

УДК 666.117/547.52

**К ВОПРОСУ О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИИМИДОВ**

**Г. И. Кудрявцев, Л. Ф. Балаклейцева, А. М. Щетинин,
Л. В. Чижурина**

Класс ароматических полиамидов и полииимидов в настоящее время привлекает большое внимание исследователей, так как на основе этих полимеров получают ценные термостойкие изделия [1]. Характеристике термо- и теплостойкости таких полимеров посвящен ряд сообщений [2]; однако в этих работах применяются различные методы синтеза и исследования, а также отсутствует сравнительный анализ двух названных классов полимеров.

Нами исследована группа термостойких полииимидов и полиамидов, синтезированных по единым методикам и исследованных одними и теми же методами.

Ароматические полиамиды получали низкотемпературной поликонденсацией в растворе соответствующих диаминов с дихлорангидридами тере- и изофталевых кислот в амидном растворителе по следующей методике. Навеску диамина растворяли в амидном растворителе, содержащем хлористый литий. В раствор от -10 до $+80^\circ$ (в зависимости от типа диамина), при перемешивании добавляли навески дихлорангидрида. Время реакции 4–6 час. Полимер осаждали в воду, экстрагировали кипящей водой, промывали спиртом и сушили.

Полииимиды синтезировали двухстадийным методом по следующей методике: навеску диамина растворяли в диметилформамиде при комнатной температуре, затем при температуре от -5 до $+40^\circ$ прибавляли при перемешивании диангидрид. Время реакции 1,5–2 часа. Полученные на первой стадии реакции растворимые полииамидокислоты имели характеристическую вязкость в пределах 1,0–1,5 (диметилформамид, 20°). На второй стадии проводили циклизацию полученной полииамидокислоты.

Термостабильность всех полимеров оценивали по данным ДТА и ТГА, проводимых на термографе типа ОД-102*. Скорость подъема температуры составляла 3–9 град/мин. (полимер 1–3 град/мин., полимеры 2–5, 14, 15–6 град/мин и 6–13, 16–21–9 град/мин). Перед определением полимеры тщательно промывали водой и высушивали под вакуумом до постоянного веса.

Обсуждение результатов

В таблице представлены результаты ТГА ароматических полиамидов (полимеры 1–12) и полииимидов (полимеры 13–21), а также температуры начала интенсивного разложения на воздухе, полученные по данным ДТА.

Из этих данных следует, что максимальная температура разложения в данном ряду полимеров не превышает 575 – 580° .

Гомополиамид n , n' -структуры на основе терефталевой кислоты и n -фенилендиамина имеет наилучшие показатели термостабильности — минимальную потерю в весе до 500° и максимальную температуру начала интенсивного разложения — 575° .

Включение в структуру полиамида гибких «шарнирных» связей типа O, S, SO₂, CO и т. д., как правило, приводит к довольно значительному уменьшению термостабильности. Наоборот, межзвенные связи, имеющие циклическую структуру (триазольные, имидазольные, оксазольные и др.).

* Прибор позволяет одновременно измерять кинетику потери веса и снимать кривые ДТА [3].

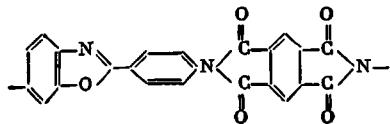
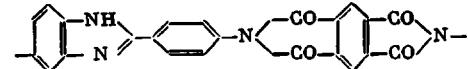
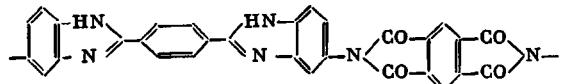
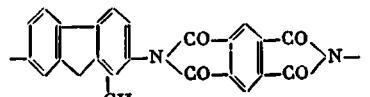
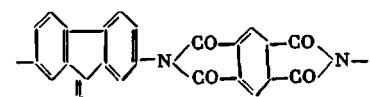
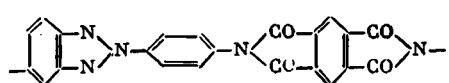
Термостабильность ароматических полiamидов и полимидов

Полимер, №	Формула элементарного звена полимера	Потеря веса (%) при температуре, °С					Температура максимальной скорости деструкции, °С
		200	300	400	500	550	
1	<chem>-OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)N(c2ccc(cc2)N)c3ccc(cc3)N-</chem>	2,1	2,5	3,1	7	16	575
2	<chem>-NHc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)N-</chem>	2,6	7,3	10	—	—	440
3	<chem>-NHc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)-</chem>	3	5,9	7,8	19	37	500
4	<chem>-NHc1ccc(cc1)Sc2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)-</chem>	1,5	3,8	5,5	28	43	450
5	<chem>-NHc1ccc(cc1)C(=O)c2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)-</chem>	5,5	9,5	11	32	50	475
6	<chem>-NHc1ccc(cc1)C2=C(O)C(=Nc3ccc(cc3)Nc4ccc(cc4)C(=O)c5ccc(cc5)C(=O)-)C2=O-</chem>	0,3	0,5	1,4	4,7	23	500
7	<chem>-C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)c3ccc(cc3)N-</chem>	3,4	3,5	3,6	16	20	465
8	<chem>-HNc1cc2ncnc2n1Cc3ccc(cc3)Nc4ccc(cc4)C(=O)c5ccc(cc5)C(=O)-</chem>	0	2	4	11	25	550
9	<chem>-HNc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)Nc3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)-</chem>	7	8	9	12	25	540

10		—	3,1	4,7	7,9	21,8	550
11		6	6,8	6,8	9	19	580
12		0,9	1,8	3	10	24	550
13		3	—	—	—	30,0	590—600
14		3	4,1	5,1	8,3	15,8	575
15		1,1	2,2	4,4	20	43	520

(продолжение см. на следующей полосе)

Продолжение

Полимер, №	Формула элементарного звена полимера	Потеря веса (%) при температуре, °С					Температура максимальной скорости деструкции, °С
		200	300	400	500	550	
16		0	0	2	8	23	580
17		5	5,5	7	12	18	580
18		—	—	0,75	7	12,5	530
19		1,1	2,3	4	6,5	11	640
20		2	3	7	12,5	27	620
21		0	0	2	10	15	610

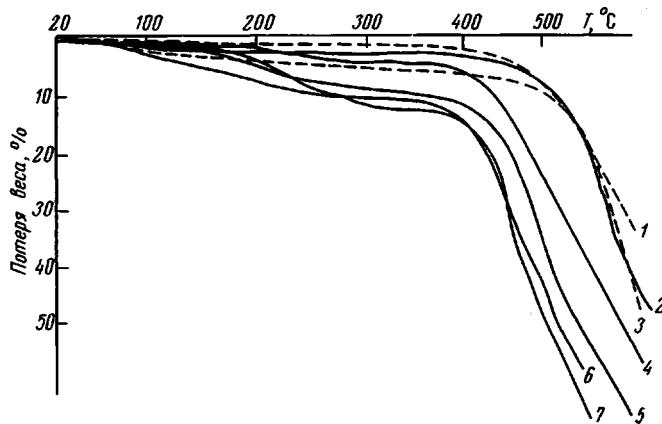


Рис. 1. Потеря веса полимерами, содержащими «шарнирные» связи. Здесь и на рис. 2, 3 номера полимеров указаны в таблице:

1 — 15; 2 — 1; 3 — 14; 4 — 4; 5 — 3; 6 — 5; 7 — 2

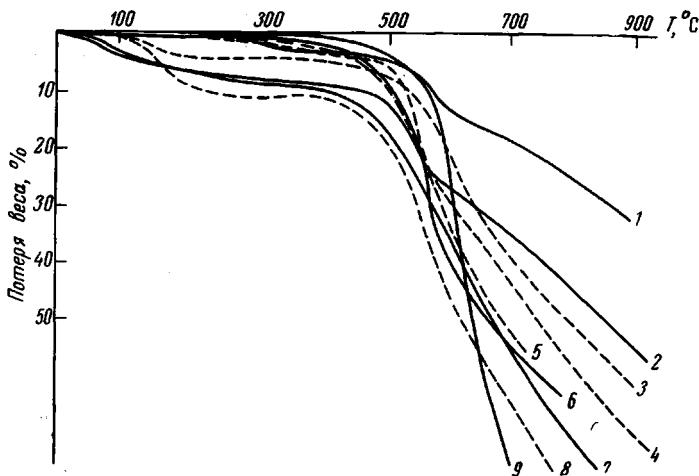
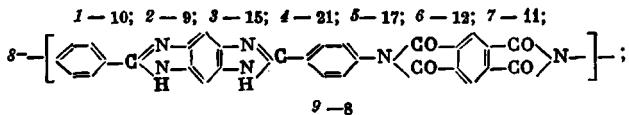


Рис. 2. Кривые ТГА полимеров, содержащих различные гетероциклы в цепи:



незначительно понижают термостабильность. В некоторых случаях, например для сополиамидов, содержащих имидазольные циклы, этот показатель практически не отличается от гомополиамида *n,n*-структуры.

Сравнение термостабильности полиамидов и ароматических полиимидов показывает, что полиимиды несколько более устойчивы при нагревании на воздухе, чем полиамиды.

Температура максимального разложения у полиимидов повышается до 620—640°, причем здесь наблюдается та же зависимость, что и для полиамидов. Структуры, содержащие циклические группы, являются более термоустойчивыми, чем полимеры с гибкими «шарнирными» связями.

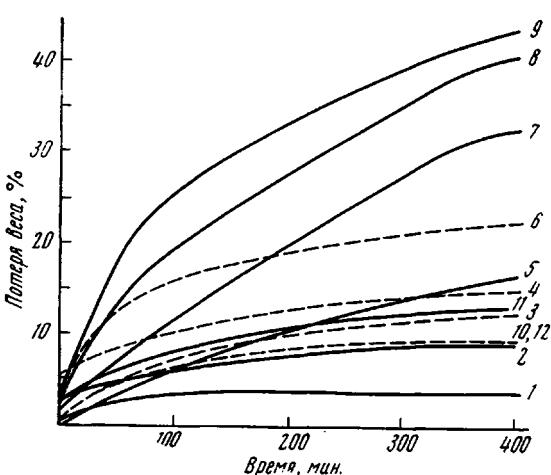
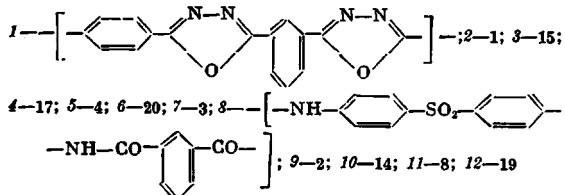


Рис. 3. Кинетика термораспада полимеров на воздухе при 400°:



циклы. Температура максимального разложения для них повышается до 620–640°.

Однако изотермическое нагревание при 400° самых термостабильных полимеров показывает, что ни один из приведенных на рис. 3 полимеров не выдерживает длительного нагревания при 400°, тогда как по данным динамической термогравиметрии многие из них устойчивы до 500—640°. Наименьшие потери в весе при длительном нагревании имеют полиоксациазолы поли-*n*-терефталамид и полипиромеллитимиды с серой и флуореновым циклом в цепи.

Некоторые преимущества полимеров с гетероциклическими связями в сравнении с гетероатомами в качестве «шарниров» проявляются и в этом случае.

Выводы

Исследована устойчивость к термоокислительной деструкции ароматических полиамидов и полиимидов с гетеросвязями в цепи и показана большая устойчивость при нагревании на воздухе полиимидных структур, содержащих наряду с имидными другие гетероциклы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Мозгова, В. В. Коршак, С. Г. Левицкая, Пласт. массы, 1968, № 10, 14; Н. А. Адрюва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
 2. М. М. Котон, Пласт. массы, 1968, № 11, 18; S. D. Bugg, Polymer, 6, 49, 319, 1965; L. Scala, W. Hickman, J. Appl. Polymer Sci., 9, 245, 1965.
 3. L. Csillag, G. Sz tankai, Polymer, 7, 301, 1967.

ABOUT THERMOSTABILITY OF AROMATIC POLYAMIDES AND POLYIMIDES

I. Kudryavtsev, L. F. Balakleitseva, A. M. Shchetinin, L. V. Chikurin

Summary

Thermostability of some aromatic polyamides and polyimides has been studied by means of dynamic and isothermal thermogravimetry. Some problems related to the polymer thermostability (the techniques and relation to the structure) have been discussed.