

УДК 678.01:54+678.675

МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИАМИДОВ*И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк,
М. Б. Нейман*

Известно, что нагревание полиамидов в присутствии кислорода приводит к значительным изменениям их физико-химических и механических свойств. Процессы термической деструкции в вакууме идут с заметной скоростью при температурах 250° и выше [1]. В присутствии кислорода уже при температурах ниже 200° идут процессы деструкции и структурирования [2, 3].

Полиамиды, нагретые на воздухе при $80-90^{\circ}$ в течение длительного времени, дают положительную реакцию на перекиси [2]. Данные, полученные рядом авторов при фотоокислении и облучении низкомолекулярных амидов и полиамидов, позволяют считать, что наиболее подвижный атом водорода в молекуле полиамида находится при углероде, соседнем с NH-группой [4-6].

Механизм термической деструкции полиамидов при температурах выше 300° на основании анализа продуктов пиролиза приводится в ряде работ [7-10], однако в литературе практически отсутствуют данные по исследованию продуктов термоокисления полиамидов и в связи с этим не предлагаются обоснованные схемы термоокислительной деструкции.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения летучих продуктов деструкции для выяснения возможного механизма термоокисления полиамидов.

Методика эксперимента

Окисление поликапроамида проводили на циркуляционной установке (рис. 1). Система ловушек 4 и вакуумных кранов позволяет проводить вымораживание летучих продуктов попеременно в одной из двух пар ловушек, охлаждаемых сухим льдом. Ртутный клапан 6 и контактный манометр 5, снабженные электронным реле, позволяют поддерживать в системе постоянное давление кислорода.

По мере расходования кислорода в реакционной системе убыль его восполняется за счет кислорода, находящегося в калиброванном сосуде 7. Падение давления в этом сосуде, определяемое по манометру 8, позволяет рассчитывать объем поглощенного при термоокислении кислорода.

Для анализа летучих продуктов термоокисления, собранных в ловушках, использовали хроматографическую установку с детектором, представляющим собой катарометр на термисторах [11]. Хроматографическая установка была снабжена специальным приспособлением для ввода пробы [11]. В качестве неподвижной фазы использовали β, β' -дициандипропиловый эфир, нанесенный в количестве 0,25% на мелкий белый песок. Температура колонки 50° , скорость гелия 2 л/час.

Идентификацию продуктов проводили по времени удерживания в сочетании с полярографическим и химическим качественным анализом. Идентификацию альдегидов (формальдегида и ацетальдегида) проводили полярографически и по реакции с фуксинсернистой кислотой. Интенсивная фиолетовая окраска, не исчезающая в кислой среде, говорит о наличии в пробе формальдегида [12].

Газообразные продукты окисления (CO , CO_2 и др.) отбирали по окончании опыта из всей циркуляционной системы через кран 10 (рис. 1) в вакуумированный сосуд, снабженный двумя отводами с вакуумными кранами. Через один отвод газ в сосуде поджимали насыщенным раствором поваренной соли до атмосферного давления, а затем отбирали шприцем через резиновый шланг, надетый на второй отвод.

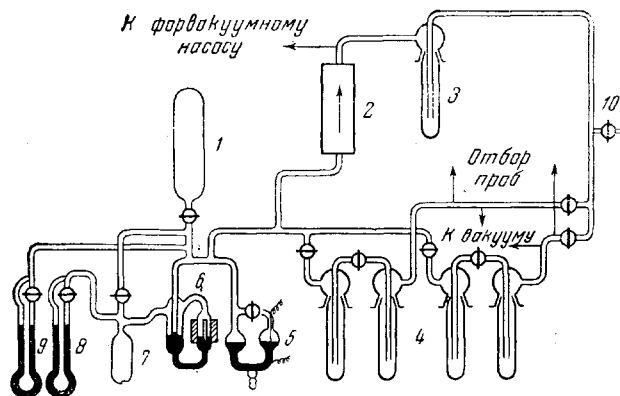


Рис. 1. Схема циркуляционной установки:

1 — баллон с кислородом; 2 — циркуляционный насос; 3 — реакционный сосуд; 4 — ловушки; 5 — контактный манометр; 6 — ртутный клапан; 7 — калиброванный сосуд с кислородом; 8, 9 — манометры; 10 — кран для отбора газов

Анализ отобранных газов проводили на хроматографе системы «Гриффин». Для отделения CO от кислорода использовали колонку, заполненную цеолитом А-5. Анализ проводили на колонке длиной 1 м при 20° и скорости гелия $0,5 \text{ л/час}$.

Углекислый газ определяли на угольной колонке длиной 1 м при 60° и скорости гелия 1 л/час . Для опытов использовали поликапроамид в виде порошка с молекулярным весом 20 000.

Результаты эксперимента

На рис. 2 показана хроматограмма летучих продуктов термоокисления, полученная на колонке с β, β' -дициандипропиловым эфиром. Первый пик соответствует смеси газов, второй — ацетальдегиду, третий — метанолу, четвертый — воде.

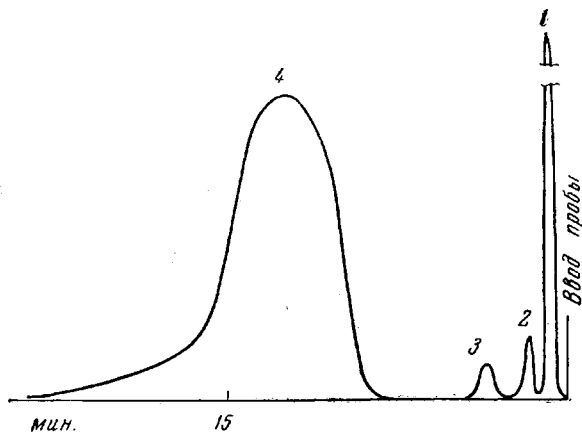


Рис. 2. Хроматограмма летучих продуктов термоокисления поликапроамида, полученная на колонке с β, β' -дициандипропиловым эфиром:

1 — газовый пик; 2 — ацетальдегид; 3 — метанол; 4 — вода

Хроматограммы газообразных продуктов, полученные на цеолитовой и угольной колонках, приведены на рис. 3. На обеих колонках первый пик соответствует кислороду, второй — CO (на цеолите) и CO_2 (на угле). При анализе газообразных продуктов окисления на цеолитовой и угольной колонках водород, метан и азот не были обнаружены.

На рис. 4 приведены кинетические кривые поглощения кислорода и образования летучих при термоокислении поликапроамида при 190° и давлении кислорода 200 мм рт. ст. Результаты параллельных опытов воспроизводятся с точностью до 5%.

При окислении 1 моля поликапроамида (молекулярный вес 20 000) за 1 час поглощается 16 молей кислорода и выделяется летучих (в молях): воды — 6,2, CO₂ — 4, CO — 1,5, ацетальдегида — 0,06, формальдегида — 0,06, метанола — 0,055.

Поскольку в полиамиде может содержаться адсорбированная вода, с трудом удаляемая даже при тщательном высушивании, была проведена термическая деструкция поликапроамида в той же циркуляционной установке, так что летучие продукты выносились из реакционного сосуда потоком циркулирующего в системе гелия. Было

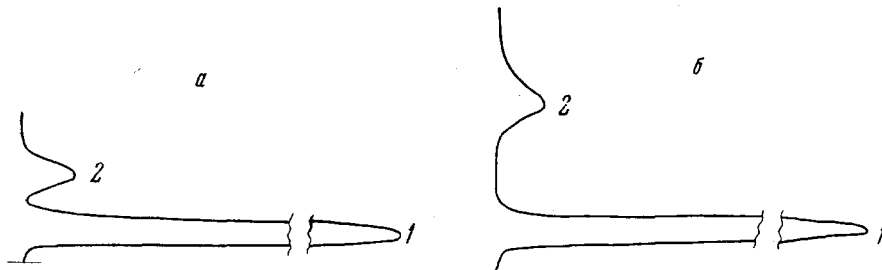


Рис. 3. Хроматограммы газообразных продуктов термоокисления поликапроамида на цеолитовой (а) и угольной (б) колонках:

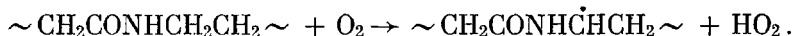
а: 1 — кислород, 2 — CO; б: 1 — кислород, 2 — CO₂

найденно, что при 190° при деструкции 1 моля полимера за 1 час образуется 0,025 моля воды и 0,012 моля CO₂. Это составляет всего 4% от количества воды и 3% от количества CO₂, образующихся в присутствии кислорода.

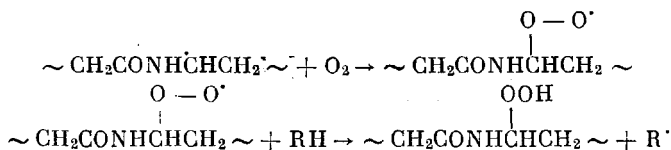
Полученные нами экспериментальные данные показывают, что основными летучими продуктами термоокисления поликапроамида являются вода, углекислый газ и окись углерода. В значительно меньших количествах образуются метанол, формальдегид и ацетальдегид.

Обсуждение результатов

Для объяснения возможных путей образования указанных выше продуктов мы предположили, что инициирование цепного процесса окисления полиамидов происходит, как и для углеводов, путем отрыва подвижного атома водорода молекулой кислорода [13]:



Далее, по месту отрыва атома водорода происходит образование перекисного радикала и гидроперекиси:



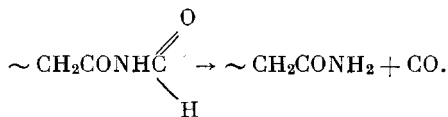
При окислении поликапроамида при температурах выше 100° нам не удалось обнаружить гидроперекисей. По-видимому, при этих температурах они быстро распадаются и не накапливаются в значительных количествах.

При распаде гидроперекисей может получаться вода [11]:

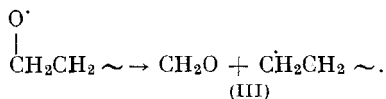


При термоокислении полиамидов выделение воды может приводить к гидролизу полимера и увеличению числа концевых карбоксильных

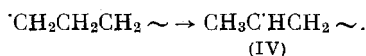
При распаде соединения (I) может получаться окись углерода



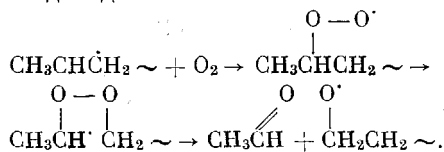
Радикал (II) может распадаться с разрывом по связи C—C и образованием второй связи C—O, что приводит к получению формальдегида [14]



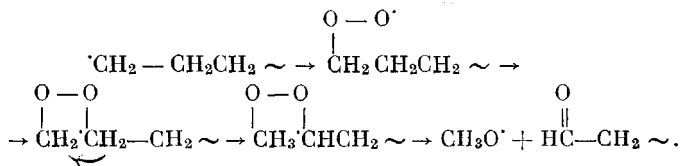
Радикал (III) может изомеризоваться путем миграции водорода по следующей схеме



Присоединение молекулы O₂ и распад перекисного радикала приводят к образованию ацетальдегида:



Радикал (III) может присоединять кислород и изомеризоваться и по другой схеме:



Образующийся метоксильный радикал дает метиловый спирт



Таким образом, все летучие продукты, обнаруженные нами при термоокислении поликапроамида, получаются в результате распада перекисей и перекисных радикалов, образующихся в процессе цепного окисления полиамидов.

Выводы

1. Изучены летучие продукты термоокисления поликапроамида.
2. При термоокислении поликапроамида образуются вода, CO₂, CO, ацетальдегид, формальдегид, метанол.
3. Предложен механизм образования этих продуктов в результате распада перекисных радикалов и перекисей.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
24 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 1, 549, 1959.
2. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
3. W. Sbrolli, T. Caraccioli, E. Bertolli, Chimica e industria, 42, 1325, 1960.
4. W. H. Sharkey, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3000, 1959.

5. E. J. Burrell, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 74, 1961.
6. V. Shinohara, D. Bullantinc, J. Chem. Phys., **36**, 3042, 1962.
7. И. В. Кемербик, Г. Крос, В. Гроль, Химия и технол. полимеров, 1961, № 4, 53.
8. G. Achhammer, J. Res. Nat. Bur. Standards, **46**, 391, 1961.
9. J. Goodman, J. Polymer Sci., **13**, 175, 1954.
10. S. Straus, L. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, **60**, 39, 1958.
11. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918, 1962.
12. Т. Н. Кастерина, Л. С. Калининна, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, М., 1963.
13. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958.
14. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 197.
15. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.

MECHANISM OF THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAMIDES

*I. I. Levantovskaya, B. M. Kovarskaya, G. V. Dratyuk,
M. B. Neiman*

Summary

The thermooxidative degradation of polycapramide has been investigated. Oxidation was carried out in a cycling system at constant oxygen pressure. The volatile reaction products were identified and quantitatively determined by means of chromatographic, polarographic and qualitative chemical analysis. A mechanism has been proposed for the chain oxidation of polyamides. The products result from the breakdown of peroxide radicals and peroxides. Isomerization of the peroxide radicals takes place, resulting in the formation of aldehydes and methanol.