

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) ХІІІ

1970

№ 1

УДК 678.01:54:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ И АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИКАРБАМИДОВ

О. Я. Федотова, Е. И. Чубисова, Г. С. Колесников,
В. И. Горюхов, Б. М. Коварская

Синтез полимеров с высокой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции приобрел в последние годы исключительное научное и практическое значение.

В течение последнего десятилетия как в СССР, так и за рубежом [1—3] придавалось большое значение изучению изменений, происходящих в полиамидах при термообработке. Известно, что заметные изменения при термическом воздействии на алифатические полиамиды в отсутствие кислорода происходят при температуре выше 150—200°.

Более высокой термостабильностью обладают полиамиды, содержащие в цепи ароматические радикалы. В связи с этим оценка устойчивости к термической и термоокислительной деструкции полиамидов и поликарбамидов различного строения, описанных нами ранее [4—6], в зависимости от структуры элементарного звена, а также сопоставление устойчивости полиамидов угольной кислоты и других дикарбоновых кислот более сложного строения имеет научный и практический интерес.

Полиамиды были получены методом поликонденсации на поверхности раздела фаз, а поликарбамиды — сополимеризацией диаминов с дизозицианатами¹ в общем растворителе.

Полиамиды и поликарбамиды, полученные на основе вторичного диамина, хорошо растворяются во многих органических растворителях. Полиамиды и поликарбамиды на основе первичных диаминов нерастворимы в обычных органических растворителях и растворимы в крезоле и концентрированной серной кислоте.

Оценку изменения свойств в процессе деструкции проводили путем определения вязкости полимеров в концентрированной серной кислоте при 20°. Перед измерением вязкости окисленный полимер отмывали от низкомолекулярных продуктов деструкции различными растворителями.

Для оценки устойчивости полиамидов к длительному воздействию высоких температур были определены потери веса полимерами при различных температурах в присутствии кислорода на весах типа Мак-Бена.

Исследование деструкции проводили на образцах, имеющих следующую удельную вязкость растворов с концентрацией 0,5 г/л: полидитолилметанфумарамид ($\eta_{уд} = 0,40$), полидитолил-N,N'-диэтилфумарамид ($\eta_{уд} = 0,55$), полидитолилметанадипамид ($\eta_{уд} = 0,47$), полидитолилметан-N,N'-диэтиладипамид ($\eta_{уд} = 0,32$), полидитолилметангексаметиленмочевина ($\eta_{уд} = 0,17$), полидитолилметан-N,N'-диэтилгексаметилемочевина ($\eta_{уд} = 0,18$); значения $\eta_{уд}$ даны для растворов полимеров в концентрированной серной кислоте.

Термическую и термоокислительную деструкцию изучали по количеству газообразных продуктов, образующихся при распаде полимеров при постоянной температуре на приборе, описанном в [7].

Анализ летучих продуктов деструкции проводили методом газо-жидкостной хроматографии, полярографии и ИК-спектроскопии.

Условия хроматографирования газообразных продуктов: длина колонки 1,5 м, неподвижная фаза — уголь (для определения CO₂), цеолит Ca-X (для определения CO). Газ-носитель — гелий. Разделение жидких продуктов проводили на колонке

длиной в 1 м; неподвижная фаза — N,N'-оксидипропионитриловый эфир, нанесенный на кирпич. Потерю в весе изучали на дериватографе системы Паулинг — Паулинг ЭРДЖ при скорости нагревания 5 град/мин.

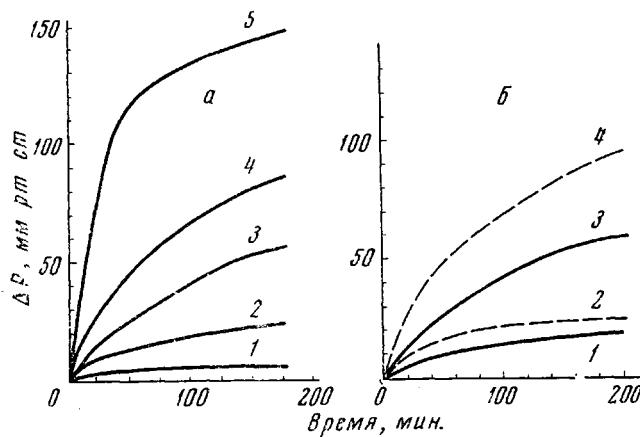


Рис. 1. Кинетические кривые газовыделения, полученные при нагревании в вакууме:

a — полидитолилметан-N,N'-диэтилгексаметиленмочевины: 1 — 200, 2 — 240, 3 — 280, 4 — 300, 5 — 320°; *b* — полидитолилметан-N,N'-диэтилфумарамида (1, 3) и полидитолилметанфумарамида (2, 4): 1, 2 — 280°, 3, 4 — 320°

Исследование кинетики термической деструкции полиамидов и поликарбамидов показало, что с повышением температуры газовыделение у всех исследуемых полимеров возрастает (рис. 1, *a*). Температура начала термической деструкции полиамидов и поликарбамидов зависит от природы диамина.

Как видно из кинетических кривых, представленных на рис. 1, *b*, интенсивность газовыделения у полимеров, полученных на основе первичного диамина, выше, чем у полимеров, полученных на основе вторичного диамина.

Полиамиды на основе адипиновой кислоты показали более низкую устойчивость к нагреванию по сравнению с полимирамидаами, полученными из соответствующих диаминов и дихлорангидрида фумаровой кислоты.

При нагревании полимирамидов, полученных на основе первичного диамина, в холодной части пробирки оседали кристаллы с т. пл. 157°, близкой к температуре плавления ди-(4-амино-3-метилфенил)метана (т. пл. 155°), что указывает на возможный процесс деполиконденсации. Полимочевины оказались менее устойчивыми по сравнению с полимирамидами из тех же диаминов, что можно связать с наличием «уязвимого» активного водорода даже в случае наличия вторичного диамина (рис. 2).

При повышении температуры и начального давления кислорода скорость окисления всех исследуемых полимеров резко возрасла. Для примера это представлено кинетическими кривыми поглощения кислорода при окислении полидитолилметан-N,N'-диэтилфумарамида (рис. 3, *a*).

Кинетические кривые термоокисления всех исследованных полимеров имеют S-образный характер и периоды индукции, особенно явно выражены

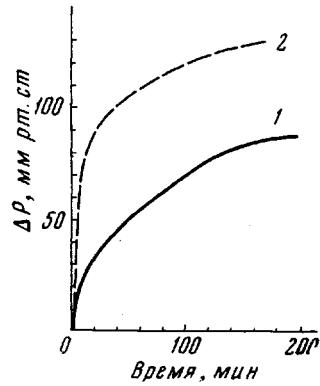


Рис. 2. Сравнение кинетических кривых газовыделения при нагревании в вакууме полимирамида и полимочевины, полученных на основе ди-(4-амино-3-метилфенил)метана:

1 — полимирамид, полученный на основе адипиновой кислоты, 2 — полимочевина, полученная на основе 1,6-гексаметилендиизоционата

ные при низких температурах и низких начальных давлениях кислорода. Это указывает на автокатализический характер термоокислительной деструкции, протекающей через вырожденные разветвления. И, несмотря на

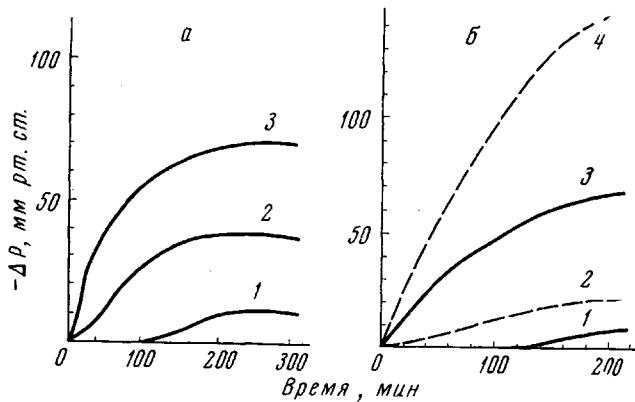


Рис. 3. Кинетические кривые газопоглощения, полученные при окислении:

а — полидитолиметан- N,N' -диэтилфумарамида при начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст. и различных температурах:
1 — 180, 2 — 200, 3 — 220; б — полидитолиметан- N,N' -диэтилфумарамида (2, 4) и полидипенилметанфумарамида (1, 3) при начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст.: 1, 2 — 180°,
3, 4 — 240°

то, что при 200° гидроперекиси не были обнаружены (что объясняется их неустойчивостью при этой температуре), можно предполагать, что они участвуют в процессе окисления на ранней стадии термоокислительной деструкции. При исследовании и сравнении термоокислительной деструкции полимеров снимали кинетические кривые при начальном давлении кислорода в системе 200 мм рт. ст.

Было установлено, что термоокислительная деструкция для всех исследуемых полимеров, полученных из первичного диамина, начиналась в заметной степени при температуре выше 180°, в то время как для полимеров, полученных из вторичных диаминов, — при температуре выше 200°.

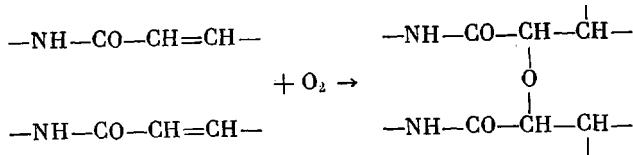
Полиамиды и поликарбамиды, полученные из вторичного диамина, показали более высокую устойчивость к окислению по сравнению с полимерами, полученными из первичного диамина (рис. 3, б и 4).

При термоокислительной деструкции полимеров, полученных из первичного диамина (процесс окисления при 240° и начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст.), резко повышалась вязкость при увеличении продолжительности окисления, и че-

Рис. 4. Сравнение кинетических кривых поглощения кислорода при окислении полиамида и полимочевины на основе ди-(4-(N-этиламино)-3-метил)метана:

1 — полиамид на основе адипиновой кислоты; 2 — полимочевина на основе 1,6-гексаметилендиазоцианата при начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст.

рез 60 мин. от начала нагревания полимеры, становились нерастворимыми, тогда как удельная вязкость полимеров, полученных из вторичного диамина, почти не изменялась в течение трехчасового нагревания. На основании этих данных можно предположить, что происходит «сплавление» полимера, полученного из первичного диамина и дихлорангидрида фумаровой кислоты кислородом с образованием простых эфирных мостиков по следующей схеме:



Это подтверждается исследованием ИК-спектров исходного и окисленного полидитолилметанфумарамида, у которого резко уменьшается содержание двойных связей (полоса 990 см^{-1} , рис. 5).

В случае полиамида, полученного на основе вторичного диамина,

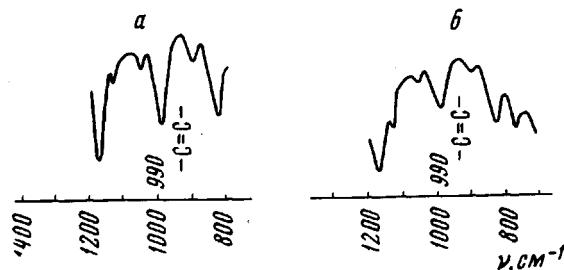


Рис. 5. ИК-спектр полидигитолилметанфумарамида:
а — до окисления; б — после окисления при 240° и давлении
кислорода 200 мм рт. ст.

структурирования не наблюдается, что можно объяснить наличием группы C_2H_5 , которая создает стерические затруднения сближению молекул.

Полиумариды показали более высокую устойчивость к окислению по сравнению с полиадипамидами из соответствующих диаминов. Это подтверждается также и сравнением кинетических кривых потери веса, полученных при равномерном нагревании полимеров в присутствии кислорода воздуха в дериватографе. На рис. 6 показано, что потеря веса до 300—400° полимерами, полученными на основе первичного диамина, происходит более интенсивно, чем полимерами на основе вторичного диамина. В полиамидах и полимочевинах на основе первичных диаминов вследствие наличия NH-группы возможно существование в системе межмолекулярных водородных связей:

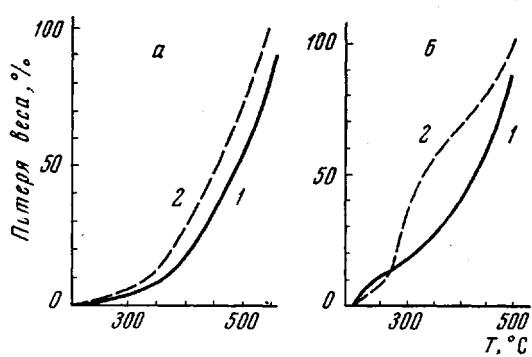
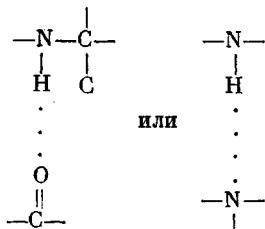


Рис. 6. Кинетические кривые потери веса в зависимости от температуры:
 а: 1 — для полидитолилметанексаметиленмочевины,
 2 — полидитолилметан-N,N'-диэтилгексаметиленмочевины; б: 1 — для полидитолилметан-N,N'-диэтилдипикамида, 2 — полидитолилметан пикамила

Участие в водородной связи атома азота и кислорода равновероятно. Включение атома азота в водородную связь может ослаблять связь C—N в полимерной системе и приводить к ее разрыву. В алкилзамещенных соединениях такого процесса происходить не должно и потому повышается их стабильность к термоокислению.

При окислении полимеров кислородом в газообразных продуктах деструкции были обнаружены CO и CO₂. При анализе газообразных продуктов деструкции на цеолитовой и угольных колонках водород и метан не были обнаружены, в то время как при деструкции алифатических полиамидов эти продукты были найдены. Жидкие продукты, собранные в ловушках при -70°, имели щелочную реакцию (pH = 8) и при разделении их на хроматографе было обнаружено большое количество воды. В летучих продуктах термоокисления полидитолилметан-N,N'-диэтилфумарамида, сконденсированных при -70°, методом полярографии был обнаружен ацетальдегид.

Большое влияние на процесс образования продуктов деструкции оказывает наличие влаги в полимерах, которая образуется в результате распада гидроперекисей, возникающих при окислении полимеров. Влага приводит к гидролизу полимеров и увеличению концентрации концевых карбоксильных и аминных групп, что в свою очередь может привести к выделению CO₂ в результате реакции декарбоксилирования.

Выводы

1. В условиях термической и термоокислительной деструкции полиамиды и полимочевины с заместителем при атоме азота более устойчивы, чем без заместителя; в то же время полиамиды более устойчивы, чем полимочевины.
2. Полиамиды, полученные на основе дихлорангидрида фумаровой кислоты, более устойчивы к термической и термоокислительной деструкции, чем полиамиды, полученные на основе adipиновой кислоты.
3. При окислении полиамидов и полимочевин, полученных на основе первичного диамина, имеют место процессы структурирования.
4. В процессе термоокислительной деструкции исследованных полимеров обнаружено выделение CO, CO₂, H₂O и ацетальдегида.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Камербик, Г. Кросс, В. Гроль, Химия и технология полимеров, 1961, № 4, 53.
2. С. Р. Рафиков, Р. Н. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
3. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
4. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, В. Н. Филичкина, Изв. ВУЗов, 1961, 274.
5. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Л. В. Быкова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 1, 1689, 1959; 2, 962, 1960; Ж. прикл. химии, 33, 962, 1960.
6. Н. М. Козырева, Диссертация, 1964.
7. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман и др., Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF AROMATIC AND ARYLALIFATIC POLYAMIDES AND POLYCARBAMIDES

O. Ya. Fedotova, E. I. Chititsova, [H. S. Kolesnikov],
V. I. Gorokhov, B. M. Kovarskaya

Summary

Under conditions of thermal and thermooxidative degradation, polyamides and polyureas with substituents at nitrogen atom are more stable than the ones without substituents, the polyamides are more stable than polyureas. The polyamides on the basis of fumaric acid dichlorides are more stable than the ones based on adipic acid. Oxidation of polyamides and polyureas on the basis of primary amines is accompanied with structuring. In course of thermal degradation of the polymers studied, CO, CO₂, H₂O and CH₃CHO are evolved.