

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1969

УДК 678.01:54:678.675

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Е. П. Краснов, В. П. Аксёнова, С. Н. Харьков

Ароматические полиамиды являются перспективным классом термостойких полимеров [1, 2], изделия из которых (волокна, пленки) обладают комплексом ценных свойств, сохраняющихся при длительных температурных воздействиях [3—5].

Ранее на примере изомерных ароматических полиамидов, полученных на основе изофталевой и терефталевой кислот и *m*- и *n*-фенилендиаминов [6] и 3,3'- и 4,4'-диаминодифенилсульфонов [7] было показано, что термостойкость полиамидов сильно зависит от химического строения и изомерной формы звеньев. Было также установлено, что определяющим процессом термического разложения ароматических полиамидов является гидролитический распад амидных связей, катализируемый концепциями карбоксильными и аминогруппами. При очень высоких температурах доминирующими становятся процессы гомолитического разложения полиамидной цепи, которые приводят к глубоким необратимым изменениям химической структуры полимера, в частности, к сильной карбонизации.

Настоящая работа, являющаяся продолжением ранее опубликованных работ [6—8], посвящена изучению процессов термического разложения в вакууме ароматических полиамидов, полученных на основе диаминов дифенилового ряда.

Экспериментальная часть

Образцы. Для исследования были взяты образцы полиамидов, полученных на основе диаминов дифенилового ряда и изофталевой и терефталевой кислот. Характеристики исследованных полимеров представлены в табл. 1.

Полиамиды были получены методом низкотемпературной поликонденсации в растворе [9]. В качестве растворителя при синтезе использовали безводный диметилацет-

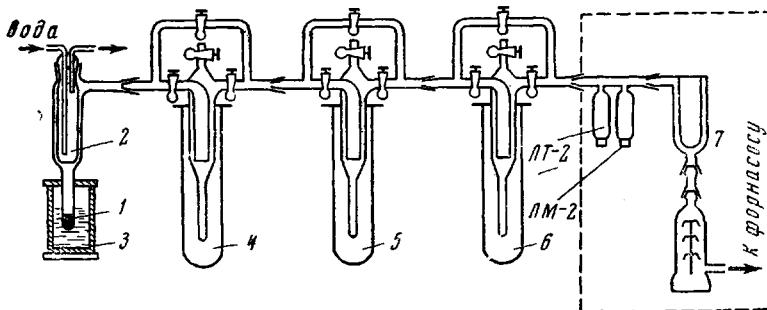


Рис. 1. Схема вакуумной установки для пиролиза полипамидов. Обозначения см. в тексте

амид (DMAA). Осажденный после синтеза полимер промывали ацетоном и горячей водой для удаления следов DMAA, а затем длительное время высушивали в вакууме.

Термическое разложение ароматических полипамидов проводили в вакууме в широком интервале температур. Для изучения кинетических закономерностей термического разложения использовали метод газовыделения, подробно описанный ранее [10].

Анализ летучих продуктов проводили с помощью специальной установки, схематически изображенной на рис. 1. Она состояла из ячейки для пиролиза 1, снабженной устройством 2 для сбора твердых продуктов, высокотемпературной печи 3, в которой поддерживалась постоянная температура ($\pm 1^\circ$), трех съемных вакуумных ловушек 4—6 и вакуумной системы 7, которая позволяла получать в установке вакуум порядка $5 \cdot 10^{-6}$ мм. Такая конструкция вакуумной установки позволяла не только легко варьировать условия пиролиза, но и проводить предварительное фракционирование летучих продуктов, изменяя температуры вымораживания в ловушках, а также обеспечивала возможность быстрого анализа продуктов как с помощью метода масс-спектрометрии, так и газожидкостной хроматографии [7].

Таблица 1
Характеристики исследованных полиамидов

Обозначение	Химическая структура	$\eta_{уд}^*$
ПБТА		—
ПБИА		0,30
ПДМТА		0,32
ПДМИА		0,38
ПТМТА		1,38
ПДСТА		0,74
ПДЦТА		0,60

* Удельные вязкости растворов (0,5 г/л) в конц. H_2SO_4 для ПДСТА и ПТМТА — в диметилформамиде +5% LiCl.

Качественный и количественный анализ летучих продуктов термического разложения полиамидов осуществляли методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра МИ-1305 и методов анализа, описанных в работах [11—13].

Характеристические и удельные вязкости растворов ароматических полиамидов определяли в конц. H_2SO_4 и в диметилформамиде (ДМФА) с 5% хлористого лития с использованием вискосизметров Уббеледе при 25° .

Результаты и их обсуждение

О скорости термического разложения ароматических полиамидов судили по количеству летучих продуктов, выделяющихся при нагревании полимера в изотермических условиях [7]. Типичные зависимости изменения давления во времени при разных температурах термического разложения приведены на рис. 2.

На основании этих кинетических кривых были вычислены скорости термического разложения исследованных ароматических полиамидов. Скорость разложения k выражали в молях выделившихся газообразных про-

дуктов на осново-моль (вес элементарного звена) полиамида за час термического разложения. На рис. 3 представлены зависимости скоростей термического разложения от температуры для ряда политефталамидов. Как видно из этих данных, ароматические полиамиды отличаются высокой

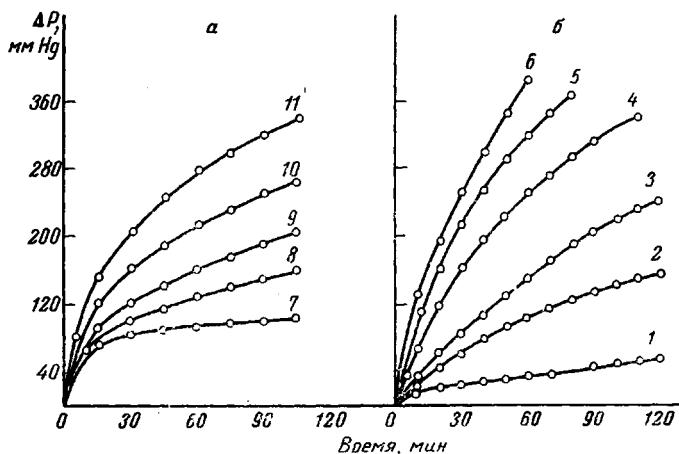


Рис. 2. Зависимость суммарного количества летучих продуктов от времени при различных температурах термического разложения:

a — ПБИА, *б* — ПДТА. 1 — 362, 2 — 382, 3 — 386, 4 — 401, 5 — 405,
6 — 411, 7 — 420, 8 — 448, 9 — 456, 10 — 462, 11 — 468°

термостойкостью и интенсивно разлагаются в интервале температур от 360 до 500°. Термостойкость ароматических полиамидов существенным образом зависит от их химического строения. Наибольшей термостойкостью обладает ПБТА, в котором фенильные звенья соединены друг с другом

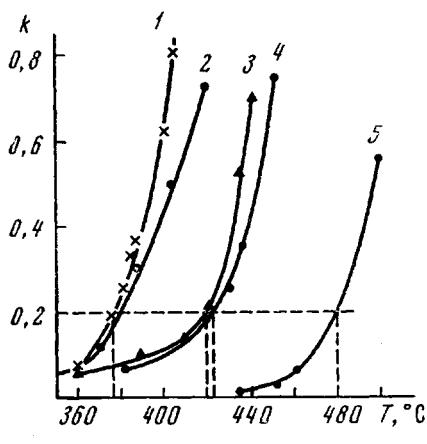


Рис. 3. Зависимости скоростей термического разложения от температуры для ряда политефталамидов:
1 — ПДЦТА, 2 — ПТМТА, 3 — ПДМТА,
4 — ПДСТА, 5 — ПБТА

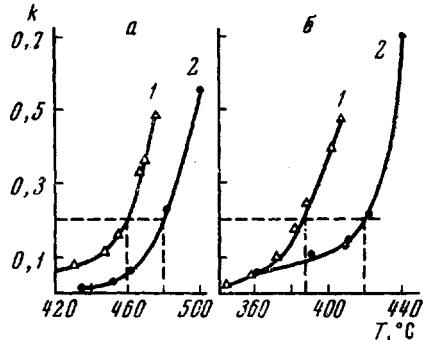


Рис. 4. Зависимость скоростей термического разложения от температуры:
a: 1 — ПБИА, 2 — ПБТА; *б*: 1 — ПДМИА,
2 — ПДМТА

амидными связями. Введение в полимерную цепь так называемых «шарнирных» групп $-\text{CH}_2-$ и $-\text{SO}_2-$ приводит к заметному падению термостойкости, а наличие в полимерной цепи объемного бокового заместителя еще в большей мере понижает термическую устойчивость цепи (ПДЦТА и ПТМТА). Существенное влияние на термостойкость полиамидов оказывает не только химическое строение полимерной цепи и наличие в ней

определенных групп и гетероатомов, но и изомерная форма звеньев. На рис. 4 приведены зависимости скоростей термического разложения ароматических полиамидов, полученных на основе как терефталевой, так и изофталевой кислот. Из приведенных результатов видно, что политетрафталамиды более стойки, нежели соответствующие полизофтalamиды, что подтверждает ранее сделанные выводы о влиянии изомерной формы звеньев на термостойкость ароматических полиамидов [7].

На основании температурных зависимостей скоростей термического разложения были вычислены по уравнению Аррениуса эффективные энер-

Таблица 2

Температура разложения ($T_{разл}$) и $E_{акт}$ для ароматических полиамидов

Полиамид	T^* разл, °C	Значения $E_{акт}$, ккал/моль		Полиамид	T^* разл, °C	Значения $E_{акт}$, ккал/моль	
		1-й участок	2-й участок			1-й участок	2-й участок
ПБТА	480	—	60	ПТМТА	380	—	34
ПБИА	460	16	60	ПДСТА	423	17	49
ПДМТА	420	15	48	ПДЦТА	376	—	46
ПДМИА	385	—	40				

* $T_{разл}$ — температура, при которой скорость термического разложения составляла 0,2 моль/(осново-моль)·час.

гии активации. Полученные зависимости логарифмов скоростей от обратной температуры для всех исследованных полиамидов приведены на рис. 5, а вычисленные значения энергий активации — в табл. 2.

Для некоторых исследованных полиамидов было установлено наличие двух значений $E_{акт}$, что говорит о протекании двух независимых процессов термического разложения, каждый из которых играет доминирующую роль в определенном температурном интервале. При низких температурах (первый участок) преобладающими являются процессы термического разложения с низкими значениями $E_{акт}$ (15–17 ккал/моль), тогда как при более высоких температурах (второй участок) преобладают процессы с большими энергиями активации (40–60 ккал/моль). Подобные закономерности процессов термического разложения полиамидов, связанные с различным характером деструктивных превращений, отмечались и ранее для поликсамидов [10] и изомерных ароматических полиамидов [7]. На первом участке доминирующими являются реакции гидролитического характера, энергия активации для этих процессов составляет величину порядка 10–20 ккал/моль [7, 10, 14], на втором участке — процессы гомолитического характера с гораздо большими значениями $E_{акт}$.

Для выяснения механизма термического разложения ароматических полиамидов был подробно изучен качественный и количественный состав продуктов разложения полиамидов при различных температурах. Разложение проводили в две или три стадии по следующей схеме. Вначале полимер нагревали при определенной температуре и продукты разложения отбирали в одну из ловушек (рис. 1); затем после предварительного вакуумирования ячейки для циролиза проводили разложение при более высокой температуре, продукты снова отбирали в другую ловушку и т. д.

Результаты качественного и количественного состава летучих продуктов для некоторых полиамидов приведены в табл. 3. Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов относительно механизма необратимых химических превращений в ароматических полиамидах при высоких температурах.

На первых стадиях доминирующую роль играет механизм гидролитического разложения амидных связей с последующим декарбоксилированием образовавшихся концевых карбоксильных групп. Этим объясняется

образование больших количеств двуокиси углерода, воды и, очевидно, бензола.

Одним из источников образования значительных количеств воды, необходимой для протекания реакций гидролиза, является, как это было

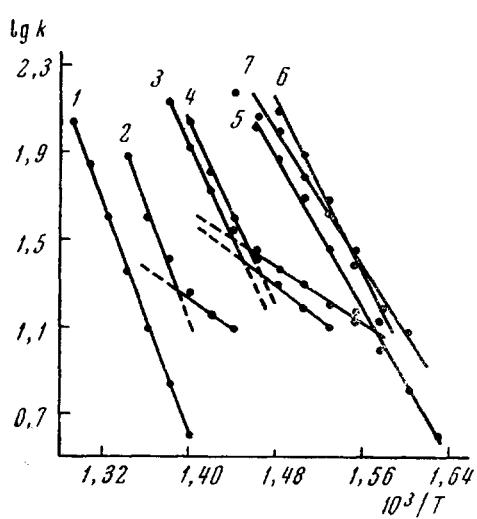


Рис. 5. Зависимости логарифмов скоростей от обратной температуры:

1 — ПБТА, 2 — ПБИА, 3 — ПДСТА, 4 — ПДМТА,
5 — ПДМИА, 6 — ПДЦТА, 7 — ПТМТА

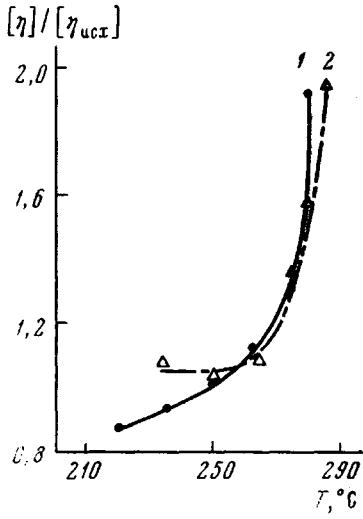
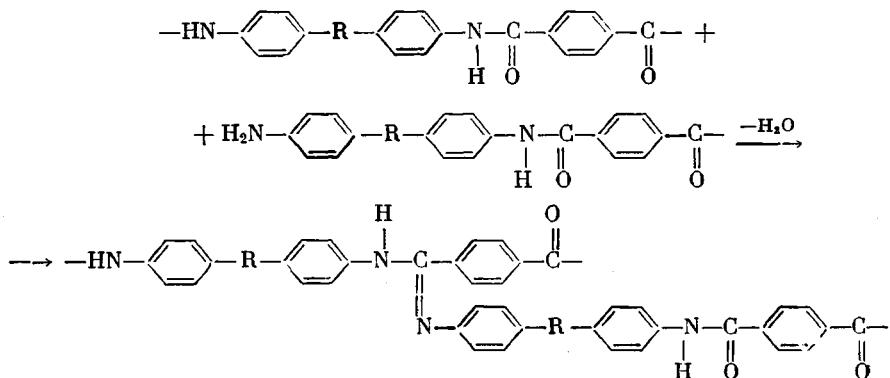


Рис. 6. Изменение характеристической вязкости растворов полипамидов от температуры термической обработки в вакууме в течение 2 час.:
 1 — ПДМИА, 2 — ПТМТА

показано ранее [7, 8], процесс дегидратации аммонийных групп, образующихся при взаимодействии выделяющегося при дезаминировании аминогрупп амиака с концевыми карбоксильными группами



Однако следует предположить и еще один механизм образования воды, связанный с реакцией концевых карбоксильных и аминогрупп с амидными группами полимерной цепи. Подобные реакции имеют место в процессах термической интрамолекулярной циклодегидратации полиамидокислот [15] и полибензамидааминов [16] и используются для получения, соответственно, полиимидов и полибензимидазолов. В случае ароматических полиамидов при высоких температурах предпочтительней предполагать реакцию аминогруппы с амидной группой, так как карбоксильные группы легко в этих условиях подвергаются декарбоксилированию. Схема образования воды в таком случае может быть представлена в следующем виде:



По этой схеме наряду с образованием больших количеств воды должно происходить образование разветвленного полимерного продукта, а на более поздних стадиях — образование пространственной сетки. Действительно, при термических обработках полиамидов в вакууме происходит процесс структурирования, полимеры теряют растворимость, однако перед этим резко возрастает характеристическая вязкость растворов этих полимеров. На рис. 6 для двух полиамидов (ПДМИА и ПТМТА) представлены зависимости $[\eta] / [\eta_{\text{исх}}]$ от температуры термической обработки. Подобные же эффекты возрастания $[\eta]$ от температуры термической обработки наблюдались и ранее для ароматических полиоксамидов [10] и изомерных ароматических полиамидов [7]. Для всех этих полимеров процессы струк-

Таблица 3

Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов последовательного термического разложения ароматических полиамидов

Полимер	ПБИА			ПДМИА			ПДПТА		
	Стадия, N	1	2	3	1	2	3	1	2
Продукт *		480°, 15 мин.	480°, 45 мин.	530°, 20 мин.	420°, 15 мин.	420°, 30 мин.	480°, 15 мин.	405°, 30 мин.	450°, 15 мин.
CO ₂	54,2	52,8	44,5	58,4	67,1	56,5	50,7	29,4	
CO	17,3	32,6	37,3	17,0	18,2	20,5	23,8	27,4	
Вода	21,0	7,7	0,6	19,0	4,8	2,7	4,8	0,1	
Бензол	2,5	4,8	6,0	3,3	6,5	8,7	2,3	4,3	
Толуол	0,2	0,3	0,3	0,1	0,4	0,69	0,1	0,4	
HCN	0,05	0,1	0,5	0,3	0,2	0,7	—	1,2	
Водород	1,3	1,6	10,5	1,9	2,8	10,0	7,1	11,7	
Бензонитрил	0,05	0,1	0,3	0,01	0,02	0,01	0,1	0,1	
Ацетон	1,5	—	—	—	—	—	—	—	
ДМАА	1,6	—	—	—	—	—	—	—	
C ₆ H ₆ **	—	—	—	—	—	—	1,3	4,2	
C ₄ H ₈ **	—	—	—	—	—	—	2,1	8,8	
Пропилен	—	—	—	—	—	—	1,2	3,2	
Этилен	—	—	—	—	—	—	0,9	5,1	
Метан	—	—	—	—	—	—	0,6	4,1	

* Указано содержание каждого продукта в смеси в мол. %.

** Ввиду большого набора возможных изомеров C₆H₆ и C₄H₈ методом масс-спектрометрии трудно определить точную химическую структуру этих соединений.

турирования проходят при температурах на 50—80° ниже, нежели температуры интенсивного термического разложения с образованием значительных количеств газообразных продуктов. Возможность реакции концевых групп полиамида с амидными группами убедительно подтверждается установленным в работе [8] сильным каталитическим влиянием концевых групп на термическую устойчивость ароматических полиамидов.

Реакции гомолитического разложения полиамидной цепи приводят к образованию разнообразных продуктов, причем по мере возрастания температуры или длительности термического разложения интенсивность гомолитических процессов также возрастает. Об этом убедительно свидетельствует возрастание количества CO, HCN, водорода и других продуктов по мере повышения температуры (табл. 3).

Процессы гомолитического распада носят очень сложный характер, и в настоящее время трудно предложить конкретные схемы распада ароматических полиамидов. Однако на основании кинетических данных и анализа летучих продуктов термического разложения можно сделать ряд важных выводов относительно термической устойчивости этого класса полимеров.

Основным слабым местом полиамидной цепи является амидная связь, в результате разложения которой образуются значительные количества

окиси углерода, а также, вероятно, и нитрилов. Введение «шарнирных» атомов и групп не приводит к резкому изменению характера происходящих процессов, хотя термостойкость таких полиамидов существенно понижается. Об этом говорит качественная идентичность продуктов термического разложения ПБИА и ПДМИА и отсутствие в заметных количествах в продуктах разложения ПДМИА углеводородов и толуола, образование которых следовало бы предполагать, ожидая распада C—C-связей при этих температурах. Однако введение группы $-\text{SO}_2-$ приводит к образованию значительных количеств SO_2 в продуктах термического разложения ПДСТА, что свидетельствует о неустойчивости C—S-связей в этом полимере.

Наличие в полиамидной цепи объемного бокового заместителя по-разному сказывается на термостойкости и на характере процессов распада. Введение циклогексильного кольца (ПДЦТА) приводит к тому, что при высоких температурах интенсивные деструктивные реакции в полимере связаны с расщеплением циклогексильного кольца, о чем говорит образование больших количеств непредельных углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_5$ (табл. 3). Очевидно, это обстоятельство определяет сравнительно низкую термостойкость ПДЦТА. С другой стороны, введение фенильного кольца (ПТМТА) несколько уменьшает термостойкость полиамида по сравнению с ПДМТА, однако характер деструктивных процессов заметных изменений не претерпевает и летучие продукты термического разложения ПТМТА и ПДМТА качественно и количественно одинаковы.

Таким образом, механизм гомолитического разложения ароматических полиамидов во многом определяется химическим строением полимерной цепи и, очевидно, этим обстоятельством объясняются различия в значениях $E_{\text{акт}}$ на втором участке для различных полиамидов.

Выводы

1. Изучены процессы термического разложения ароматических полиамидов различной химической структуры.
2. Показано, что введение шарнирных групп и объемных боковых заместителей в полиамидную цепь приводит к заметному понижению термостойкости.
3. На основании кинетических данных и анализа летучих продуктов термического разложения высказаны предположения о характере гидролитических и гомолитических процессов в ароматических полиамидах.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
синтетических волокон

Поступила в редакцию
22 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Dine-Hart, B. I. C. Hooge, W. W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
2. J. Preston, F. Dobinson, J. Polymer Sci., B2, 1171, 1964.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Б. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушакова, Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
4. L. K. Mesiple, Text. Res. J., 32, 762, 1962.
5. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., C19, 17, 1967.
6. I. O. Weiss, H. S. Morgan, M. R. Libyquist, J. Polymer Sci., C19, 29, 1967.
7. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, В. И. Логунова, Т. А. Полякова, В. К. Беляков, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
8. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Высокомолек. соед., 8, 1970, 1966.
9. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
10. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
11. American Petroleum Institute, Research Project 44, Mass Spectral Data, New York, 1952.
12. Дж. Бейнсон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, изд-во «Мир», 1964.

13. А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Введение в масс-спектрометрию органических соединений, изд-во «Химия», 1966.
14. S. Straus, L. Wall, J. Research Nat. Bur. Standards, A63, 269, 1959.
15. S. D. Brusk, Polymer, 6, 49, 1965.
16. В. Б. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965, стр. 134.

THERMAL DEGRADATION OF AROMATIC POLYAMIDES
OF DIFFERENT CHEMICAL STRUCTURE

E. P. Krasnov, V. P. Aksanova, S. N. Khar'kov

Summary

Thermal degradation of different aromatic polyamides has been studied. Introduction of «hinge» groups in the chain ($-\text{SO}_2-$, CH_2-) and bulky side groups (phenyl, cyclohexyl), considerably decreases thermostability. On the basis of kinetics and mass-spectroscopic data on degradation products considerations about hydrolytic and homolytic processes in aromatic polyamides have been made.