

И. А. Новаков, Р. В. Брунилин, Д. С. Мякишев

**ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИИМИДОВ
НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА,
4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА
И [2-(АМИНОМЕТИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-3-ИЛ]АНИЛИНОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: brunilin@vstu.ru

Изучены особенности термической деструкции сополиимидов на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов. Определены эффективные энергии активации процесса термической деструкции. Показано, что в случае бициклосоодержащих полиимидов, гидролитические реакции в меньшей степени сказываются на процессе термической деструкции по сравнению с полностью ароматическими полиимидами.

Ключевые слова: полиимиды, термическая деструкция, кинетика, эффективная энергия активации

Полиимиды (ПИ) являются классом термостойких полимеров, широко применяемым в различных областях техники благодаря уникальному сочетанию термических, электрических и физико-механических свойств.

Ранее авторами были определены температуры начала термической деструкции и температуры стеклования сополиимидов на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира, и [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов, с содержанием последних 20 % мол [1]. Однако температуры начала деструкции являются только одним из параметров, характеризующих термическую устойчивость полимеров. Одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к действию высоких температур, является величина эффективной энергии активации термического разложения, которая используется при изучении механизмов термиче-

ской деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов.

В связи с этим авторами была исследована кинетика термической деструкции указанных выше сополиимидов и определены значения эффективной энергии активации термического разложения. В качестве объекта сравнения использовали полностью ароматический полиимид на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (аналог промышленного полиимида ПМ).

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолгГТУ.

Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) очищали сублимацией в вакууме при 220-230 °С/266 Па.

© Новаков И. А., Брунилин Р. В., Мякишев Д. С., 2024.

* Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) квалификации «ч» (содержание основного вещества 99,8 %) использовали без дополнительной очистки.

3-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]-гепт-3-ил]-анилин (м-АМБЦГА) и 4-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]-гепт-3-ил]анилин(п-АМБЦГА) получали и очищали в соответствии с методикой [2].

N,N-диметилформамид (ДМФА) квалификации «хч» дополнительно осушали кипячением над СаН₂ в течение 8 часов и последующей перегонкой, хранили над молекулярными ситами 4Å.

Синтез (со)полиимидов проводили двухстадийной поликонденсацией, через стадию выделения полиамидокислоты, по стандартной методике с использованием в качестве растворителя ДМФА. Концентрация растворов полиамидокислоты (ПАК) на стадии синтеза 13÷20 % масс. Выход полимеров количественный. Приведенная вязкость 0,5 % растворов ПАК в ДМФА $\eta_{\text{пр}} = 3,40\text{--}4,00$ дл/г.

Пленки (со)полиимидов формовали поливом на стеклянную подложку. Имидизацию проводили термическим методом. Сформованную пленку полиамидокислоты в течение 30 минут нагревали от 20 до 120 °С при давлении 0,2–0,3 кПа и выдерживали в этих условиях в течение 30 минут. Затем в течение 1 часа температуру повышали до 300 °С и выдерживали в этих условиях еще 30 минут.

Вязкость 0,5 % растворов ПАК измеряли в вискозиметре ВПЖ-2 при 25±0,1 °С в ДМФА. Диаметр капилляра 0,56 мм.

Термические свойства образцов полиимидов изучали на синхронном термоанализаторе «STA 449 F3 Jupiter» (фирма «NETZSCH»). Анализ проводили в атмосфере инертного газа (аргона). Масса навески образца – 20–30 мг. Скорость нагрева – 5 К/мин, температурный диапазон измерений – 25–1000 °С.

Обсуждение результатов

Для изучения кинетики термической деструкции бициклических сополиимидов авторами был выбран метод, предложенный А. W. Coats и J. P. Redfern [3]. Преимуществом метода является сравнительная простота, возможность использования одной полной термогравиметрической кривой. Кроме этого, данный метод позволяет одновременно определить и порядок процесса деструкции, и эффективную энергию активации.

Для реакций, порядок которых неизвестен, А. W. Coats и J. P. Redfern получили следующее выражение:

$$\lg \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \lg \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{2,3RT},$$

где α – массовая доля образца, разложившаяся за время t ; a – скорость нагревания; n – порядок реакции; E – энергия активации, Дж / моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж / (моль·К).

Порядок реакции определяют подстановкой различных значений n . При правильном выборе n зависимость $\lg[1 - (1 - \alpha)^{1-n}] / (T^2(1 - n))$ от $1/T$ или $\lg[-\ln(1 - \alpha) / T^2]$ при $n = 1$ от $1/T$ имеет вид прямой линии с наклоном, определяемым величиной $-E/2,3R$. Величину $\lg(AR/aE)[1 - (2RT/E)]$ можно считать постоянной для большинства значений E и интервала температур, в котором протекает большинство реакций.

Для расчета использовали кривые термодеструкции, полученные при скорости нагревания 5 град/мин (см. рисунок).

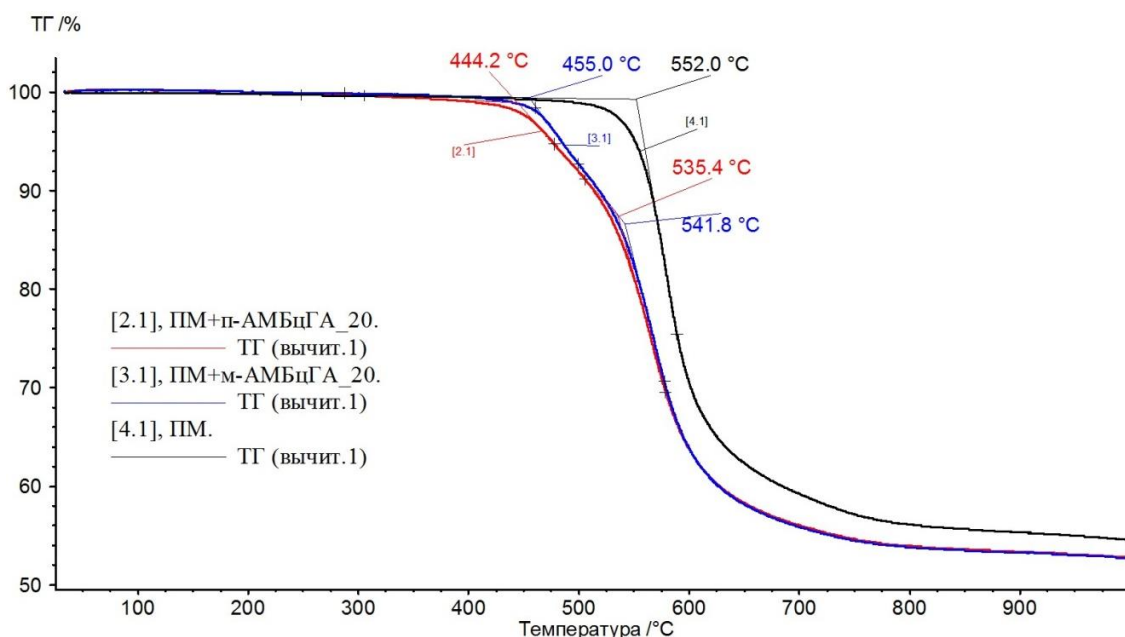
Результаты исследований представлены в таблице.

Полученные при расчете графические зависимости имеют несколько линейных участков (коэффициент корреляции > 0,98) при n близком к одному (0,9÷1,1). Первый порядок реакции хорошо отвечает классическим представлениям о механизмах термической и термоокислительной деструкции для большинства полимеров. Перегибы на графиках коррелируют с соответствующими температурами на кривых ТГА изученных (со)полиимидов.

Изменение значений энергии активации в процессе термической деструкции свидетельствует об изменении механизма распада этих полимеров при повышении температуры. Подобный характер деструкции применительно к аррениусовской зависимости был отмечен во многих работах по исследованию термодеструкции ароматических полиимидов [4; 5]. Причем в случае полиимидов, полученных двустадийным методом, низкотемпературный участок обычно имеет меньшую энергию активации и связан с преобладанием реакций гидролитического расщепления амидных связей оставшихся незациклизованными полиамидокислотных звеньев (для ранее изученных ароматических полиимидов, энергия активации таких процессов составляла $E_a = 40\text{--}80$ кДж/моль [6]). Гидролитические процессы могут развиваться

как за счет адсорбированной полимером влаги, так и за счет воды, выделяющейся в ходе термодеструкции. Высокотемпературный участок

обычно связывают с процессами гомолитического распада полимерной цепи ($E_a = 160\text{--}360$ кДж/моль [6]).



Кривые ТГА для сополиимидов на основе ПМДА, ДАДФЭ и [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов

Таблица

Параметры термической деструкции, рассчитанные по методу Коутса и Редферна для (со)полиимидов на основе ПМДА, ДАДФЭ, [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов и АЭАФА

Диамин		E_{a1} , кДж/моль	E_{a2} , кДж/моль	E_{a3} , кДж/моль	Температура перегиба, °C
Структура	% мол.				
п-АМБцГА	20	31,385	129,823	84,029	436/474
м-АМБцГА	20	48,340	185,005	91,734	448/483
ДАДФЭ	100	25,863	252,145	—	520/—

Полученные результаты вполне соответствуют этим представлениям. Причем значения энергий активации низкотемпературного участка для бициклодержащих сополиимидов выше, чем для полностью ароматического, что хорошо коррелирует с их более высокой гидролитической устойчивостью. В свою очередь, процессы высокотемпературного гомолитического распада полимерной цепи для полностью ароматического полиимидов имеют наибольшее значение энергии активации, что соответствует его большей термической устойчивости.

Следует отметить, что хотя значения энергии активации низкотемпературных участков несколько ниже приведенных в литературе, в тоже время значение энергии соответствующее основному процессу деструкции для полностью ароматического полиимидов, взятого для

сравнения, достаточно хорошо совпадает с литературными данными (266,2 кДж/моль [7]). Это позволяет считать найденные значения энергии активации вполне достоверными.

Сравнение данных, полученных для сополиимидов на основе м-АМБцГА и п-АМБцГА, показывает, что, несмотря на близкие значения температур начала термической деструкции, величины эффективных энергий активации для сополиимидов на основе м-замещенного диамина заметно выше, чем для сополиимидов на основе п-АМБцГА. Вероятно, это связано с более плотной упаковкой макромолекул полимеров на основе м-АМБцГА. Зависимость плотности упаковки макромолекул от строения бициклических диаминов были ранее установлены на примере растворимых полиимидов на основе этих диаминов [8].

Выводы

Таким образом, несмотря на пониженную в целом термостойкость сополиимидов на основе бициклических диаминов, в сравнении с полностью ароматическими, процессы гидролитического распада амидных связей в начальный момент термической деструкции для бициклосо-державших сополиимидов имеют более высокие значения эффективной энергии активации.

Более высокие значения эффективной энергии активации термической деструкции для сополиимидов на основе м-АМБЦГА позволяют прогнозировать его большую устойчивость к тепловому старению по сравнению с аналогичными полимерами на основе п-замещенного диамина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследование термических и термомеханических свойств сополиимидов на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилоксида и [2-(аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Д. А. Кудрявцева, А. А. Соломатина, Е. М. Сухарева // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12 (259) / ВолГТУ. – Волгоград, 2021. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 115–118.
2. Синтез 2-(аминоалкил)-3-(аминофенил)бицикло[2.2.1]гептанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 511–513.
3. Ozawa, T. On the method of Coats and Redfern for the kinetic analysis of thermoanalytical data// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1973. – Vol. 5, № 4. – P. 499–500.
4. Механизм термического разложения ароматических полиимидов различного химического строения / Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова // Высокомолек. соед. А. – 1970. – Т. 12, № 4. – С. 873–884.
5. Рафигов, С. Р. Изучение термического и термоокислительного старения и стабилизации полиимидов / С. Р. Рафигов, И. А. Архипова, Н. И. Букетова // Высокомолек. соед. Б. – 1970. – Т. 12, № 3. – С. 234–237.
6. Бессонов, М. И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
7. Павлова, С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии) / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
8. Новаков, И. А. Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино)- и (2-аминометил)-бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2010. – Т. 52, № 10. – С. 1861–1865.

REFERENCES

1. Issledovanie termicheskix i termomexanicheskix svoystv sopoliimidov na osnove piromellitovogo diangidrida, 4,4'-diaminodifeniloksida i [2-(aminometil)biciklo[2.2.1]hept-3-il]anilinov / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, D.A. Kudryavceva, A.A. Solomatina, E.M. Suxareva // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskix monomeroi polimerny'x materialov. - Volgograd, 2021. - № 12 (259). - С. 115-118.
2. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicycle[2.2.1]heptanes / Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунилин Р. В., Бакшаева А. А., Сорокина Е. В. // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, №3. – P. 761-763. doi 10.1134/S1070363215030378.
3. Ozawa, T. On the method of Coats and Redfern for the kinetic analysis of thermoanalytical data// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1973. – vol. 5, №4. –P.499-500.
4. Mexanizm termicheskogo razlozheniya aromaticheskix poliimidov razlichnogo ximicheskogo stroeniya / Krasnov E.P., Akseanova V.P., Xar'kov S.N., Baranova S.A. // Vy'sokomolek. soed. A. – 1970. – T. 12, № 4. – S. 873-884.
5. Rafikov, S.R., Arxipova I.A., Buketova N.I. Izuchenie termicheskogo i termookislitel'nogo stareniya i stabilizacii poliimidov // Vy'sokomolek. soed. B. – 1970. – T. 12, № 3. – S. 234-237.
6. Poliimidy – klass termostojkix polimerov / Bessonov M.I. [i dr.], – L.: Nauka, 1983. – 328s.
7. Pavlova, S. A., Zhuravleva I.V., Tolchinskij Yu.I. Termicheskij analiz organicheskix i vy'sokomolekulyarny'x soedinenij (Metody` analiticheskoy ximii) – M.: Ximiya. 1983. 120s.
8. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino)- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potaenkova // Polymer Science Series B. – 2010. – Vol. 52, № 9-10. –P. 609-613. doi 10.1134/S1560090410090137.

I. A. Novakov, R. V. Brunilin, D. S. Myakishev

STUDYING THE FEATURES OF THERMAL DESTRUCTION OF COPOLYIMIDES BASED ON PYROMELLITE DIANHYDRIDE, 4,4'-DIAMINODIPHENYL ETHER AND [2-(AMINOMETHYL)BICYCLO[2.2.1]HEPT-3-YL]ANILINES

Volograd State Technical University

Abstract. The features of thermal destruction of copolyimides based on pyromellite dianhydride, 4,4'-diaminodiphenyl ether and [2-(aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines were studied. The effective activation energies of the thermal destruction process were determined. It has been shown that in the case of bicyclic polyimides, hydrolytic reactions have a lesser effect on the process of thermal destruction compared to fully aromatic polyimides.

Keywords: polyimides, thermal degradation, kinetics, effective activation energy