

УДК 678.675:678.01:54

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*В. В. Родэ, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский,  
С. В. Виноградова, В. В. Коршак*

Ранее некоторыми из нас были описаны [1—3] синтез и физико-химические свойства ароматических полиамидов терефталевой кислоты с анилинфталенином (А-2) и анилинфлуореном (А-9).

Одним из интересных свойств этих полимеров является их хорошая растворимость в доступных органических растворителях, что открывает возможность изготовления пленок и волокон на их основе. Полиамиды А-2 и А-9 обладают высокой термической устойчивостью [3], однако температуры их размягчения близки к температурам разложения. В связи с этим представлялось интересным более подробно исследовать закономерности термической деструкции ароматических полиамидов такого строения. В настоящей работе представлены результаты исследований термической деструкции полиамидов А-2 и А-9.

## Экспериментальная часть

Полимеры А-2 и А-9 были получены низкотемпературной поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты и соответствующих диаминов в условиях, описанных ранее [1—3]. Полученные полиамиды дважды пересаждали водой из диметилформамида, измельчали и сушили в вакууме при

80—90°. Содержание влаги в высушенных образцах составляло 0,2—0,3% (по Фишеру). Термическую деструкцию полиамидов проводили при 350—500° (через 25°) в течение 1 часа на установке [4], позволяющей вести работу в вакууме с одновременным отбором проб и анализом на хроматографе. Анализ низкомолекулярных продуктов распада полимеров проводили методом тонкослойной хроматографии или хроматографией на колонке. ИК-спектры исходных полимеров и образцов после деструкции снимали на спектрофотометре UR-10 в виде порошков, прессованных с KBr.

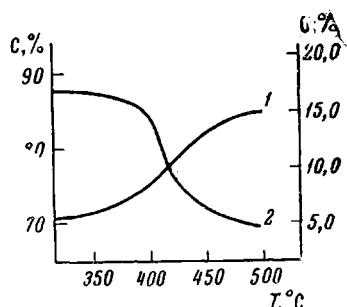


Рис. 1. Изменение состава твердого остатка после деструкции полимера А-2 за 1 час  
1 — углерод; 2 — кислород

углерода, обнаружены небольшие количества водорода, вода, низкомолекулярные продукты и твердый остаток. Неплавкий и нерастворимый полимерный остаток после деструкции при 400—500°, очевидно, пред-

## Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, термический распад полимеров А-2 и А-9 наступает при температурах выше 325°. Проведение деструкции при температурах выше 350° приводит к заметному разложению полиамидов. В продуктах разложения, наряду с окислами

ставляет собой карбонизованный трехмерный скелет. Это предположение было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа и аналитическими (рис. 1) исследованиями. В пользу такого вывода свидетельствуют также результаты исследования ИК-спектров деструктированных полиамидов. В частности, уменьшение, а затем и полное исчезновение (при деструкции выше 425°) полосы поглощения в области 1120 и 1090  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о нарушении *пара*-замещения в бензольных ядрах [5] и об образовании конденсированных ароматических производных. Карбонизованный продукт деструкции дает четкие сигналы ЭПР, причем с повышением температуры деструкции концентрация свободных радикалов в остатках увеличивается и при 500° достигает значения  $10^{19}$  спин/ $\text{г}$  полимера.

При исследовании низкомолекулярных продуктов деструкции было установлено, что они состоят главным образом из бензонитрила, бензамида, дифенила, бензола, бензойной кислоты, а также трифенилметана в случае А-2 и флуорена — в случае А-9. Отмечено также образование аммонийной соли бензойной кислоты, незначительного количества терефталевой кислоты, ее динитрила, анилинфталеина, анилинфлуорена и других неидентифицированных продуктов деструкции.

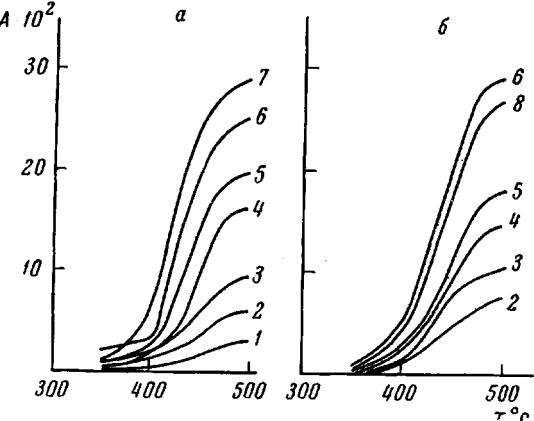


Рис. 2. Образование низкомолекулярных веществ при термической деструкции полиамидов А-2 (а) и А-9 (б) за 1 час:

1 — аммонийная соль бензойной кислоты; 2 — дифенил; 3 — бензол; 4 — бензойная кислота; 5 — амид бензойной кислоты; 6 — бенzonитрил; 7 — трифенилметан; 8 — флуорен, А — количество молей вещества на 1 моль структурного звена полиамида

#### Состав продуктов термической деструкции полиамидов

Темпера- тура дес- трукции, °C	Общая потеря веса, %	Низкомолекулярные вещества			Газообразные продукты деструкции								
		общее количество воды		вес. %	A *	общее количество вес. %		CO <sub>2</sub>		CO		H	
		вес. %	A *			вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A *	вес. %	A * · 10 <sup>2</sup>
Полиамид А-2													
350	3,52	2,36	0,30	0,079	0,86	0,75	0,080	0,17	0,030	Следы			
375	4,60	3,09	0,31	0,031	1,20	1,00	0,110	0,20	0,035	0,001	0,33		
400	9,83	6,18	0,38	0,099	3,27	2,75	0,290	0,52	0,085	0,003	0,7		
425	20,88	14,60	0,41	0,110	5,87	5,05	0,540	0,82	0,140	0,007	1,7		
450	33,58	24,29	0,55	0,145	8,74	7,57	0,810	1,15	0,194	0,015	3,6		
475	43,80	31,09	1,35	0,355	11,46	9,53	1,020	1,89	0,320	0,038	9,0		
500	47,63	32,88	1,45	0,381	13,30	10,56	1,130	2,70	0,450	0,040	9,6		
Полиамид А-9													
350	1,35	0,24	0,30	0,079	0,81	0,74	0,080	0,07	0,014	Следы			
375	3,47	2,05	0,31	0,082	1,41	0,94	0,101	0,17	0,029	Следы			
400	6,41	4,24	0,39	0,103	1,78	1,57	0,170	0,21	0,037	0,003	0,72		
425	14,60	10,94	0,43	0,114	3,23	2,78	0,300	0,45	0,078	0,006	1,43		
450	25,03	18,94	0,50	0,132	5,59	4,53	0,489	1,05	0,179	0,012	2,86		
475	34,79	26,32	1,00	0,265	7,47	5,79	0,625	1,64	0,280	0,036	8,60		
500	37,98	28,49	1,06	0,281	8,43	6,01	0,65	2,38	0,396	0,038	9,10		

\* А — количество вещества в молях на 1 моль структурной единицы

Как видно из рис. 2, количество основных низкомолекулярных продуктов распада полиамидов с повышением температуры выше 375—400° быстро возрастает. В этом же температурном интервале происходит заметное выделение газообразных продуктов деструкции.

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что мольная доля  $\text{CO}_2$  при различных температурах больше, чем  $\text{CO}$ .

Можно было предполагать, что заметные количества  $\text{CC}_2$  из полиамида А-2 выделяются за счет распада лактонного цикла, разложение которого обычно происходит выше 375° [6]. Действительно, рассмотрение ИК-спектров деструктированных образцов полиамида А-2 показывает, что интенсивность полосы поглощения  $1770 \text{ cm}^{-1}$ , характерной для лактонного цикла [6, 7], заметно уменьшается, а затем и совсем исчезает (рис. 3). При сравнении количества  $\text{CO}_2$ , выделяющейся при деструкции полиамидов А-2 и А-9, видно, что не только лактонный цикл является источником образования углекислого газа. Очевидно, здесь имеют место гидролитические процессы распада, характерные как для алифатических [8, 9], так и для ароматических полиамидов [10, 11].

Наличие гидролитических превращений при термической деструкции А-2 и А-9 подтверждает состав низкомолекулярных про-

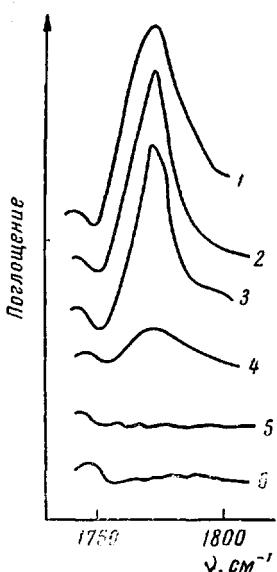


Рис. 3

Рис. 3. Изменение полосы поглощения  $1770 \text{ cm}^{-1}$  в процессе деструкции полиамида А-2 в течение 1 часа при различных температурах:

1 — исходный полимер; 2 — 350; 3 — 400, 4 — 425; 5 — 450; 6 — 475°

Рис. 4. Изменение соотношения окислов углерода при термодеструкции полиамида А-9 за 1 час. С — мольное отношение  $\text{CO}_2 : \text{CO}$

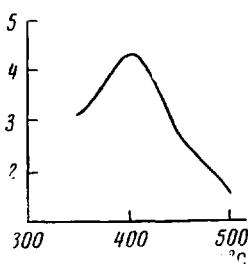


Рис. 4

дуктов распада. На примере полиамида А-9 легко проследить корреляцию между количеством выделяющегося углекислого газа и различных производных бензойной кислоты (таблица, рис. 2, б).

Схема гидролитического распада полиамидов довольно подробно рассмотрена в работах [8—11]. Поэтому здесь следует лишь подчеркнуть, что при деструкции полиамидов А-2 и А-9 также имеет место гидролитическое расщепление, что подтверждает наличие в продуктах деструкции  $\text{CO}_2$ , воды и производных бензойной кислоты.

Наряду с этими продуктами деструкции были обнаружены  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , бензол, дифенил, что указывает на гомолитический характер процесса разложения по амидной связи. Если считать, что окись углерода главным образом описывает ход процесса гомолитического разрыва амидных связей, то в этом случае соотношение окислов углерода, в известной мере,

может служить критерием протекания деструкции по гидролитическому и гомолитическому механизмам. На рис. 4 приведено изменение соотношения окислов углерода при термодеструкции полиамида А-9 с ростом температуры деструкции. Направление гидролитического распада является доминирующим, по-видимому, во всем интервале исследованных температур. Однако, начиная с  $400^\circ$ , доля гомолитического направления распада заметно увеличивается.

Гомолитический разрыв амидных связей ведет не только к выделению CO, но и к активному взаимодействию радикалов на атоме азота с полимером, что в конечном итоге приводит к полному сплаванию полиамидов и их карбонизации. Очевидно, при этом имеет место образование фрагментов третичных аминов и амидов, что не исключает возможности образования третичных аминов и амидов не только за счет гомолитических реакций. По данным ИК-спектроскопии с ростом температуры наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения  $1530\text{ см}^{-1}$ , характерной для первичных и вторичных амидов, и полосы  $1260\text{ см}^{-1}$ , соответствующей вторичным ароматическим амидам [5]. Интенсивность этих полос поглощения заметно уменьшается при температурах деструкции выше  $450^\circ$ . Одновременно наблюдается пропорциональное увеличение полосы поглощения в области  $1620\text{ см}^{-1}$ , характерной для третичных амидов и аминов [5, 12]. В меньшей степени это проявляется в некотором увеличении интенсивности полос поглощения при  $1360$  и  $1690\text{ см}^{-1}$ , характерных, соответственно, для третичных амидов [13] и аминов [14]. Образование сплющенного трехмерного остатка в процессе деструкции полиамидов при высоких температурах, по-видимому, обусловлено гомолитическим разрывом не только амидных связей, но и связей C—H, что приводит к выделению водорода. Исследование кинетики выделения газообразных продуктов деструкции показало, что процесс деструкции полиамидов подчиняется закону Аррениуса и протекает, как реакция первого порядка. Рассчитанные на основе кинетических данных эффективные энергии активации выделения газов приведены ниже (ккал/моль):

Полиамид	$\text{CO}_2$	CO	$\text{H}_2$
A-2	21,3	23,0	25,5
A-9	19,5	24,8	26,6

Таким образом, полиамиды A-2 и A-9, несмотря на различие в строении, мало отличаются друг от друга по своим термическим свойствам, поскольку их распад при температурах  $350$ — $400^\circ$  определяется в основном гидролитической устойчивостью амидных связей.

### Выводы

1. Изучена термическая деструкция полиамидов на основе анилин-фталеина, анилинфлуорена и терефталевой кислоты. Установлено, что распад этих полимеров начинается при температурах выше  $350^\circ$ ; при  $350$ — $400^\circ$  доминирует гидролитический распад, выше  $400^\circ$  заметно возрастает доля гомолитического разложения полиамидов.

2. Найдено, что гомолитический разрыв амидных связей определяет главным образом процессы сплавления в полимерах, что приводит к образованию фрагментов третичных амидов и аминов в полимерных структурах.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. И. Зайдев, Авт. свид. 191119, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 3.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1964, Бюлл. изобретений, 1967, № 14.

3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., А9, 658, 1967.
  4. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 264.
  5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  6. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., А10, 1362, 1968.
  7. J. F. Grove, H. A. Willis, J. Chem. Soc., 1951, 877.
  8. С. В. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 4, 1639, 1962.
  9. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 710, 1964.
  10. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
  11. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
  12. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
  13. A. Colthup, J. Opt. Soc. America, 40, 397, 1950.
  14. O. White, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6008, 1955.
- 

## THERMAL DEGRADATION OF AROMATIC POLYAMIDES AT HIGH TEMPERATURES

*V. V. Rode, P. N. Gribkova, Ya. S. Vygodskii, S. V. Vinogradova,  
 V. V. Korshak*

### Summary

Thermal degradation of polyamides of terephthalic acid and anilinephthalimide or anilinefluorene has been studied at 350–500° C. Degradation mainly proceeds as hydrolysis of amide bond. At higher temperatures role of homolytic processes bringing cross-linking of the polymers increases.

---