

УДК 547.7+543.226

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН, Ю. Н. САЗАНОВ,
Л. А. ШИБАЕВ

О РОЛИ ГИДРОЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ МОДЕЛЕЙ ПОЛИИМИДОВ

Выяснению роли процессов гидролиза при термодеструкции полиимидов посвящен ряд исследований (¹⁻³), однако опубликованные данные часто носят противоречивый характер и до сих пор проблема остается мало изученной. В настоящей работе приведены результаты изучения некоторых особенностей процессов гидролиза при термо- и термоокислительной деструкции полиимидов. В качестве объектов исследования были выбраны низкомолекулярные соединения, моделирующие отдельные фрагменты (в том числе и дефектные) цепи полипиромеллитимида (ПМ): N-фенилфталимид, дифениловый эфир, бензойная кислота, диаминодифениловый эфир, диангидрид пиромеллитовой кислоты, N-фенилбензамид.

Наличие факта гидролиза имидных циклов (⁴) установлено при выяснении причины образования CO_2 в процессе термодеструкции полиимидов. В ряде работ (^{5, 6}) присутствие CO_2 среди продуктов, образующихся при деструкции имидных циклов, связывалось с наличием внутримолекулярной имидо-изоимидной перегруппировки. Между тем, весьма характерно, что масс-спектрометрический пик CO_2 при 570° , полученный при деструкции полиимидов в вакууме, строго совпадает по максимуму с пиками CO и H_2O (⁷). Такое совпадение пиков CO_2 и H_2O можно было связать с протеканием высокотемпературного гидролиза имидных циклов. Как было показано нами (²) на примере N-фенилфталимида (I), при температуре выше 500° добавки H_2O не только ускоряют процесс деструкции I, но и существенно меняют состав продуктов пиролиза. Так, при 540° соотношение CO/CO_2 меняется от 50 до 0,5, а скорость процесса возрастает ~ в 15 раз при переходе от термодеструкции к термогидролизу I. На рис. 1 представлена кривая образования газообразных продуктов (CO и CO_2) при термогидролизе I. Для сравнения приведена кривая образования газообразных продуктов при термодеструкции бензойной кислоты (II). Представляет интерес не только совпадение температурных интервалов и скорости образования газообразных продуктов I и II, но и близкое значение CO/CO_2 , колеблющееся от 0,2 до 0,5. (Следует заметить, что термодеструкция I не наблюдается вплоть до 540° .) Очевидно, реакция гидролиза имидных циклов становится возможной при температуре, при которой сравнительно быстро начинает протекать термодеструкция продуктов гидролиза, например фталевой кислоты в случае гидролиза I. Этот процесс вызывает смещение равновесия гидролиз — дегидроциклизация в сторону образования кислоты, разрушающейся с достаточно высокой скоростью в указанном интервале температур.

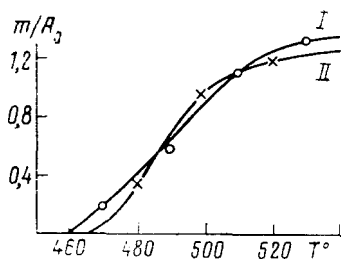


Рис. 1. Кривые газовой выделения при термогидролизе N-фенилфталимида (I) и термодеструкции бензойной кислоты (II). (Ордината: m — количество г-моль газообразных продуктов, A_2 — количество г-моль взятого вещества)

По мере подъема температуры и развития процессов деструкции в полиимидах в условиях вакуума, увеличивается количество реакций, приводящих к образованию молекул H_2O . На примере N-фенилбензамида (III) было показано, что, начиная с 460° , термодеструкция этого соединения, моделирующего дефектные, недоимидизованные звенья полиимидов, включает стадию образования молекул воды, в результате чего наряду с гомолитическим распадом III протекает его гидролиз. Добавка H_2O к III мало что меняет в скорости процесса разложения и конечных продуктах распада. Другим примером подобных реакций может служить реакция между концевыми аминными группами и карбонильными группами имидных

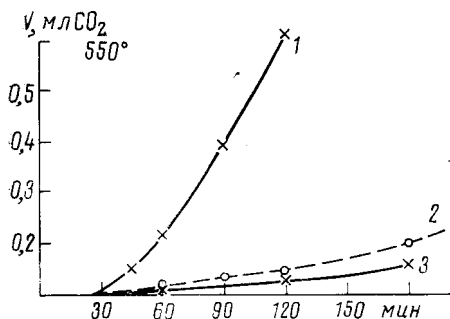


Рис. 2

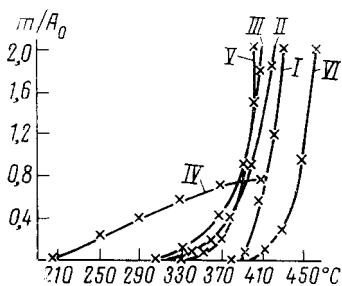


Рис. 3

Рис. 2. Кривые выделения CO_2 при термодеструкции N-фенилфталимида (2), диаминодифенилового эфира (3) и их механической смеси (1)

Рис. 3. Кривые газовой выделенности при термоокислительном разложении модельных соединений. I — N-фенилфталимид. II — бензойная кислота, III — N-фенилбензамид, IV — диаминодифениловый эфир. V — диангидрид пиромеллитовой кислоты. VI — дифениловый эфир

соединения, разлагающиеся при 500° и выше. На рис. 2 представлены кривые газовой выделенности CO_2 для I, диаминодифенилового эфира (IV) и их механической смеси. Видно, что при температуре 540° происходит энергичная реакция, одной из стадий которой является гидролиз имидных циклов, сопровождающийся выделением CO_2 .

При термоокислительной деструкции полиимидов количество реакций, приводящих к образованию H_2O , увеличивается по сравнению с термодеструкцией, в связи с чем представляет интерес проследить роль гидролитических процессов и в ходе термоокислительного разложения. На рис. 3 представлены кривые газообразования при термоокислении модельных соединений I, II, III, IV, а также диангидрида пиромеллитовой кислоты V и дифенилового эфира (VI). Видно, что наименьшей стабильностью к термоокислению обладает IV, причем следует отметить, что поглощение кислорода при этом и выделение молекул H_2O начинается при температуре $\sim 200^\circ$. Наибольший интерес представляет поведение моделей, имитирующих основное звено ПМ — I и VI. Было показано, что дифениловый эфир не подвергается гидролизу в условиях вакуума во всем исследуемом интервале температур. В то же время, добавка воды к VI в условиях термоокислительного разложения сдвигает кривую газообразования на $20-30^\circ$ в сторону более низких температур. Этот эффект может быть связан или с гидролизом VI, ввиду быстрого термоокисления продуктов гидролиза, или с гидролизом первичных продуктов окисления VI. Присутствие воды при термоокислении I также приводит к аналогичному смещению кривой газообразования. Гидролиз I протекает с заметной скоростью при этих температурах из-за быстрого термоокисления продуктов гидролиза I.

Таким образом, роль гидролитических реакций в процессах термо- и термоокислительной деструкции полиимидов существенна, что необходимо

учитывать как при изучении термической стабильности, так и при работе по синтезу новых термостойких полимеров.

Термодеструкцию модельных соединений проводили в двухкамерных ампулах, с остаточным давлением 10^{-2} мм рт. ст. Навеска модельного соединения 20 мг, количество H_2O $(0,3-0,5) \cdot 10^{-3}$ г-мол. Начальное давление кислорода в ампулах при термоокислении 0,25 атм. Продукты термо- и термоокислительного разложения анализировали на хроматографе «Цвет-4» по известной методике ⁽⁸⁾.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
22 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Родэ, П. Н. Грибкова и др., Высокомолек. соед., т. А12, 1566 (1970).
² В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., там же, т. А14, 1924 (1972). ³ В. К. Беляков, там же, т. Б15, 99 (1973). ⁴ М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов и др., ДАН, т. 213, 594 (1973). ⁵ T. H. Johnson, C. A. Caulin, J. Macromol. Chem., v. A3, 1161 (1969).
⁶ В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Высокомолек. соед., т. А16, 2171 (1974).
⁷ Т. Секей, Ф. Тим и др., Международн. симп. по поликонденсации, Варна (Болгария), 1975, стр. 10. ⁸ D. P. Manka, Anal. Chem., v. 36, 480 (1964).