

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1961

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

IV. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

C. P. Рафиков, Р. А. Сорокина

Химические превращения полиамидов различного строения при повышенных температурах в отсутствие кислорода изучались весьма интенсивно [1]. Установлено, что направление и глубина этих превращений зависят как от химического строения полиамидов, так и от температуры и наличия активных химических агентов [2]. Во многих случаях выяснен механизм протекающих при этом реакций, приводящих в целом к деструкции полиамида [3].

Между тем вопросы, связанные с изменением свойств полиамидов при повышенных температурах в присутствии кислорода, изучались очень мало, несмотря на их несомненный теоретический интерес и практическую важность для переработки и эксплуатации полиамидов. В литературе имеются лишь единичные указания о влиянии кислорода на полиамиды при повышенных температурах. Так, еще в 1941 г. один из нас [4] наблюдал образование трехмерных структур при нагревании полигексаметиленадипинамида (анида) на воздухе, о чем можно было судить по потере его растворимости и плавкости, при наличии способности к сильному набуханию в крезоле и минеральных кислотах. Позднее это явление исследовалось более подробно и было показано [5], что образование трехмерной структуры у полигексаметиленадипинамида является следствием окислительных радикально-цепных реакций, которые могут быть ингибированы добавкой гидрохинона. Впоследствии было найдено [6], что даже при сравнительно мягких условиях (при переосаждении и высушивании полиамидов на воздухе) протекают необратимые изменения в сторону образования разветвленных структур. Имеется также одно указание в патентной литературе [7], где утверждается, что при кратковременной обработке расплавленных полиамидов кислородом или воздухом при 125—450° (выше температуры плавления соответствующего полиамида) происходит значительное повышение их прочности и гибкости.

Представлялось интересным провести более систематическое изучение поведения полиамидов различного строения при нагревании их в присутствии кислорода в широком температурном интервале и в различных агрегатных состояниях. Объектами для исследования были выбраны анид (полигексаметиленадипинамид), капрон (поликапропиамид), энант (полиэнантоамид) и анид Г-669 (смешанный полимер, полученный при поликонденсации смеси капролактама, соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соли АГ) и соли гексаметилендиамина и азелайновой кислоты, взятых в соотношениях 2:1:1). Предварительными опытами было установлено, что при нагревании пленок и волокон из указанных полиамидов в течение длительного времени на воздухе при 80—90° происходит лишь незначительное изменение их физико-химических свойств, хотя полиамиды при этом и подвергаются существенному окислению, о чем можно судить по интенсивной реакции на перекиси [8].

Экспериментальная часть

Взятые для изучения исходные полиамиды имели следующие характеристики:

1. Анид в виде крошки, промыщленный образец, высушенный при 80° в течение 80 час.; содержание влаги (по Фишеру) $\sim 0,15\%$, мол. вес по вязкости 23 500, $[\eta] = 1,28$; эквивалент нейтрализации COOH-групп 28 000; эквивалент нейтрализации NH₂-групп 3500.

2. Анид в виде волокна № 34 (толщина волокон $\sim 0,01\text{ mm}$), промыщленный образец, мол. вес по вязкости 18 700, $[\eta] = 1,03$, эквивалент нейтрализации COOH-групп 28 000. Волокно предварительно промывали бензolem от замасливателя и высушивали на воздухе.

3. Капрон в виде крошки, промыщленный образец, высушенный при $70-80^{\circ}$ в течение 80 час.; мол. вес по вязкости 20 800; $[\eta] = 1,1$; эквивалент нейтрализации COOH-групп 4700; NH₂-группы отсутствуют.

4. Волокно капрон, промыщленный образец, толщина волокон $\sim 0,01\text{ mm}$, мол. вес по вязкости 20 700. Освобождено от замасливателя и высушено.

5. Капроновая пленка ПК-4, промыщленный образец, полученный на непрерывной установке с АГ-солью в качестве катализатора, толщина 0,04–0,05 mm; пленка ориентирована в одном направлении, $[\eta] = 0,9$.

6. Энант в виде крошки, опытный образец, мол. вес по вязкости 20 000, $[\eta] = 0,98$, эквивалент нейтрализации COOH-групп 4000; эквивалент нейтрализации NH₂-групп 172 000, высушен при 80° , содержание влаги по Фишеру 0,08%.

7. Волокно энант, опытный образец, толщина волокон 0,012 mm; мол. вес по вязкости 21 500, $[\eta] = 1,27$. Освобождено от замасливателя и высушено на воздухе.

8. Анид Г-669 в виде крошки, опытный образец, стабилизированный уксусной кислотой; мол. вес по вязкости 15 900, $[\eta] = 0,8$; эквивалент нейтрализации COOH-групп 6600; аминогруппы отсутствуют. Высущен в вакууме при 60° , содержание влаги 0,2%.

Определения вязкости растворов, концевых групп, содержания воды и других характеристик проводили по методам, описанным ранее [2].

Первую серию опытов по термоокислению проводили при температурах ниже температуры плавления полиамида. Для этой цели брали волокна и пленки, которые подвешивали на стеклянные подставки в термостате и нагревали в течение 8 час. в слабом токе воздуха. После нагревания определяли растворимость и набухаемость пленок и волокон в μ -крезоле, соляной и серной кислотах, определяли характеристическую вязкость растворов, проводили качественные реакции на перекиси и реакцию Эрлиха, определяли некоторые механические свойства; в отдельных случаях проводили элементарный анализ.

Вторую серию опытов проводили в расплаве при различных температурах в колбе с саблевидным отростком, снабженной барботером и системой улавливания продуктов реакции. В зависимости от поставленной цели через расплав полиамида пропускали или азот, очищенный от кислорода, или технический азот, содержащий 0,8–0,9% кислорода, или воздух. Во всех случаях газы предварительно высушивали в двух колонках с пятиокисью фосфора, нанесенной на асбест.

Результаты опытов и их обсуждение

Первая серия опытов была проведена с целью сравнительной оценки влияния строения полиамидов на температурные пределы, вызывающие образование трехмерных структур, что контролировалось определением изменения растворимости и визкозиметрических характеристик. Основные результаты представлены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, при нагревании полиамидных волокон и пленок в присутствии кислорода в течение 8 час. при 140°

наблюдается заметное изменение их физико-химических свойств. Эти изменения делаются более значительными с повышением температуры. Общая тенденция при этом выражается в падении характеристической вязкости растворов и повышении константы Хаггинса. При более высокой температуре происходит образование нерастворимого и неплавкого продукта. Одновременно углубляется окраска полиамида (желто-коричневая) и падает прочность на разрыв (см. рисунок).

Таблица 1

Изменение вязкости и констант Хаггинса для растворов полиамидов (после нагревания полимера на воздухе в течение 8 час. ниже температуры плавления)

Характеристика образца	Содержание растворимого продукта, %	$[\eta]$	K_H^2	Примечания
Капроновая пленка				
Исходная	100	0,90	0,83	
Окисленная при: 140°	100	0,64	2,02	
160°	95,0	Не определены	—	Пожелтение; образовался набухающий гель
170°	81,0	0,54 ¹	2,86	} Ненабухающий гель и почернение
200—205°	32,0	0,18 ¹	15,40	
Волокно капрон				
Исходное	100,0	1,06	0,67	
Окисленное при: 140°	100,0	0,96	0,65	
170°	100,0	0,74	0,73	Пожелтение
200—205°	53,0	0,31 ¹	2,92	Коричневая окраска, образовался набухающий гель
Волокно анид				
Исходное	100,0	1,03	0,47	
Окисленное при: 140°	100,0	0,95	0,48	
170°	100,0	0,60	1,06	Пожелтение
200—205°	88,0	0,84 ¹	1,08	Появление коричневой окраски; образовался набухающий гель
Волокно энант				
Исходное	100,0	1,27	0,27	
Окисленное при: 140°	100,0	1,23	0,27	
170°	100,0	0,86	0,95	} Коричневая окраска, образовался набухающий гель
200—205°	64,0	1,06 ¹	0,58	

¹ Приводимые значения характеристической вязкости относятся к растворимой части после отделения образовавшегося геля.

* Значения K_H вычислены по уравнению [9]: $\eta/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c$.

Таким образом, суммарный эффект термоокислительного воздействия на твердые полиамиды с развитой поверхностью сводится к структурированию с образованием разветвленных и трехмерных, нерастворимых, но сильно набухающих продуктов, как это наблюдалось при действии на полиамиды ионизирующих излучений [10]. При 200° и выше процесс структурирования сопровождается деструкцией полиамида с выделением небольшого количества летучих продуктов и падением вязкости растворов в начальный период термоокисления. При 235—240° процесс окисления волокна анида идет настолько быстро, что через час образуется неплавкий, нерастворимый и не набухающий в крезоле продукт черного цвета; одновременно происходит выделение летучих (4,5% от веса взятого полиамида). Элементарный состав полиамида при этом существенно изменяется за счет повышения доли кислорода и понижения содержания углерода и водорода.

Исходное волокно анид. Найдено, %: С 63,56; Н 9,80; О (по разности) 14,56.
После окисления на

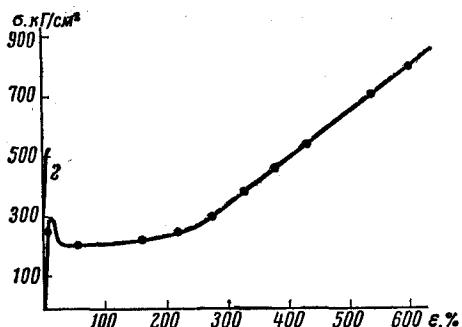
воздухе при 240° в тече-

ние 1 часа.

Найдено, %: С 62,12; Н 9,03; О (по разности) 16,65.

Интересно отметить, что химическое строение полиамидов не оказывает существенного влияния на общее направление химических превращений полиамидов при окислении в твердом состоянии.

Было обнаружено значительное влияние степени ориентации полиамида на скорость термоокисления. Так, например, в случае сравнительно слабо ориентированной капроновой пленки структурирование протекает с заметной скоростью при 160° , а при 170° образуется ненабухающий полимер с плотной сеткой. В то же время в случае высокоориентированного капронового волокна структурирование не наблюдается даже при окислении в течение 8 час. при 170° .



Кривая напряжение (σ) — деформация (ε):
1 — исходная капроновая пленка, 2 — пленка, нагретая 8 час. при 140° .

(см. рисунок), хотя внешне она изменилась незначительно, а характеристическая вязкость растворов упала на 30% при одновременном повышении значения константы Хаггинса с 0,83 до 2,02. Волокна анид, окисленные при 170 и 200° , показывали положительную реакцию Эрлиха на присутствие пиррольного цикла. Реакция на перекиси после окисления полиамидов при высоких температурах отрицательна, повидимому, ввиду малой стойкости перекисных соединений.

Во второй серии опытов окисление полиамидов проводили путем пропускания кислородсодержащего газа через расплавленный полимер. Для сравнения проводили также опыты в токе очищенного азота, содержащего следы кислорода (ниже 0,01%). Ранее было показано [2], что длительное термическое воздействие при температурах ниже 260° в отсутствие воздуха не приводит к существенному изменению полиамида, поэтому контрольные опыты ставили, как правило, при более высоких температурах, чем температура окисления. Результаты окисления полиамидов в расплаве сведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, окисление полиамидов в расплаве имеет свои особенности. Вследствие затрудненности диффузии кислорода и высокой реакционной способности полиамидов при высоких температурах окисление идет лишь в тех местах, где полимер соприкасается с кислородом. При этом в таких местах образуются продукты весьма высокой степени превращения, совершенно нерастворимые и не набухающие в крезоле, неплавкие и окрашенные в черный цвет. Такой продукт или собирается в виде пленок на поверхности расплавленного полиамида или распределается в массе в виде микроскопических включений. Состав окисленного продукта (черного цвета) отличается от состава исходного полиамида повышенным содержанием кислорода (на 1,5—2,5%) за счет уменьшения доли углерода и водорода. Так, например, в случае анида состав черной пленки окисленного в расплаве полиамида аналогичен составу окисленного при 240° волокна анид (см. стр. 25). Основная масса расплавленного полиамида (96—98%) остается неизменной или претерпевает превращения, аналогичные тем, которые имеют место при термическом воздействии в отсутствие кислорода.

Приведенные выше данные показывают, что действие кислорода на полиамиды при сравнительно невысоких температурах (до 200°) вызывает окисление полиамида с образованием перекисей, последующие превраще-

Таблица 2

Окисление полиамидов в расплавленном состоянии

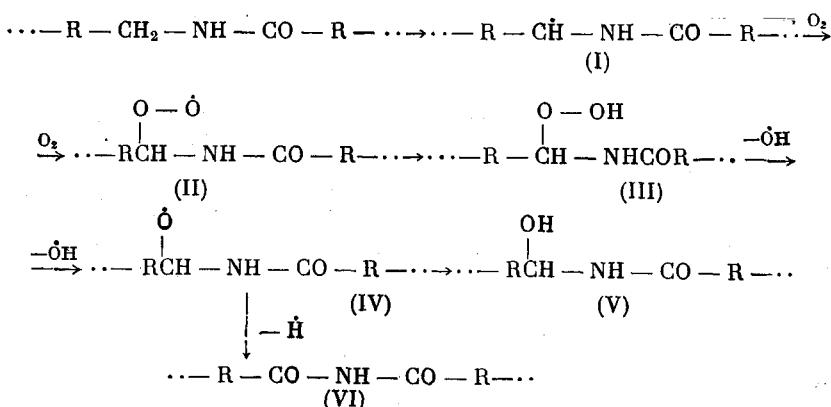
Наименование образца	Продолжительность нагревания, часы	Температура, °C	Характеристика продуктов реакции	
			[η] растворов	общая характеристика
Анид Г-669, в токе воздуха	7	170	0,74	Расплавленный полиамид покрылся черной пленкой, нерастворимой и не набухающей в крезоле. Основная часть светлая, растворяется в крезоле. Изменения в весе не было
То же	15,5	170	0,62	То же
» »	9	200	0,66	Сверху образовалась черная пленка; основная масса темно-серого цвета, изменения в весе не наблюдалось. Дает реакцию Эрлиха
» »	4	260	0,62	Образовалась черная пленка, остальная часть темно-серого цвета. Потеря в весе 1,5%
Анид Г-669, в токе азота	9,5	300	0,66	Полиамид слегка окрасился, но растворим в крезоле; около входа капилляра с инертным газом продукт желтого цвета, не растворяется в крезоле, но сильно в нем набухает. Потеря в весе 21,5%; полиамид дает интенсивную реакцию Эрлиха
То же	16	300	—	Полиамид темно-коричневого цвета, нерастворим в крезоле, но сильно набухает; потеря в весе 31 %. Дает положительную реакцию Эрлиха
» »	7	350	—	Полиамид темно-коричневого цвета, нерастворим в крезоле, но сильно набухает. Потеря в весе 42,5 %
Анид Г-669, исходный образец	—	—	0,8	
Анид, в токе воздуха	6	260	0,75	Полиамид после нагревания серого цвета, растворим в крезоле, с нерастворимыми черными включениями. Изменения в весе не наблюдалось
Анид, в токе очищенного азота	5,5	300	0,68	Полиамид янтарного цвета, растворим в крезоле с предварительным набуханием при продолжительном нагревании. Дает реакцию Эрлиха
Анид, в токе азота с 0,9 % O ₂	5	300	—	Полиамид темно-желтого цвета, нерастворим в крезоле, но сильно набухает. Дает реакцию Эрлиха
Анид, исходный образец	—	—	1,28	

Таблица 2 (продолжение)

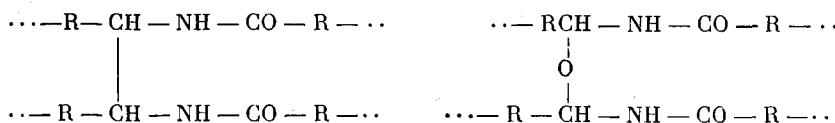
Окисление полиамидов в расплавленном состоянии

Наименование образца	Продолжительность нагревания, часы	Температура, °C	Характеристика продуктов реакции	
			[η] растворов	общая характеристика
Капрон, в токе воздуха	6	260	0,91	Полиамид темного цвета, растворим в крезоле; потеря в весе 2,1%
То же	6	300	—	Полиамид черного цвета, растворим в крезоле; потеря в весе 9 % (капролактам)
Капрон, в токе азота с 0,9 % O ₂	4,5	350	0,19	Полиамид черного цвета, растворим в крезоле; потеря в весе 18 % (капролактам)
Капрон, исходный образец	—	—	1,1	
Энант, в токе воздуха	6	260	0,98	Полиамид серого цвета, растворим в крезоле. Потеря в весе не наблюдается
Энант, в токе азота с 0,9 % O ₂	7	300	1,42	Полиамид покрылся черной пленкой, нерастворимой в крезоле. Остальная часть серого цвета, растворима в крезоле. Потеря в весе 1,9 %
То же	7	350	0,58	Полиамид покрылся черной, нерастворимой в крезоле пленкой. Полиамид растворялся в крезоле частично, образовался гель. Потеря в весе 9,0 %
Энант, исходный образец	—	—	0,98	

ния которых ведут к возникновению разветвленных и трехмерных «надмолекулярных» структур. По аналогии с автоокислением низкомолекулярных амидов [11], а также учитывая факт ингибирования окисления полиамидов антиоксидантами, можно полагать, что реакция протекает по радикально-цепному механизму, что приводит при средних температурах (до температуры плавления) к повышению содержания кислорода в составе полиамида. Механизм этих окислительных процессов может быть представлен схемой:

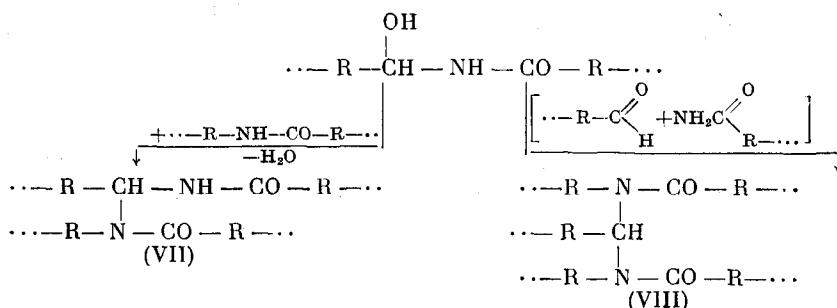


Наряду с накоплением окисленных участков цепи (V) и (VI) может протекать рекомбинация макрорадикалов (I) и (IV) с образованием разветвленных и спиральных структур:



однако благодаря затрудненности диффузии макрорадикалов такие рекомбинации не должны приводить к образованию частых сшивок, что находится в согласии с опытом. Структурирование может идти также за счет взаимодействия концевых аминогрупп с макрорадикалами по типу реакций окислительного аммонолиза [12].

При более высоких температурах (240° и выше) возможно взаимодействие соседних цепей с метилольными участками окисленной цепи (V) с образованием замещенных амидов трехмерной структуры (VII). С другой стороны, может происходить распад метилольных продуктов с образованием молекул меньшего размера с концевыми альдегидными и амидными группами, которые при взаимодействии с соседними цепями также способны привести к разветвлению молекул (VIII):



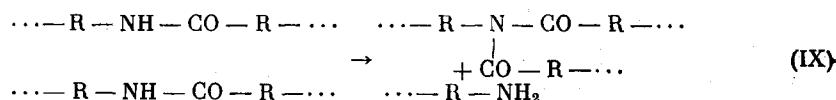
Распад метилольных продуктов в указанных направлениях наблюдался ранее одним из нас совместно с Арбузовым на примере превращений диметилоладипинамида [13]. Таким образом, при высокотемпературном окислении полiamидов образование спицых структур может протекать несколькими параллельными путями, из которых обменные реакции указанных типов являются особенно эффективными. Вследствие этого образуются продукты с частой спивкой, которые не плавятся, нерастворимы и не набухают в крезоле, хотя сравнительно легко гидролизуются при нагревании с концентрированной серной кислотой.

Кроме окислительных превращений при высоких температурах имеют место побочные процессы чисто термической деструкции и структурирования. Основным деструктивным процессом является деполимеризация полиамидов, если в их цепи содержатся структурные единицы, способные выделить летучие циклические мономеры. Так, при высокотемпературном окислении анида Г-669 и поликарбоната имеет место отгонка мономерного капролактама, что указывает на важную роль внутрицепных обменных реакций в процессе деструкции полиамидов [2, 3].

Интересно отметить, что при окислении чистого поликапроамида при 350° степень полимеризации снижается весьма резко (табл. 2) и никакого структурирования не наблюдается, в то время как анид Г-669 при этой же температуре превращается в трехмерный продукт с одновременным почти полным выделением капролактама, статистически распределенного в цепях смешанного полиамида. Это указывает на то, что при высоких температурах деструкция гомополимера капролактама преобладает над термическим и термоокислительным структурированием. Как указывалось ра-

нее (табл. 1), при сравнительно низких температурах поликапроамид подвергается структурированию, как и другие полиамиды, даже с большей скоростью. Энант в сравнимых условиях оказался более стабильным, чем капрон; он окисляется и деструктируется при высоких температурах с меньшей скоростью (табл. 2).

К побочным процессам структурирования можно отнести образование разветвленных структур (IX), как это имеет место при нагревании низкомолекулярных замещенных амидов [14].



Действительно, частичное структурирование при 300° и выше имеет место и в отсутствие кислорода и этот процесс сопровождается повышением количества аминогрупп и выделением амиака.

К побочным (чисто термическим) процессам относится также образование пиррольных циклов, которые обнаруживаются по интенсивному красному окрашиванию при действии спиртового раствора *n*-N,N'-диметиламинобензальдегида (реакция Эрлиха) на анид и анид Г-669, подвергшиеся нагреванию выше 200°. Капрон и энант не дают положительной реакции Эрлиха. По-видимому, образование пиррольных циклов при термическом воздействии происходит за счет циклизации структурных элементов гексаметилендиамина [4, 15].

Выводы

1. Изучены термоокислительные превращения полиамидов различного строения в широком температурном интервале в твердом и жидкоком состояниях.

2. Показано, что полиамидные волокна и пленки, имеющие большую поверхность соприкосновения с воздухом, легко подвергаются термоокислительному старению при 140° и выше до температуры плавления. Суммарный эффект протекающих при этих условиях термоокислительных превращений сводится к образованию разветвленных и трехмерных «надмолекулярных» структур с одновременным ухудшением механических свойств, при незначительном изменении химического состава. Окисление протекает по радикально-цепному механизму через стадию образования перекисей. Химическое строение полиамида не оказывает существенного влияния на окисление полиамидов в твердом виде; степень ориентации имеет существенное значение.

3. Найдено, что при термоокислении расплавленных полиамидов процессы окисления лимитируются диффузией кислорода, вследствие чего окисление имеет местный характер; образуются местные включения неплавкого и ненабухающего в крезоле трехмерного продукта черного цвета, а основная масса остается неизменной. Наряду с окислением при 300° и выше имеет место термическая деструкция или структурирование, в зависимости от химического строения полимера. Эти процессы в основном протекают по гетеролитическому и обменному механизмам. В случае полиамидов, имеющих в цепи структурные элементы гексаметилендиамина, имеет место также образование пиррольных циклов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Achammer, J. Appl. Chem., 1, 301, 1951; H. Staudinger, H. Schnell, Makromolek. chem., 1, 49, 1947; T. Hasselstrom, Textile Research, 2, 742, 1952.
2. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.

3. O. Wichterle, Faserforsch. Textilber., 6, 221, 1955; А. А. Стрепихеев, Диссертация, Москва, ИОХ АН СССР, 1952.
4. С. Р. Рафиков, Диссертация, Москва, ИОХ АН СССР, 1941.
5. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 56, 597, 1947.
6. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 387, 1959.
7. C. S. Fuller, пат. США 2364204; Chem. Abstrs, 40, 501, 1946.
8. С. Р. Рафиков, В. С. Кудинова, Изв. АН КазССР, вып. 7, 61, 1953.
9. М. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
10. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Докл АН СССР, 123, 127, 1958.
11. W. H. Sharkey, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3000, 1959.
12. С. Р. Рафиков, Kurzmitteilungen, Symposium über makromoleküle im Wiesbaden, IV B, 13.
13. С. Р. Рафиков, Б. А. Арубузов, Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1941—1943 гг. АН СССР, 1945, стр. 174.
14. H. Inoue, Chem. Zbl., 1926, II, 2711.
15. A. Müller, F. Field, Monatsh, 58, 12, 1931.

CHEMICAL CONVERSIONS OF POLYMERS. IV. THERMOOXIDATIVE REACTIONS OF POLYAMIDES

S. R. Rafikov, R. A. Sorokina

S u m m a r y

Thermooxidative reactions of polyamides of various compositions and structures have been studied in the solid and liquid states over a wide range of temperatures.

It has been found that polyamide films and fibers with their large surface contact with air are easily subjected to thermooxidative aging at 140° and higher. The over-all effect of the thermooxidative reactions leads to formation of branched and also three-dimensional «supermolecular» structures with deterioration of the mechanical properties and insignificant changes in chemical composition. The reaction takes place according to the radical-chain mechanism through peroxide intermediates formed at temperatures above 80°. The oxidation rate depends upon the orientation of the polyamide. In the high temperature thermooxidation of molten polyamides the reaction is limited by diffusion of oxygen, owing to which the formation of oxidation products is of a local character.

The high temperature oxidation products are insoluble, non-melting compounds that do not swell in cresol. The mechanism of their formation has been discussed. Separate steps of the mechanism suggested have been previously checked on low molecular model compounds. At high temperatures alongside oxidation, thermal structuration and degradation processes take place, the nature of which depends upon the structure of the polyamide. These reactions proceed by an exchange and heterolytic mechanism.