

УДК 678.01 : 53/54 + 678.675

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ  
РАЗЛОЖЕНИИ ИЗОМЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ \*

*Е. П. Краснов, В. И. Логунова, Л. Б. Соколов*

В предыдущей работе [1] было высказано предположение о значительной роли гидролитических процессов в общей картине деструктивных превращений изомерных ароматических полиамидов при высоких температурах. Это предположение базировалось на результатах качественного и количественного анализа газообразных и жидких продуктов пиролиза этих полимеров. В частности, было установлено, что основную часть летучих продуктов составляют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и бензол, причем состав летучих продуктов мало зависит от изомерной формы фенилендиаминов и дикарбоновых кислот.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты, полученные при более подробном изучении гидролитических процессов термического разложения изомерных ароматических полиамидов. Выявлены основные причины, способствующие протеканию этих процессов, и предложены эффективные методы уменьшения роли гидролитических процессов в общем комплексе деструктивных превращений, что в конечном итоге привело к улучшению термической устойчивости этих полимеров.

**Результаты и обсуждение**

Термическое разложение изомерных ароматических полиамидов, полученных из *m*- и *n*-фенилендиаминов и дихлорангидридов изо- и терефта-

Таблица 1  
Твердые продукты пиролиза изомерных ароматических полиамидов в вакууме

Полиамид	Условия пиролиза		Количество продуктов пиролиза, % от веса полимера	Продукты пиролиза	Содержание в смеси, %	% к весу полимера
	температура, °C	время, мин.				
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид *	440	30	10,2	<i>m</i> -Фенилендиамин N- <i>m</i> -Аминофенил- бензамида N,N'-Ди- <i>m</i> -амино- фенилизофталамид	36 56 8	3,65 5,75 0,80
Поли- <i>n</i> -фениленизофталамид	520	60	7,5	<i>n</i> -Фенилендиамин N- <i>n</i> -Аминофенил- бензамида	30 70	2,25 5,25
Поли- <i>m</i> -фенилентерефталамид	510	50	9,1	<i>m</i> -Фенилендиамин N- <i>m</i> -Аминофенил- бензамида	40 60	3,60 5,50
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	530	90	6,0	<i>n</i> -Фенилендиамин N- <i>n</i> -Аминофенил- бензамида	40 60	2,4 3,6

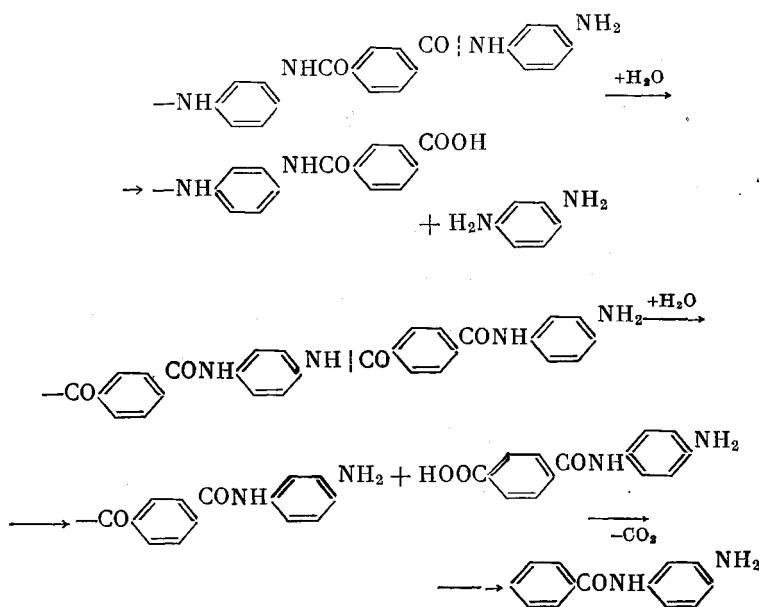
\* Этот полимер получен методом поликонденсации в эмульсии [3]. левой кислот [2, 3], сопровождается образованием значительного количества летучих, жидких и твердых продуктов. Анализ летучих и жидких

\* 4-е сообщение из серии «Термическое разложение полиамидов».

продуктов был проведен ранее [1]. Результаты анализа твердых продуктов, проведенного для всех исследованных полиамидов методом тонкослойной хроматографии, представлены в табл. 1.

Из этих результатов видно, что хотя и есть связь между качественным составом твердых продуктов и изомерной формой звена полимерной цепи, тем не менее наличие в твердых продуктах пиролиза всех полиамидов только фенилендиаминов и N-аминофенилбензамидов подтверждает вывод, сделанный в предыдущей работе, о качественной идентичности деструктивных превращений при термическом разложении изомерных ароматических полиамидов.

Образование фенилендиаминов и N-аминофенилбензамидов связано, очевидно, с гидролитическим механизмом термического разложения этих полиамидов, причем можно указать две возможности образования этих продуктов. Во-первых, фенилендиамин может образовываться при гидролизе последней амидной связи полимерной цепи, а N-аминофенилбензамид — при гидролизе предпоследней амидной связи с последующим декарбоксилированием образовавшегося фрагмента:



Так как процесс гидролиза амидных связей подчиняется закону слу-чая, то для образования тех количеств фенилендиаминов и N-аминофе-нилбензамидов, которые экспериментально наблюдались при термиче-ском разложении изомерных ароматических полиамидов, необходимы большие количества воды.

Второй путь образования фенилендиаминов и N-аминофенилбензамидов — гидролиз и термическое разложение низкомолекулярной фракции полимеров. Проведенное фракционирование показало, что для поли-*m*-фениленизофталамида, полученного методом поликонденсации в растворе в диметилацетамиде, характерно наличие 5—6% низкомолекулярной фракции с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в конц.  $H_2SO_4$  не выше 0,1. В том же полимере, полученном методом поликонденсации в эмульсии, эта фракция составляет даже 12—13%.

Для того чтобы проверить влияние низкомолекулярной фракции на скорость термического разложения и на выход твердых продуктов пиролиза, были приготовлены два образца поли-*m*-фениленизофталамида, с ма-лым содержанием низкомолекулярной фракции, после чего было прове-дено сравнительное изучение поведения этих и исходных образцов при

высоких температурах. Результаты представлены на рис. 1 и 2, а также в табл. 2.

Анализ представленных результатов показывает, что низкомолекулярная фракция оказывает значительное влияние на процессы термического разложения поли-*m*-фениленизофталамида. Следует отметить, что наряду с уменьшением выхода твердых продуктов и улучшением термостабильности полимера после его обработки горячим диметилформамидом или

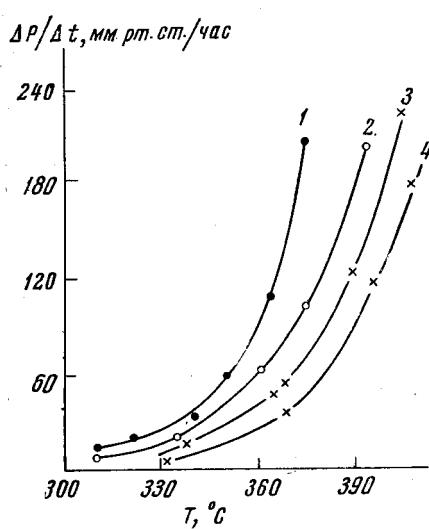


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скоростей термического разложения различных образцов поли-*m*-фениленизофталамида от температуры:

1 — получен методом поликонденсации в эмульсии (образец 1), 2 — получен методом поликонденсации в растворе, 3 — образец 1 после фракционирования, 4 — образец 1 после обработки диметилформамидом

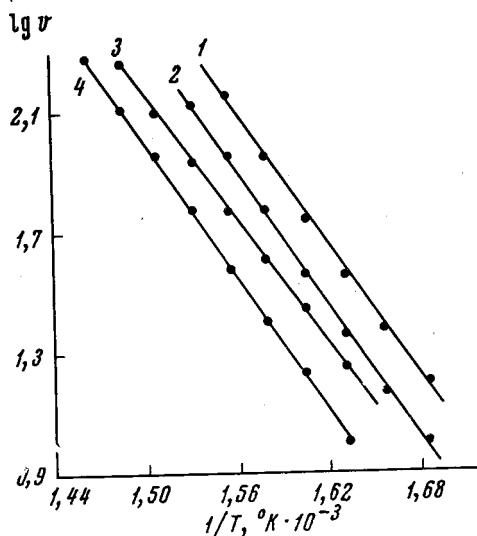


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифмов скоростей термического разложения от обратной температуры для различных образцов поли-*m*-фениленизофталамида.

Обозначения те же, что и на рис. 1

после удаления низкомолекулярной фракции фракционированием полимера осаждением диоксаном из раствора в диметилформамиде с 5% хлористого лития, характер деструктивных превращений не претерпевает особых изменений. В пользу этого говорят два обстоятельства. Во-первых, значения энергии активации процессов термического разложения остаются практически неизменными после проведенных обработок. Во-вторых, не меняется качественный состав газообразных, жидких и твердых продуктов, меняются лишь количественные выходы этих продуктов.

При удалении низкомолекулярных фракций из полимера наблюдается резкое уменьшение выходов  $\text{CO}_2$ , тогда как выходы  $\text{CO}$  меняются не столь резко. Образование  $\text{CO}_2$  при термическом разложении полиамидов связывают обычно с гидролитическим механизмом [4—6], в то время как образование  $\text{CO}$  — с гомолитическим механизмом [6]. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что в результате удаления низкомолекулярной фракции гидролитические процессы происходят в гораздо меньшей степени, нежели в исходных образцах.

Можно предположить два механизма образования  $\text{CO}_2$  при термическом разложении изомерных ароматических полиамидов.

Во-первых, прямое декарбоксилирование концевых карбоксильных групп как высокомолекулярной, так и низкомолекулярной фракции. Особо-

бо заметная доля образующегося  $\text{CO}_2$  в таком случае обусловлена низкомолекулярной фракцией. При содержании низкомолекулярной фракции 10 вес. %, как показали расчеты, выход  $\text{CO}_2$  при прямом декарбоксилировании должен составлять  $10 \text{ см}^3/\text{г}$  полимера, из них  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  полимера образуется за счет высокомолекулярной фракции. При уменьшении содержания низкомолекулярной фракции до 1% выход  $\text{CO}_2$  должен уменьшаться до  $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$  полимера.

Таблица 2

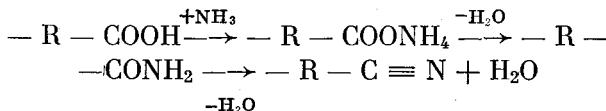
Результаты термического разложения некоторых образцов поли-*m*-фениленизофталамида

Образец	[η]	Т. разложе- ния, °С	$T_c^*$ , °С	$E_{акт.}$ , ккал/моль	Выход твер- дых продуктов при 440°, %	Выход $\text{CO}_2$ и $\text{CO}$ при 380°, $\text{см}^3/\text{г}$ поли- мера	
						$\text{CO}_2$	$\text{CO}$
Исходный полимер, получен поликонденсацией в эмульсии	1,52	360	300	33,8	10,2	62,0	1,20
После фракционирования осаждением диоксаном из раствора	1,88	385	315	32,4	0,6	17,2	0,64
После обработки горячим диметилформамидом	1,75	395	315	34,0	2,0	14,2	1,44
Исходный полимер, получен поликонденсацией в растворе диметилакетамида	1,91	375	305	33,8	3,8	31,6	0,72

\*  $T_c$  — минимальная температура термической обработки в вакууме, после которой полимер теряет растворимость в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (время обработки 1 час).

Экспериментально было установлено, что при термическом разложении поли-*m*-фениленизофталамида (содержание низкомолекулярной фракции 12—13%) выход  $\text{CO}_2$  при 380° достигает  $60 \text{ см}^3/\text{г}$  полимера. После удаления низкомолекулярной фракции из полимера выход  $\text{CO}_2$  уменьшается до 14—17  $\text{см}^3/\text{г}$  полимера (табл. 2). Следовательно, наличие таких больших количеств  $\text{CO}_2$ , которые экспериментально были обнаружены в продуктах пиролиза изомерных ароматических полиамидов, только отчасти может быть объяснено прямым декарбоксилированием низкомолекулярной фракции.

Второй механизм предполагает катализитическое воздействие концевых карбоксильных и аминогрупп низкомолекулярной фракции на термическое разложение исследованных полиамидов. Как было показано нами ранее [1], при пиролизе изомерных ароматических полиамидов проходит реакция образования концевых аммонийных групп с их последующей дегидратацией до нитрилов:



В результате этой реакции образуется необходимая для гидролиза амидных связей вода.

Естественно, что скорость этого сложного процесса будет во многом определяться концентрацией концевых аминогрупп, из которых образуется аммиак, и концентрацией карбоксильных групп, из которых при взаимодействии с аммиаком образуются аммонийные группы. Если это так, то выходы  $\text{CO}_2$  во многом должны зависеть от начальной концентрации концевых групп в исходном полимере, а при наличии низкомолекулярной фракции — от ее количества по отношению к высокомолекулярной. Такой

вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при термическом разложении обработанных и исходных образцов поли-*m*-фениленизофталамида.

Согласно проведенному расчету выход  $\text{CO}_2$  в пределах  $60 \text{ см}^3/\text{г}$  полимера может иметь место в том случае, если в системе содержится примерно 5 % воды, или если такое количество воды образуется непосредственно в процессе термического разложения. Последнее предположение более разумно, так как начальная влажность исследованных образцов не превышала 0,3 %, а вода в значительных количествах может воспроизводиться по представленной выше схеме.

Ввиду того, что низкомолекулярная фракция оказывает существенное катализитическое воздействие на процессы термического разложения изомерных ароматических полиамидов, эффективным методом улучшения термостабильности этих полимеров является возможно более полное удаление низкомолекулярной фракции.

В предыдущей работе [1] отмечалось, что процессами гидролитического разложения амидных связей не исчерпывается весь сложный комплекс деструктивных превращений изомерных ароматических полиамидов. Если выходы  $\text{CO}_2$  при удалении низкомолекулярной фракции удается снизить в 4–5 раз, то выходы  $\text{CO}$  меняются всего в 2 раза, т. е. низкомолекулярная фракция оказывает гораздо меньшее влияние на гомолитические процессы, чем на гидролитические.

При высоких температурах пиролиза происходит глубокая карбонизация остатка полимера с образованием парамагнитных центров, дающих узкий сигнал ЭПР (ширина 6 эрстед). Интересно отметить, что процесс образования парамагнитных центров при пиролизе, в частности поли-*m*-фениленизофталамида, подчиняется экспоненциальному закону в функции от температуры. Энергия активации этого процесса составляет 51,5 ккал/моль, что намного превышает энергию активации, рассчитанную по скоростям образования газообразных продуктов и равную 33,8 ккал/моль. Очевидно, образование системы сопряженных связей является следствием процессов свободнорадикального характера.

### Экспериментальная часть

Характеристики образцов изомерных ароматических полиамидов приведены в работе [1]. Там же подробно описаны методы анализа газообразных и жидкых продуктов термического разложения.

Таблица 3

Значения  $R_f$  для фенилendiаминов  
и N-аминофенилбензамидов

Соединение	Значения $R_f$	
	этанол — хлороформ — аммиак	этанол — хлороформ — тетрагидрофuran
— <i>m</i> -Фенилendiамин	0,71	0,37
N- <i>m</i> -аминофенилбензамид	0,86	0,54
N, N'-ди- <i>m</i> -фениленизофталамид	0,04	—
— <i>n</i> -Фенилendiамин	0,57	0,38
N- <i>n</i> -аминофенилбензамид	0,81	0,55

Обработку поли-*m*-фениленизофталамида, полученного методом поликонденсации в эмульсии [3], горячим диметилформамидом проводили в приборе Сокслета. Удаление низкомолекулярной фракции из поли-*m*-фениленизофталамида проводили также при помощи фракционирования исходного полимера осаждением диоксаном из 1 %-ного раствора в диметилформамиде, содержащего 5 % хлористого лития.

Качественный и количественный анализ твердых продуктов термического разложения изомерных ароматических полиамидов проводили методом тонкослойной хроматографии [7, 8] на закрепленном слое адсорбента силикагель КСК — гипс. Слой адсорбента наносили на стеклянные пластиинки  $13 \times 18$  см, спиртовые растворы исследуемых смесей наносили на линию старта микрометрическим шприцем. Хроматографирование проводили восходящим потоком растворителей. В качестве растворителей для хроматографического разделения фенилендиаминов и N-аминофенилбензамидов использовали смесь этанол — хлороформ — амиак в соотношении 60 : 20 : 1 и смесь этанол — хлороформ — тетрагидрофуран в соотношении 15 : 100 : 40. После хроматографирования пластиинку высушивали от растворителей и проявляли опрыскиванием 1%-ным раствором *n*-диметиламинобензальдегида в 1 н. соляной кислоте. Более подробно экспериментальные условия хроматографического разделения твердых продуктов пиролиза описаны в работе [9].

Результаты хроматографического разделения фенилендиаминов и N-аминофенилбензамидов приведены в табл. 3.

Идентификацию твердых продуктов пиролиза изомерных ароматических полиамидов проводили сравнением их  $R_f$  с  $R_f$  модельных соединений в различных системах растворителей. Для идентификации были использованы и методы ИК-спектроскопии. Количественный состав компонентов в смеси твердых продуктов пиролиза определяли методом тонкослойной хроматографии по способу, предложенному Трутером и Пурди [10].

Авторы выражают благодарность Т. А. Поляковой и В. К. Белякову за помощь в получении некоторых экспериментальных результатов, использованных в настоящей работе.

### Выводы

1. Изучены процессы гидролитического разложения амидных связей при термическом разложении изомерных ароматических полиамидов. Показано, что термостабильность этих полимеров существенно зависит от содержания низкомолекулярной фракции в полимере.

2. Высказано предположение, что концевые карбоксильные и аминогруппы оказывают каталитическое воздействие на гидролитические процессы при термическом разложении этих полимеров.

3. Предложены методы повышения термостабильности поли-*m*-фениленизофталамида, основанные на удалении из полимера низкомолекулярной фракции.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
6 IX 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
4. S. Straus, L. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 39, 1958; 63A, 269, 1959.
5. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
6. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 6, 1244, 1964.
7. E. Stahl, Dünnschicht-Chromatographie, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
8. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, Изд. «Наука», 1964.
9. Е. П. Краснов, Диссертация, 1965.
10. S. Y. Purdy, E. Truter, Analyst, 87, 802, 1962.

### HYDROLYTIC PROCESSES OF THERMAL DEGRADATION OF ISOMERIC AROMATIC POLYAMIDES

*E. P. Krasnov, V. I. Logunova, L. B. Sokolov*

Summary

It have been studied hydrolytic processes at thermal degradation of isomeric aromatic polyamides obtained from *m*- and *p*-phenylenediamine and dichlorides of *iso*- and terephthalic acids. It is supposed that end carboxyl and aminogroups cause catalytic action on hydrolytic processes at high temperatures. Thus low molecular fraction has harmful effect on polymer thermostability. Removing low molecular fraction by fractionation of polymer or by its treatment with dimethylformamide leads to samples with thermostability by 40–50°C higher than that of initial polymer.