мономерное звено полииимида. Определены структуры и энергии низших триплетных возбужденных состояний фталимидного цикла. Предложен термодинамически возможный вариант превращения триплетных структур в сшитые ароматические структуры. Обсуждаются различные пути образования летучих продуктов термолиза полииимидов. Оценен тепловой эффект реакции взаимодействия триплетных структур с окисью углерода, приводящей к образованию двуокиси углерода.

В работе [1] была предложена модель, описывающая термолиз поли(*4,4'-оксидифенилен*)пиromеллитимида (ПМ, или каптон), и приведена схема возможного образования структуры, сшитой межцепными связями и сохраняющей некоторые черты исходной регулярной структуры, полученной в работе [2]. В работе [1] была сделана попытка выделить последовательные стадии термолиза и проиллюстрировать их примером спшивания цепей на участке, состоящем из фрагментов двух-трех соседних по кристаллической решетке цепей ПМ.

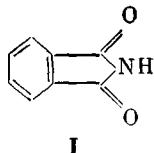
Однако в работе [1] не было выполнено оценок величин энергий, требуемых для протекания этих стадий, и не изучены их возможные механизмы на уровне элементарных актов химических превращений. Настоящая работа призвана восполнить этот пробел с использованием полуэмпирических квантово-химических методов. Следует при этом отметить, что применение указанных методов к изучению молекулярных механизмов процессов термолиза требует особенно тщательной постановки задачи. Это связано с тем, что воздействие высоких температур на химические соединения относится к числу наименее селективных воздействий. Оно вызывает протекания большого числа параллельных реакций разрыва различных связей, перегруппировки и рекомбинации образующихся при этом радикалов, что обусловливает чрезвычайную сложность и разветвленность молекулярных механизмов развития термолиза. Ясно, что изучить квантово-химически все возможные пути протекания данного процесса и выбрать энергетически наиболее предпочтительный из них (такой подход применяется обычно при изучении достаточно селективно протекающих химических реакций) невозможно. Указанное обстоятельство ограничивает цели квантово-химического изучения нахождением наиболее вероятных путей образования экспериментально известных продуктов термолиза в наиболее очевидных процессах распада и перегруппировок, начинающихся с разрыва той или иной связи.

Известно [3], что термолиз полииимидов вообще, и в частности ПМ, приводит к образованию летучих продуктов CO, CO₂, H₂O, HCN, C₆H₅OH и т. д., а также сшитой графитизированной структуры. Мы предприняли попытку удовлетворяющего указанным выше требованиям квантово-химического описания процессов образования этих продуктов, моделируя мономерное звено полииимида фталимидным циклом.

Для образования летучих продуктов необходим разрыв σ-связей на

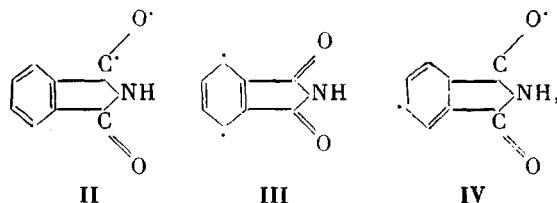
какой-либо стадии процесса. Однако естественно предположить, что разрыву σ -связей в мономерных звеньях полиимидов должен предшествовать разрыв более слабых π -связей. При этом совершается переход системы в электроновозбужденное состояние с заселенными разрыхляющими π -орбитальми, при сохранении общей схемы связанности атомов (т. е. графа системы), которая определяется σ -связями. В дальнейшем будем рассматривать только триплетные возбужденные состояния как более низкие по энергии, чем синглетные возбужденные состояния.

Расчеты были выполнены методом MNDO [4]. Определяли теплоты образования и оптимальные геометрические параметры фталимида



I

и его возможных триплетных возбужденных состояний



II

III

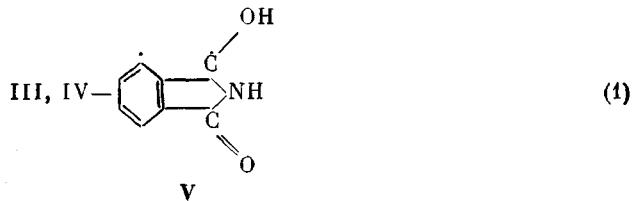
IV

которые получаются из фталимида I при разрыве π -связей в бензольном кольце (III, IV) или карбонильной группе (II, IV). Расчет триплетных структур II, III, IV осуществляли в рамках формализма «половинок электрона» [5].

Вычисленная величина ΔH_f для соединения I равна -199 кДж/моль, для структуры III -23 и для структуры IV -18 кДж/моль. Таким образом, энергии переходов I \rightarrow III и I \rightarrow IV составляют 222 и 217 кДж/моль соответственно.

Расчет ΔH_f для структуры II не был выполнен, так как не удалось добиться самосогласования при расчете волновой функции с геометрией, соответствующей разорванной связи $\text{C}^{\cdot}-\text{O}^{\cdot}$, сопряженной с бензольным кольцом, имеющим ту же геометрию, что и в соединении I. По-видимому, это связано с неустойчивостью такой структуры вследствие наличия на поверхности потенциальной энергии триплетного состояния глубоких локальных минимумов III и IV, в которых радикальные центры пространственно более удалены друг от друга, чем в структуре II.

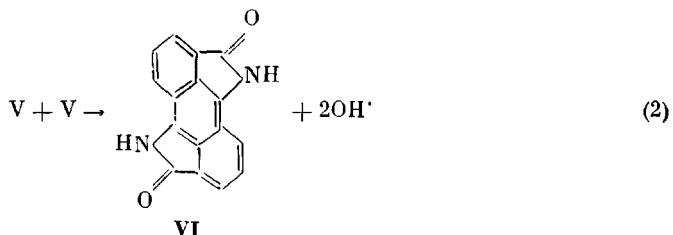
Покажем, что существует термодинамически возможный вариант превращения структур III и IV в сшитые ароматические структуры, в котором на первой стадии в структурах III и IV реализуется перенос α -атома водорода бензольного кольца на атом кислорода карбонильной группы



V

Величина ΔH_f для структуры V при оптимальной геометрии составляет, согласно выполненным нами расчетам, 74 кДж/моль. Таким образом, тепловой эффект реакции (1), равный $\Delta H_f(V) - \Delta H_f(\text{III, IV})$, не превышает 59 кДж/моль, и при образовании двух молекул V проигрывается не более 117 кДж/моль. Однако два фрагмента типа V, образую-

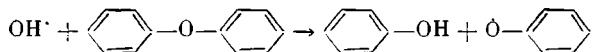
щиеся параллельно в соседних цепях полимера, могут вступать в сильно экзотермическую реакцию рекомбинации



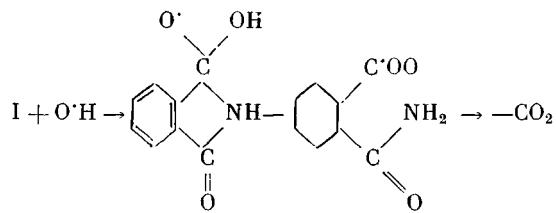
Выполненный нами расчет показал, что тепловой эффект реакции (2) равен -111 кДж/моль. Таким образом, видно, что суммарный тепловой эффект процессов (1) и (2) близок к нулю. Следовательно, энергия, необходимая для превращения фталимида I в сшитую структуру VI, близка к энергии перехода соединения I в структуры III или IV, т. е. порядка 210 кДж/моль. Представляется, что такая энергия активации термолиза является достижимой при температуре, при которой проводится термолиз ($500-600^\circ$).

Перейдем к обсуждению другой интересной проблемы — поиску возможных путей образования летучих продуктов термолиза полиимидов. Следует отметить, что на некоторых этапах последовательности возможных превращений соединений типа III или IV могут образовываться системы с группировками атомов, содержащими все главные элементы структуры какого-либо летучего продукта термодеструкции. Для преобразования этой группировки в соответствующий летучий продукт ей может быть достаточно присоединить к себе какой-либо малый радикал, например H^{\cdot} , реакции образования и переноса которого протекают при термодеструкции с большой скоростью и поэтому не влияют на общую скорость процесса. С этой точки зрения можно считать, что реакция (2), в которой образуются радикалы OH^{\cdot} , «обеспечивает» и образование воды как одного из продуктов термодеструкции полиимидов [3], поскольку радикал OH^{\cdot} легко может присоединить к себе атом водорода. Количество возможных доноров H^{\cdot} в этой реакции очень велико, и, поскольку она не влияет на основные закономерности и энергетику термодеструкции полиимидов, поиска наиболее эффективного донора H^{\cdot} для взаимодействия с OH^{\cdot} не проводили.

Экспериментально наблюдаемое [3] образование фенола может происходить также с участием OH^- при разрыве диаминных фрагментов полимида ПМ

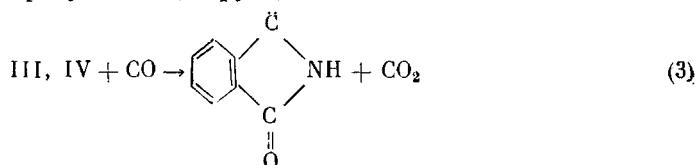


Механизм образования CO при термодеструкции полиимидов нами детально не изучался, поскольку достаточно очевидно, что образование окиси углерода связано с последовательным разрывом связей C–N и C–C имидного цикла. Образование двуокиси углерода [3] также может быть связано с участием OH[·] в реакциях разрыва имидных циклов и последующего декарбоксилирования.



Можно предположить образование CO_2 и в результате прямой реакции отрыва атома О от структур III или IV молекулами CO , которые являются

основными летучими продуктами деструкции ПМ



Тепловой эффект реакции (3) равен ~ 63 кДж/моль (расчет по методу MNDO), т. е. она также осуществима в условиях термодеструкции ПМ. Происходящая в результате реакции (3) карбенизация атома углерода имидного фрагмента должна приводить к легкому поперечному спиванию цепей ПМ с большим экзотермическим эффектом, а также должна способствовать образованию синильной кислоты, что отмечается экспериментально [3]. Таким образом, проведенный квантовохимический расчет показал, что существует реальный энергетический путь, связывающий исходный ПМ и предполагаемый в работе [1] остаточный продукт термолиза и объясняющий появление практически всех летучих продуктов. Возможно, что это не единственный путь реакции, но его существование достаточно для обоснования модели, предложенной в работе [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибанов А. В., Милевская И. С., Лукашева Н. В., Ельяшевич А. М., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1572.
2. Лукашева Н. В., Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Струнников А. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1313.
3. Gribanov A. V., Shibaev L. A., Koltsov A. I., Teeiaer R. E., Sazanov Yu. N., Stepanov N. G., Lippmaa E. P., Székely T. // J. Therm. Analysis. 1987. V. 32. P. 815.
4. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.05.88

A. V. Yakimanskii, I. S. Milevskaya, V. A. Zubkov,
A. M. Yel'yashevich

QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF FORMATION OF CROSSLINKED STRUCTURES AND VOLATILE PRODUCTS IN THERMOLYSIS OF POLYIMIDES

Summary

Processes accompanying the decay of the phthalimide cycle simulating the monomer unit of polyimide are described using the quantum-chemical MNDO method. Structures and energies of lowest triplet excited states of the phthalimide cycle were determined. The thermodynamically possible variant of transformation of triplet structures into the crosslinked aromatic ones is proposed. Various ways of formation of volatile products of polyimides thermolysis are discussed. The heat effect of the interaction of triplet structures with carbon oxide resulting in formation of carbon dioxide is evaluated.