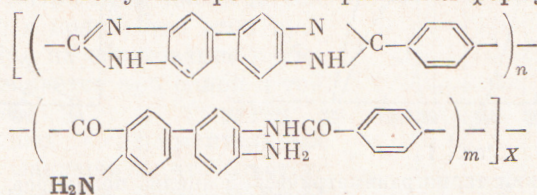


Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Ю. Е. ДОРОШЕНКО, В. А. ХОМУТОВ, Р. Д. ФЕДОРОВА

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПИРРОНОВ

Наличие аномальных звеньев в макромолекулах ряда термостойких полимеров, делающее их разноразными полимерами и являющееся причиной снижения их термостойкости, было показано на ряде примеров ⁽¹⁾. Обычно эти аномальные звенья представляют собой оставшиеся незациклизрованными звенья исходного полимера. Так, в случае полибензимидазолов оказалось, что они содержат значительное количество исходных аминокетидных звеньев и поэтому их строение выражается формулой ^(2, 3):

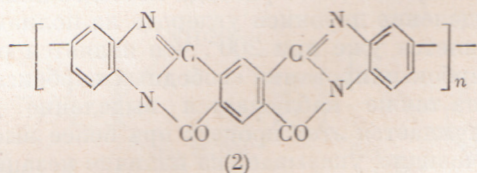
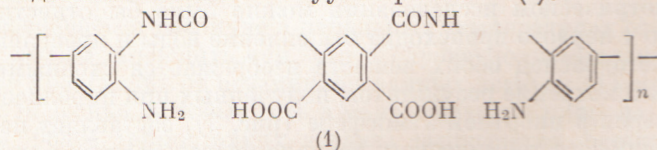


Впервые возможное влияние аномальных звеньев на термостойкость полигетероариленов отметили Марвел и Казей ⁽⁴⁾ на примере полипиридинов, полученных ими путем циклизации кетоксима полиметилвинилкетона под влиянием хлористого водорода. Впоследствии другие авторы ⁽¹⁻⁷⁾ отмечали наличие химической дефектности макромолекул у ряда разноразных полигетероариленов и пытались связать это с их термостойкостью.

Особенно интересно было выяснить зависимость термостойкости от наличия аномальных звеньев у таких представителей лестничных полимеров, как пирроны, от которых на основании теоретических соображений, высказанных Тесслером, ожидали более высокой термостойкости, чем наблюдаемая на самом деле ⁽⁸⁾.

В настоящем исследовании была проведена термическая деструкция полиамидоаминокислоты и пиррона и определен состав летучих продуктов пиролиза для выяснения влияния незациклизованных участков в молекуле полигетероариленов на начальную температуру их разложения, т. е. на их термостойкость.

В качестве объектов исследования выбраны полиамидоаминокислота (1) на основе 3,3'-диаминобензидаина и пиромеллитового диангидрида, синтезированная методом низкотемпературной поликонденсации, и полибензоилбензимидазол (2) (пиррон), полученный термической циклодегидратацией этой полиамидоаминокислоты в вакууме при 350° ⁽⁹⁾.



Исследованные нами и.-к. спектры этих полимеров подтверждают указанное строение звена. Динамический термогравиметрический анализ проводили в инертной атмосфере на электронных термовесах типа Б-60 фирмы «Дам» (Франция) и на воздухе на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи (Венгрия).

Эти же полимеры подвергались пиролизу в инертной атмосфере в замкнутом объеме пиролитического устройства с последующим газохроматографическим анализом летучих продуктов деструкции.

Для газохроматографического анализа были применены: детектор по теплопроводности, колонка, наполненная «Порапаком С», длиной 2,4 м для

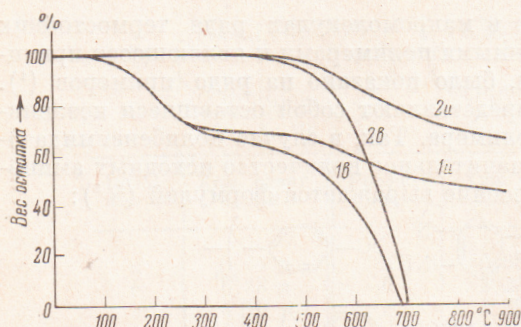


Рис. 1

Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ полимеров. 1 — полиамидоаминокислота, 2 — полибензоилбензимидазол (в — на воздухе, и — в инертной атмосфере). Скорость нагревания 5 градусов в мин.

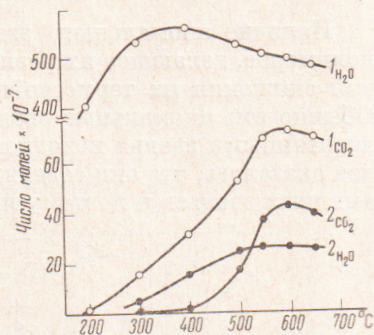


Рис. 2

Рис. 2. Содержание воды и углекислоты в летучих продуктах пиролиза полиамидоаминокислоты (1) и полибензоилбензимидазола (2) при разных температурах (продолжительность нагревания в атмосфере аргона при каждой температуре 8 мин., навеска 5 мг)

разделения водорода, метана, двуокиси углерода, этилена, этана и воды: колонка, наполненная цеолитом СаА (5 Å), длиной 1,2 м для разделения водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода. Газом-носителем являлся аргон. Температура колонок при анализе на «Порапаке С» 80°, на цеолите СаА (5 Å) 30°, расход газа-носителя соответственно 30 и 40 мл/мин.

Обсуждение результатов. На рис. 1 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа исследованных образцов полимеров в атмосфере гелия (кривые 1_и, 2_и) и на воздухе (кривые 1_в, 2_в). Как видно, полиамидоаминокислота (кривые 1_в, 1_и) начинает разлагаться с выделением летучих продуктов при более низкой температуре (в области 100°), чем полибензоилбензимидазол (кривые 2_в, 2_и), который начинает разлагаться только при ~ 400°. Различие в поведении на воздухе и в инертной атмосфере обычно есть у всех полимеров.

Наблюдавшееся нами различие полиамидоаминокислоты и пиррона при термогравиметрическом исследовании можно было бы отнести только за счет того, что у первого происходит отщепление воды и превращение в пиррон, после чего распад обоих веществ изображается сходными кривыми.

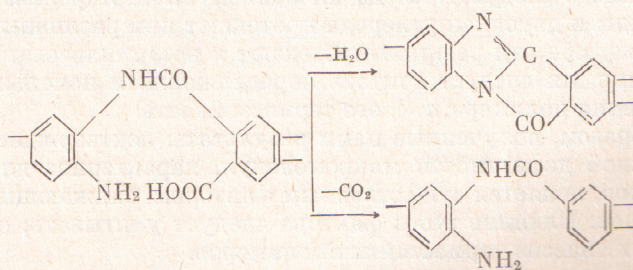
Однако рассмотрение результатов, полученных при пиролизе указанных выше полимеров в инертной атмосфере (рис. 2), заставляет нас по-иному представить процесс термического распада исследованных полимеров. Как видно из рис. 2, выделение двуокиси углерода из полиамидоаминокислоты (кривая 1_{CO₂}) начинается уже при 200°, что является результатом протекания реакции декарбоксилирования свободных карбоксильных групп.

В случае пиррона также наблюдается выделение двуокиси углерода (рис. 2, 2_{CO₂}), но начинается этот процесс при более высокой температуре (около 350°), что, очевидно, указывает на наличие незациклизованных уча-

стков, содержащих карбоксильные группы, претерпевающие декарбоксилирование. При этом возможно также и декарбоксилирование карбоксильных групп, возникающих в результате гидролиза имидных связей под действием выделяющейся воды. Однако последняя реакция не отражается на общем характере процесса, так как гидролиз происходит под влиянием той воды, которая образуется при замыкании гетероцикла. Она может влиять лишь на расположение незациклизованных звеньев.

Исследование других продуктов термического распада показало, что выделение метана и водорода начинается при 400° , окиси углерода и других углеводородов при 500° . При этом наблюдается отличие только в количестве этих продуктов распада, а их образование в обоих случаях начинается при одной и той же температуре.

Из полученных экспериментальных данных можно заключить, что ответственными за начальный распад полимеров являются свободные карбоксильные группы в полиамидоаминокислоте и незациклизованные фрагменты в полибензоилбензимидазоле. Картина распада полимеров при пиролизе будет следующей. На начальной стадии деградации ($200 - 400^{\circ}$) имеют место лишь две реакции: 1) отщепление воды и 2) отщепление двуокиси углерода. Обе эти реакции должны происходить в незациклизованных звеньях, что можно изобразить следующей схемой:



Наблюдающееся различие в начальных температурах отщепления углекислоты можно объяснить тем, что в случае полиамидоаминокислоты отщепление происходит от незациклизованных звеньев (1) менее термостойких, чем те звенья, которые есть в макромолекуле пиррона. Строение этих, очевидно, более термостойких звеньев выражается формулами (3), (4), (5) и (6).

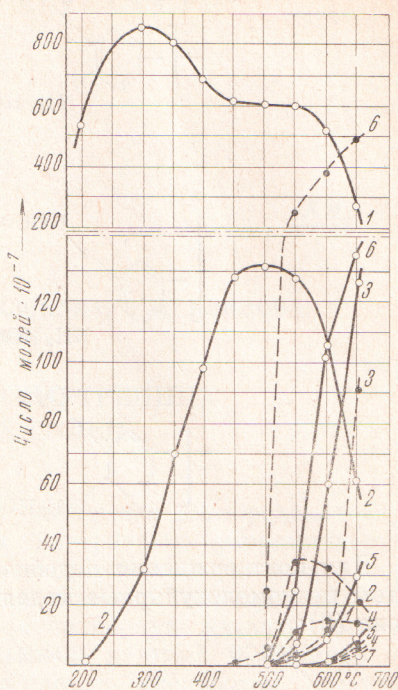
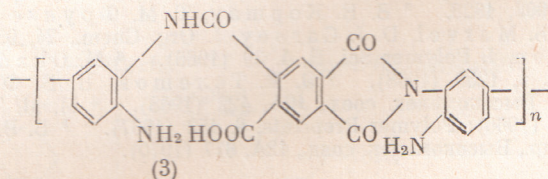
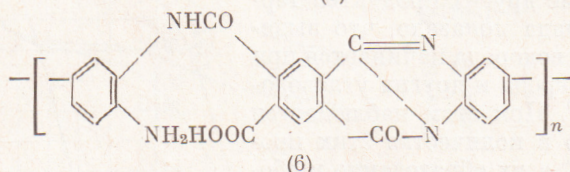
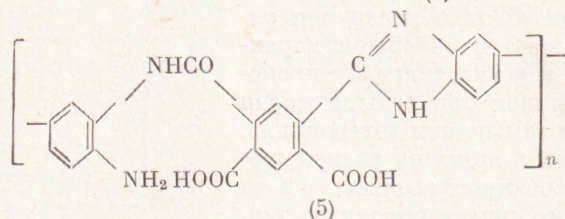
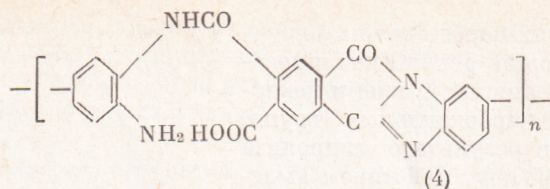
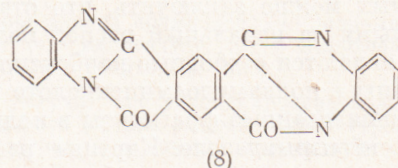
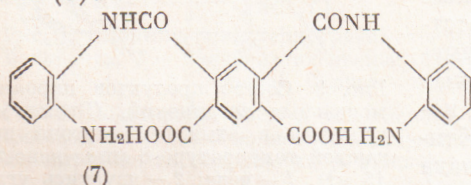


Рис. 3. Состав продуктов пиролиза модельных соединений. (Время нагревания в атмосфере аргона при каждой температуре 8 мин., навеска 15 мг). 1 — вода; 2 — двуокись углерода; 3 — водород; 4 — этилен; 5 — метан; 6 — окись углерода; 7 — этан (сплошная линия — амидоаминокислота, пунктир — бензоилбензимидазол)



Для подтверждения подобного представления нами были синтезированы низкомолекулярные модели звена амидоаминокислоты (7) и пиррона (8):



Результаты термического распада этих модельных соединений приведены на рис. 3, из которого видно, что распад соединений 7 с выделением углекислоты также начинается при 200°, в то время как у соединений 8 — лишь при 450°.

Таким образом, исследование модельных соединений привело к подтверждению данных, полученных для полимеров.

Из сказанного следует, что на начальном этапе пиролиза реакции отщепления воды и двуокиси углерода протекают при различных температурах. Поскольку обе эти реакции протекают в незациклизованных звеньях, то, естественно, их следует считать определяющими начальную температуру разложения полимера, т. е. его термостойкость.

Таким образом, полученные нами результаты подтверждают, что наличие химической дефектности макромолекул, характерное для разноразветвленных полимеров, является существенным фактором, снижающим термостойкость пирронов. Влияние этого фактора следует учитывать, очевидно, и в случае других классов термостойких полимеров.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 376. ² В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1828. ³ В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., ДАН, 149, 104 (1963). ⁴ C. S. Marvel, D. J. Cassey, J. Org. Chem., 24, 957 (1959). ⁵ J. K. Stille, E. Mainen, J. Polymer Sci. B, 4, 39 (1966). ⁶ M. Okada, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. A, 1, 1259 (1968). ⁷ Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдман, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 10A, 422 (1968). ⁸ M. M. Tessler, J. Polymer Sci. A, 1, 2521 (1966); Polymer Preprints, 8, 152 (1967). ⁹ В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Высокомолек. соед., 12A, 677 (1970).