

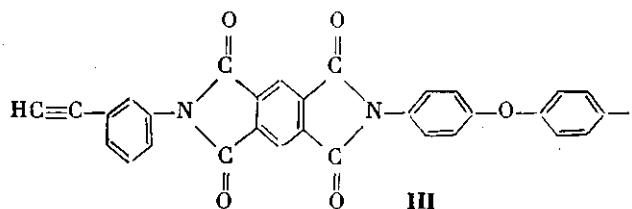
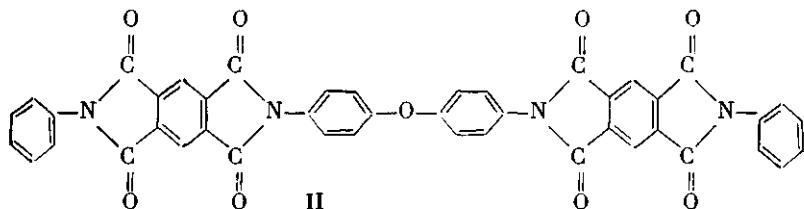
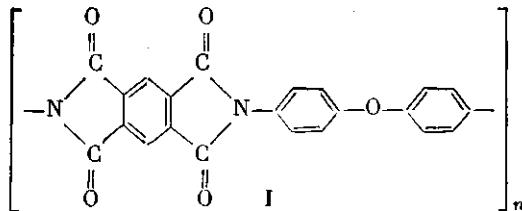
УДК 541.64 : 536.4

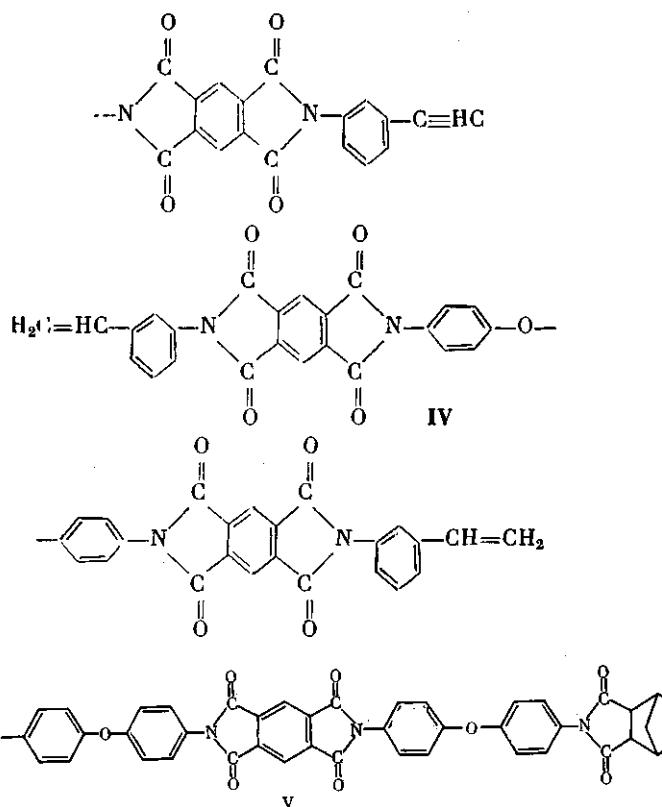
**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЬНЫХ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИИМИДОВ**

Симанович И. Е., Жукова Т. И., Федорова Г. Н.,
Елкин А. Ю., Калинина И. В., Михайлова Н. В.,
Сазанов Ю. Н., Грибанов А. В., Котон М. М.

Методами ДТА, ТГА, термоволюметрического анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C изучены термические превращения ряда олигоимидов на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира с различными концевыми реакционноспособными группами. Показано наличие реакций структурирования в широком температурном интервале.

Известно, что при синтезе ПИ в ряде случаев возникает необходимость дополнительной сшивки образующихся полимеров в ходе их термообработки. Для этих целей могут быть применены недоциклизованные форполимеры или ПИ, содержащие реакционноспособные группы [1, 2]. Следует иметь в виду, что при термообработке лучше использовать такие соединения, которые в ходе реакции не образовывали бы низкомолекулярных продуктов. Как правило, для изучения механизма взаимодействия реакционноспособных групп в ПИ представляет интерес проверить их поведение в сопоставимых условиях на модельных соединениях. С этой целью в настоящей работе проведен анализ термических превращений указанных ниже олигоимидных соединений, содержащих различные реакционноспособные группы.

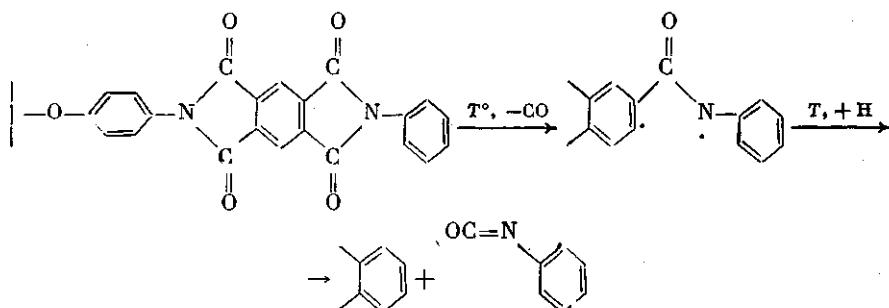




Олигоимиды на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира получали методом высокотемпературной поликонденсации в *m*-крезоле. Введение концевых реакционноспособных групп осуществляли присоединением к олигомеру соединений, содержащих кратные связи — *m*-аминофенилацетилен, *m*-аминостирола или ангидрида 2,7-порборнен дикарбоновой кислоты и выделяли в виде высокоплавких нерастворимых порошков [3].

Термический анализ исследованных соединений проводили в динамическом и изотермическом режимах в окислительной среде и в вакууме. Использованы методы ДТА, ТГА и термоволюметрического анализа для количественной характеристики термохимических реакций. Продукты термовыдержки при различных температурах характеризовали по данным ИК-спектроскопии, ЯМР ^{13}C и упомянутыми методами термического анализа.

Первичный анализ кривых ТГА показывает, что в окислительной среде деструкция модельных соединений носит различный характер. Это различие особенно заметно при сравнении кривых интегральной и дифференциальной ТГА (рис. 1) образца II, моделирующего фрагмент ПИ и кривых модельных соединений с концевыми реакционноспособными группами. Трехступенчатая деструкция соединения II, исходя из известного механизма термодеструкции модельных ПИ, начинается с деструкции концевого имидного цикла с отщеплением фенилизоцианата [4].



По расчету кривой ТГА во время первой стадии деструкции образец

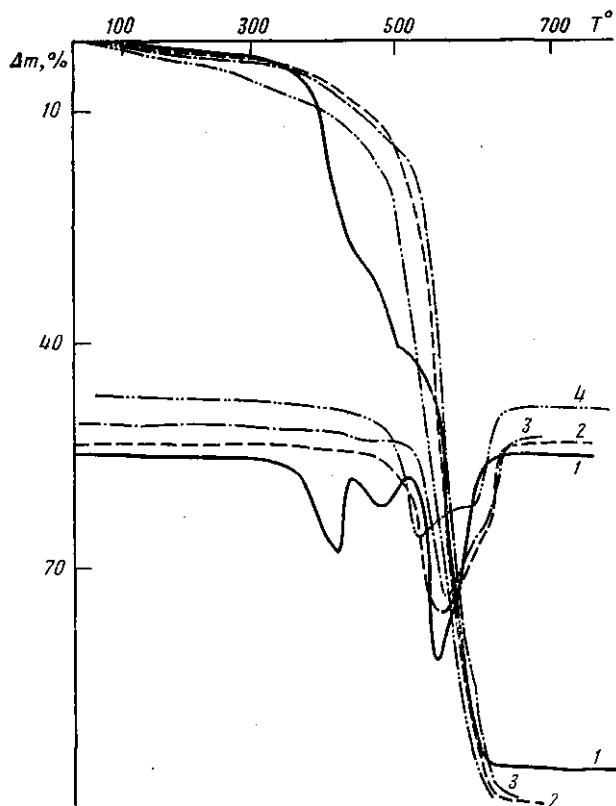


Рис. 1. Кривые ТГА и дифференциального ТГА образцов II (1), III (2), IV (3) и V (4) при термоокислении со скоростью 5 град/мин

теряет ~28%, на второй ~12% веса и остаток разлагается в основном в одну стадию при $>500^\circ$. Расчеты по схеме показывают значения, близкие к выделению двух молекул фенилизоцианата (32%) и двух молекул CO_2 (11,7%). Если сравнить потери в весе при термодеструкции образца II в вакууме (рис. 2), очевидно, что изменения веса очень близки к расчетным значениям: для первого этапа 32%, для второго 4–5% (без окисления происходит отщепление CO). Термоокисление образца II сопровождается значительными экзотермическими эффектами (рис. 3, а). На кривой ДТА хорошо видны три экзотермических пика с максимумами при 425, 520 и 600° . Первые два пика относятся к реакции расщепления имидного цикла и выделению CO с последующим окислением до CO_2 . Последний экзоэффект определяет общую реакцию термоокисления продуктов деструкции. Это подтверждается данными ЯМР ^{13}C в твердом теле, согласно которым до 400° существенных изменений в спектре данного образца по сравнению с исходным не наблюдается.

Если сравнить кривые ДТА (рис. 3, б) прогретых образцов, ясно видно отсутствие первого экзоэффекта, связанного с удалением фенилизоцианата, и существенное уменьшение экзоэффекта, сопровождающего образование окислов углерода.

В отличие от соединения II пиролиз и термолиз соединений III, IV и V происходит при более высоких температурах. Потери в весе (рис. 1) при пиролизе соединений, содержащих двойные и тройные связи, близки. Ускорение потери в весе этих соединений наблюдается после 350 – 370° и заканчивается полным распадом и удалением вещества при 610 – 620° . Эта картина очень похожа на термоокислительное разложение ПИ ПМ [5], для которого также характерно лавиноподобное нарастание скорости потери в весе в области 500 – 600° в виде налагающегося двуступенчато-

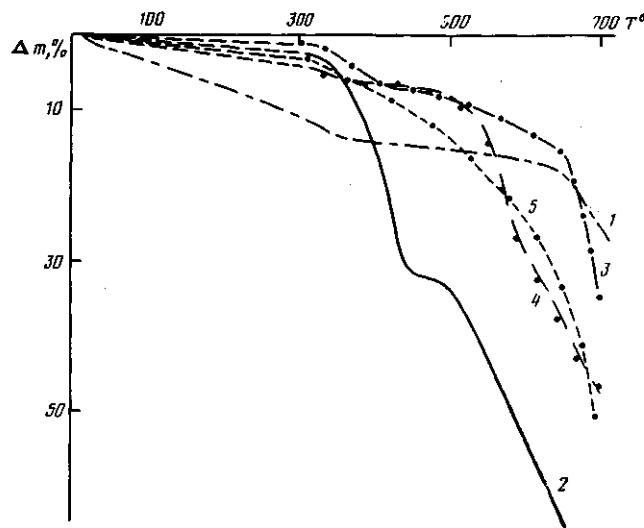


Рис. 2. Кривые потери веса образцов I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5) при термодеструкции в вакууме со скоростью 9,3 град/мин

го процесса. Сильный экзотермический эффект, сопровождающий пиролиз соединений III и IV, также идентичен пиролизу ПИ.

Такой характер пиролиза предполагает сильное внутримолекулярное взаимодействие или сшивку этих соединений. Наличие непредельных связей обуславливает возможность сшивки соединений при повышенной температуре [6]. Данные ИК-спектроскопии образцов, прогретых от 200 до 400° (через 50°), показывают постепенное исчезновение полос, характерных для двойных и тройных связей (рис. 4). По данным ДТА видно, что в этой температурной области происходит изменение теплоемкости образцов, типичное при образовании сшивки с раскрытием кратных связей (рис. 3, а). Экзотермические эффекты с максимумом при 350° для имидов с этиленовыми и при 450° для имидов с ацетиленовыми группами относятся скорее всего к термоокислительной деструкции части концевых групп, которые не успели войти в сплитую структуру ароматического имида.

При термолизе соединений III и IV заметное различие в скорости потери веса наблюдается после 500°. Этот эффект, очевидно, связан с большей активностью тройных связей, которые при высоких температурах образуют более стабильную сетчатую структуру. При пиролизе соединения III происходит частичное окисление тройных связей, приводящее к снижению термостойкости продукта пиролиза соединений III, сопоставимого с термостойкостью соединения IV. Спектры ЯМР ^{13}C в твердом теле исследованных соединений показали, что образцы, прогретые до 400–450°, не содержат тройных связей (79–82 м. д.). Учитывая отсутствие потерь в весе (по данным ТГА) в этом температурном интервале, можно констатировать, что происходит сшивка соединения III за счет тройных связей.

Что касается изменений в спектре ЯМР при прогревании соединения IV, в исходном образце сигналы α - и β -атомов С стирольного фрагмента в явном виде не заметны. Это объясняется, по-видимому, неэффективностью кросс-поляризации для углеродных атомов этиленовой группы из-за ее большой подвижности. Однако при прогреве образца выше 350° в области 40–50 м. д. появляется сигнал, соответствующий сигналу углеродной цепи ПС. Это свидетельствует о сшивании образца IV с раскрытием двойной связи. До 550° не происходит спектральных сдвигов, и лишь при дальнейшем нагревании до 600° интенсивность сигнала 40–50 м. д. падает до нуля. Одновременно наблюдается повышение степени ароматизации термолизованного образца, но она остается ниже, чем у образца III, подтверждая более высокую термостойкость последнего.

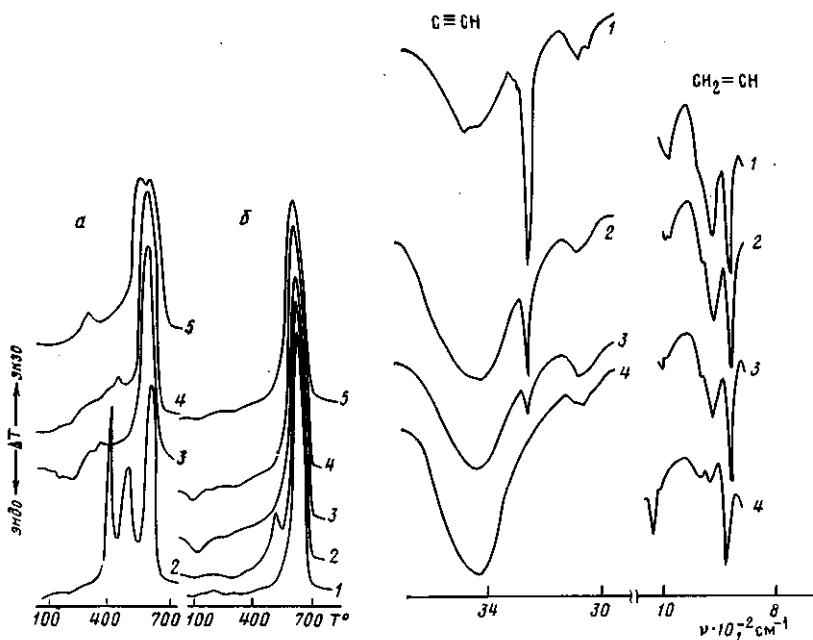


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кривые ДТА термоокисления образцов I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5) до прогревания (а) и прогретых на воздухе при 400° в течение 2 ч (б)

Рис. 4. Изменение характерных полос поглощения двойных и тройных связей в ИК-спектрах образцов 3 и 4, прогретых до 200 (1), 250 (2), 300 (3) и 400° (4)

Характерным для спектров ^{13}C глубоко прогретых образцов III и IV является принципиальное отличие от термодеструкции ПИ типа ПМ [7]. Существенное снижение интенсивности сигнала 154 м. д. (бензольные углероды, непосредственно связанные с кислородом в дифенилоксидном фрагменте) после 500° и полное его исчезновение к 600° при относительной неизменности двух сигналов (165 и 136 м. д.) углеродов имидного цикла свидетельствует о высокой (до 650°) стабильности имидного цикла в данных соединениях по сравнению с известными ПИ. Единственным объяснением этого может служить то, что предварительно происшедшая (около 300°) сшивка в дальнейшем способствует термодеструкции образца по пути расщепления дифенилоксидного фрагмента. Однако необходимо более детальное спектроскопическое исследование для подтверждения этого положения.

Введение концевой норборненовой группы в ароматический имид приводит при нагревании в области 230–350° к термической полимеризации, которая обусловлена разложением концевых групп по механизму, обратному реакции Дильтса – Альдера с образованием сетчатых структур [1]. На кривой ДТА в этой области наблюдается экзоэффект. Потери в весе образца с норборненовыми группами на концах при нагревании в вакууме и на воздухе <8%. На спектре ЯМР для непрогретого образца V имеются характерные сигналы в области 53 и 46 м. д., которые относятся к атомам углерода при норборненовых группах. В интервале 300–450° указанные сигналы полностью исчезают. Это подтверждает вывод об их трансформации в другую форму в данном интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

- Дорошенко Ю. Е. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений/Под ред. Ренард Т. Л., Васильевой-Соколовой Е. А. Т. 17. М., 1982. С. 3.

2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров Н. // Пласт. массы. 1985. № 4. С. 6.
3. Harris F. W., Pamidimukkala A., Gupta R. // J. Macromolec. Sci. A. 1984. V. 21. P. 1117.
4. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. // Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 129.
5. Sazanov Ju. N., Florinsky F. S., Koton M. M. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. P. 781. Sci. 1980. V. 25. № 6. P. 1059.
6. Dynes P. J., Panos R. M., Hamermesh C. L. // J. Appl. Polymer.
7. Грибанов А. В., Широков Н. А., Колникова Е. Ф., Федорова Г. Н., Борисова Т. И., Кольцов А. И., Михайлова Н. В., Гладкова Л. Г., Секей Т., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2351.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.XI.1987

THERMAL ANALYSIS OF MODEL REACTIVE POLYIMIDES

Simanovich I. Ye., Zhukova T. I., Fedorova G. N., Yelkin A. Yu.,
Kalinina I. V., Mikhailova N. V., Sazanov Yu. N.,
Gribanov A. V., Koton M. M.

Summary

Thermal transformations of some oligoimides on the basis of pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ester having various end reactive groups have been studied by DTA, TGA, TVA, IR- and ^{13}C NMR spectroscopy methods. Proceeding of structurization in the wide temperature range was shown.