

УДК 678.01:54:678.675

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ С ГЕТЕРОГРУППАМИ В ЦЕПИ

*B. K. Беляков, A. A. Кособуцкая, B. M. Савинов,
L. B. Соколов, C. C. Гитис, B. M. Иванова*

Ранее нами были сообщены данные по исследованию термической деструкции изомерных ароматических полиамидов [1]. Такие полимеры при их высокой термостойкости обладают существенным недостатком — трудностью их переработки. В работе [2] показано, что введение различных групп между ядрами дифениловых мономеров позволяет значительно улучшить перерабатываемость полимеров. Однако термическая деструкция таких полиамидов до сих пор мало изучена. Необходимость такого исследования тем более очевидна, если учесть, что данные о влиянии различных групп на термостойкость, полученные на других термостойких полимерах [3, 4], не могут дать представления об эксплуатационных качествах полимеров, так как они основаны только на термогравиметрических измерениях в вакууме. Исходя из этого, мы сочли необходимым изучить влияние природы гетерогруппы* в цепи ароматических полиамидов на их устойчивость к термическим и термоокислительным воздействиям.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полиамиды, различающиеся строением аминного и кислотного фрагментов (табл. 1). Синтез большинства из них проводили в растворе диметилацетамида [5]; полимер 8 получен в растворе бензонитрила; полимер 9 — на границе раздела фаз (хлороформ — вода), а полимеры 13 и 14 — эмульсионным способом [6].

Полученные полимеры предварительно сушили при 100—120°. Перед опытом проводили окончательную сушку в течение 1 часа при 120° и непрерывной откачке непосредственно в реакционном объеме.

Кинетику газовыделения изучали на установке с рабочим объемом 185 см³ с дифференциальным ртутным манометром; термогравиметрические измерения проводили на весах Мак-Бена, чувствительностью 1,3 мг/м.м.

При изучении кинетики газовыделения в атмосфере кислорода для исключения влияния расширения кислорода при подъеме бани образец опускали в уже прогретую систему с помощью магнита.

Для кинетики газовыделения использовали 60 мг образца, для кинетики потери в весе — 40 мг.

Конструкция бани и реакционного сосуда позволила создать условия теплопередачи, обеспечивающие установление заданной температуры образца в течение 2—2,5 мин.

Энергии активации термического разложения рассчитывали из максимальных скоростей газовыделения или потери в весе.

Анализ газообразных и жидкых продуктов деструкции проводили на масс-спектрометре МХ-1303 по методике, описанной ранее [1]. Спектры ЭПР записывали на ЭПР-спектрометре РЭ-1301.

* Под гетерогруппой имеется в виду любая группа, отличная от амидной.

Таблица 1

Характеристики исследованных полимеров

Полимер, №	Формула элементарного полимера	$\eta_{уд}$			$\alpha, \%$	T_1	T_2
			E_1	E_2			
			ккал/моль				
1	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-NHCOc2ccc(cc2)C(=O)-</chem>	1,37	20,2	59,0	7,35	—	—
2	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-NHCOc2ccc(cc2)C(=O)-</chem>	0,12	17,2	34,0	10,25	—	—
3	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-S-c2ccc(cc2)-NHCOc3ccc(cc3)C(=O)-</chem>	0,82	46,6	—	32,6	280	278
4	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-SO2c2ccc(cc2)-NHCOc3ccc(cc3)C(=O)-</chem>	0,98	60,0	—	54,7	335	335
5	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-O-c2ccc(cc2)-NHCOc3ccc(cc3)C(=O)-</chem>	0,65	48,3	—	41,2	287	280
6	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-CO-c2ccc(cc2)-NHCOc3ccc(cc3)C(=O)-</chem>	0,88	26,5	50,4	47,8	345	—
7	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-CH2-c2ccc(cc2)-NHCOc3ccc(cc3)C(=O)-</chem>	0,29	79,0	40,0	31,6	230	230
8	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(cc1)-O-CH2-O-c2ccc(cc2)-NHCOc3ccc(cc3)C(=O)-</chem>	0,79	60,0	30,0	40,6	—	—
9	<chem>-NH-(CH2)6-NHCOc1ccc(cc1)C(=O)-</chem>	0,69	39,6	—	63	—	—
10	<chem>-CO-c1ccc(cc1)-CONHc2ccc(cc2)NH-</chem>	0,71	30,0	58,6	6,85	—	—
11	<chem>-CO-c1ccc(cc1)-SO2c2ccc(cc2)-CONHc3ccc(cc3)NH-</chem>	0,19	71,3	—	80,6	320	291
12	<chem>-CO-c1ccc(cc1)-O-c2ccc(cc2)-CONHc3ccc(cc3)NH-</chem>	0,32	45,2	—	33,7	318	337
13	<chem>-CO-c1ccc(cc1)-CO-c2ccc(cc2)-CONHc3ccc(cc3)NH-</chem>	0,60	53,5	24,1	57,5	314	313
14	<chem>-CO-c1ccc(cc1)-CF2-CF2-c2ccc(cc2)-CONHc3ccc(cc3)NH-</chem>	0,33	64,5	48,2	62,6	340	340
15	<chem>-CO-(CH2)6-CONHc1ccc(cc1)NH-</chem>	0,32	47,4	—	—	—	—

Приложение. $\eta_{уд}$ — удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в концентрированной серной кислоте; E_1 и E_2 — эффективные энергии активации термического разложения полимеров в вакууме в области низких (до 410—420°) и высоких (до 440—460°) температур соответственно; α — степень превращения, рассчитанная по выходу газообразных продуктов за 30 мин. прогрева в вакууме при 420°; T_1 — температура, при которой 30-минутный прогрев полимера в токе кислорода приводит к снижению вязкости вдвое, T_2 — температура, при которой в полимере при прогреве его в токе кислорода в течение 30 мин. образуется 5% гель-фракции.

Результаты и их обсуждение

Известно, что скорость деструкционных процессов зависит от молекулярного веса полимера [7, 8], причем при распаде по закону случая скорость распада повышается с ростом молекулярного веса. Это обстоятельство, на наш взгляд, справедливо для всех полимеров (стремление системы к возрастанию энтропии), однако часто наблюдаемая обратная зависимость [8] или независимость от молекулярного веса может быть обусловлена тем или иным вкладом распада по закону концевых групп.

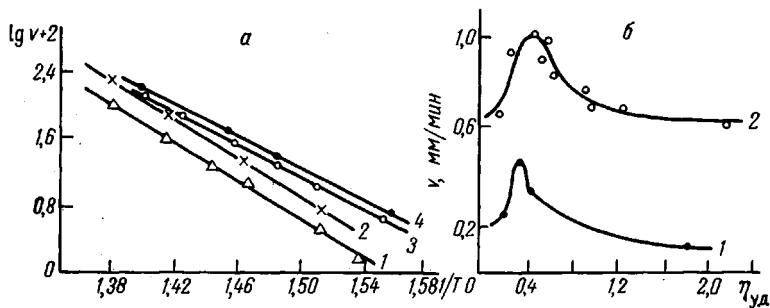


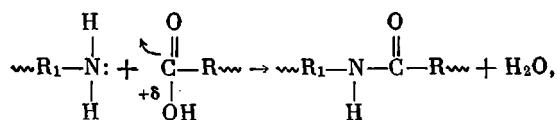
Рис. 1. Влияние молекулярного веса полиамидов на кинетику разложения:

а — поли-3,3'-дифенилсульфонтерефталамид $\eta = 0,35$ (1) и $0,65$ (2); поли-*m*-фениленизофталамид с $\eta = 1,67$ (3) и $0,87$ (4); б — поли-4,4'-дифенилодексидтерефталамид (1) и поли-*m*-фениленизофталамид (2)

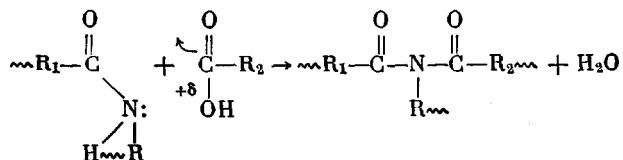
Молекулярный вес исследованных нами полимеров варьировали в широких пределах. Для того чтобы иметь возможность сравнивать данные о кинетике деструкции, необходимо было выяснить, на какие из кинетических параметров оказывает влияние величина молекулярного веса.

Из рис. 1, а видно, что при изменении молекулярного веса полимеров эффективная энергия активации остается постоянной в пределах погрешности измерений. Следовательно, скорость процесса изменяется вследствие изменения предэкспоненциального множителя, причем для одного из них большему значению молекулярного веса соответствует большее значение предэкспонента A . Вместе с тем зависимость $A = f(\eta_{ud})$ невозможно описать монотонной кривой: начиная с определенного молекулярного веса наблюдается возрастание скорости газоудаления при снижении молекулярного веса (рис. 1, б). Очевидно, в нашем случае относительно велико влияние концевых групп на процесс распада макромолекул.

Снижение молекулярного веса приводит к возрастанию концентрации концевых групп, что сопровождается увеличением скорости деструкционных процессов, с одной стороны, из-за прямого декарбоксилирования концевых карбоксильных групп, а с другой — из-за повышения скорости гидролитических процессов вследствие образования воды по схеме:



или



Нуклеофильные свойства амидной связи в значительной степени ослаблены из-за сопряжения неподеленной пары π -электронов атома азота с бензольным кольцом и карбонильной группой. Тем не менее, при столь высоких температурах эти реакции вполне возможны даже с таким довольно слабым электрофильным агентом, каким является карбоксильная группа.

На рис. 2 представлена кинетика газовыделения в вакууме для полиамидов различного строения. Интересно отметить, что для поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамида кинетические кривые имеют *S*-образный харак-

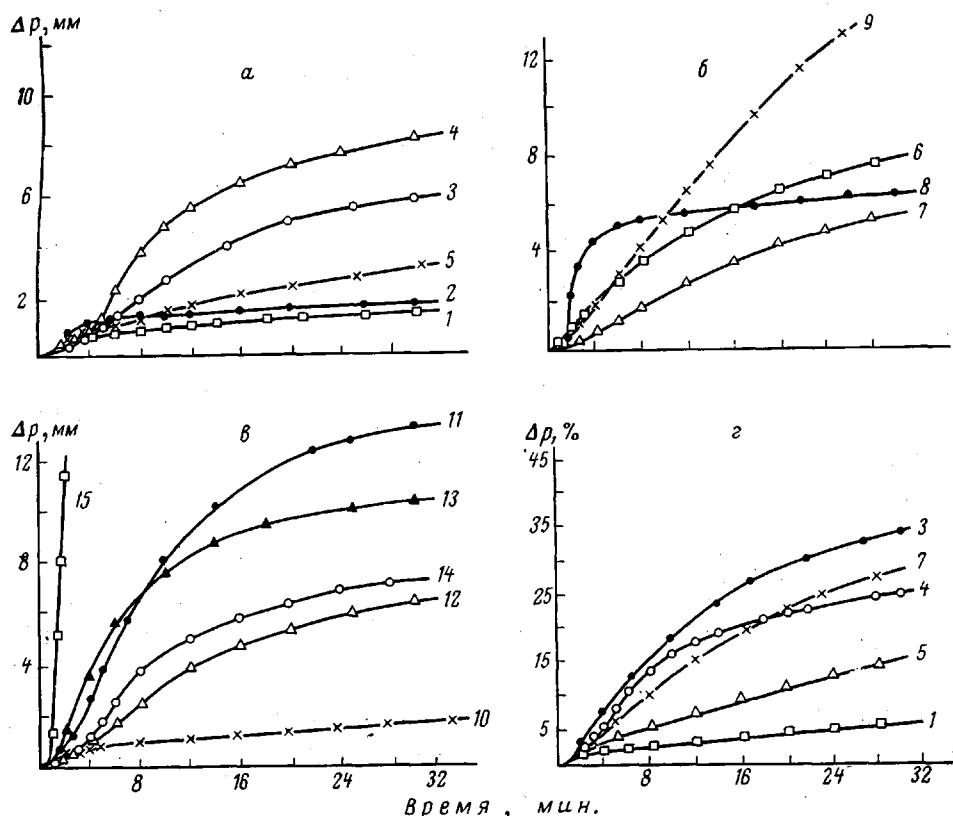


Рис. 2. Кинетические кривые термического разложения в вакууме полиамидов при 420°, рассчитанные по газовыделению (*a*—*c*) и потере в весе (*d*). Здесь и на рис. 3, 5 номера у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

тер. Для остальных полимеров (табл. 1) кинетические кривые описываются уравнениями первого порядка, ~ до 10% превращения. Затем скорость газовыделения снижается более сильно, чем можно было бы ожидать, исходя из уравнений первого порядка, особенно в поли-*n*-фениленизофталамиде и полидифенилизофталамиде. Авторами [9] и нами [10] было показано, что амидная связь, хотя в значительной мере и ослабляет сопряжение, тем не менее не прерывает его. Поэтому ароматические полиамиды, по существу, являются полисопряженными полимерами с несколько ослабленной делокализацией π -электронов между блоками сопряжения за счет наличия амидных связей. Деструкционные процессы, сопровождающиеся распадом амидных связей, идут, видимо, по пути дальнейшего развития полисопряженной системы (ПСС), что и приводит к своеобразной самостабилизации полимера. В полимерах 3—14 наличие гетерогрупп приводит к дополнительному ослаблению π -электронных взаимодействий, вследствие чего в этих полимерах эффект самостабилизации несколько ниже.

Исследование методом ЭПР термолизованных полимеров позволило установить, что во всех исследованных полиамидах образуются парамагнитные центры, по природе аналогичные наблюдаемым в полимерах с системой сопряжения, в концентрациях $10^{16} - 10^{18}$ спин/г. Этот факт доказывает, что деструкционные процессы в полиамидах сопровождаются развитием ПСС и, таким образом, позволяет объяснить неконцентрационное «запределивание» кинетических кривых.

На рис. 3 представлены кинетические данные в координатах логарифм скорости — обратная температура. Из этих данных видно, что для полимеров 3—5, 9, 11 и 12 энергия активации остается постоянной во всем

исследованном интервале температур. У полимеров 1, 2, 6, 10 при повышении температуры энергия активации повышается, а для полимеров 7, 8, 13 и 14 — снижается. Перегиб кинетической кривой термического разложения для полимеров 1, 2, 6 и 10 связан с изменением соотношения гомолитических и гетеролитических процессов распада с повышением температуры; перегиб на кинетической кривой для полимеров 7, 8, 13 и 14 — с образованием продуктов деструкции, катализирующих распад. По-видимому, такой эффект аналогичен наблюдавшемуся нами в полиуретанах [11].

Параллельно было проведено исследование кинетики деструкции термогравиметрическим методом (в изотермических условиях (рис. 2—4)) и вискозиметрическим методом (рис. 5).

Из полученных данных видно, что скорость потери в весе и газовыделения в вакууме описывается аналогичными кривыми. Газообразные продукты составляют 15—40% от полной потери в весе.

Вискозиметрические измерения позволили установить, что в исследованных полимерах деструкционные процессы сопровождаются интенсивным структурированием. Характерно, что

Рис. 3. Зависимость скорости разложения полиамидов в вакууме от обратной температуры.

в столь жестких полимерах достаточно чрезвычайно низкой концентрации поперечных связей, чтобы полимер потерял растворимость. Об этом свидетельствует тот факт, что температуры структурирования лежат значительно ниже температур интенсивного разложения. В кислороде ускоряются как процессы деструкции, так и структурирования, но последние — в большей степени; по крайней мере, для поли-4,4'-дифенилметанизофталамида температуры полной потери растворимости при прогреве в кислороде и в вакууме отличаются более чем на 100°.

Из кинетических данных можно было предположить, что деструкцион-

ные процессы в ароматических полиамидах с гетерогруппами в цепи протекают в основном по гомолитическому механизму. Однако масс-спектральный анализ продуктов деструкции (табл. 2) свидетельствует о протекании и гидролитических процессов, причем гидролиз идет как за счет образующейся в процессе деструкции воды, так и за счет сорбционной влаги.

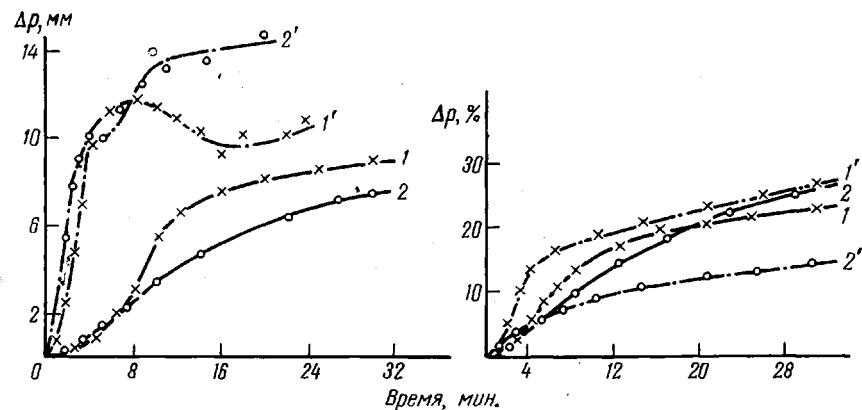


Рис. 4. Сравнение кинетики газовыделения (а) (рисунок слева) и потери в весе (б) в вакууме (1, 2) и кислороде (1', 2'):
1 и 1' — поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамид; 2 и 2' — поли-4,4'-дифенилметанизофталамид

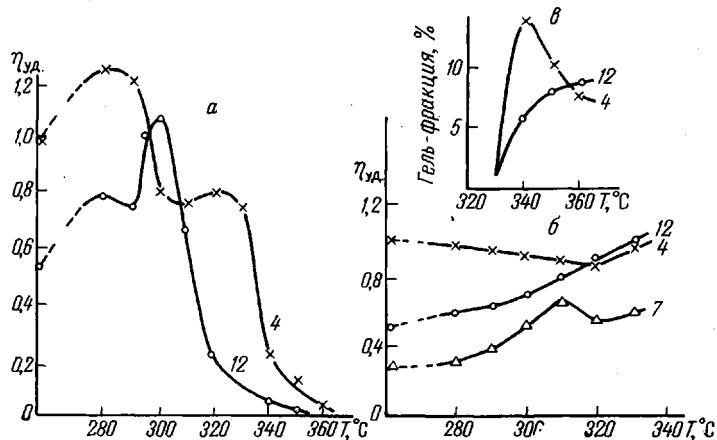


Рис. 5. Изменение вязкости (а, б) и накопление нерастворимых продуктов (в) в процессе прогрева полимеров в кислороде (а, в) и в вакууме (б). Полимер 7 после прогрева в кислороде при 250° полностью теряет растворимость; в полимерах 7, 12 при прогреве в вакууме до 340° гель-фракции не образуется в измеримых количествах

Полный масс-спектральный анализ продуктов деструкции (табл. 3) показал, что при термическом разложении полиамидов исследованного ряда образуются как продукты, обычные для ароматических полиамидов [1] (H_2 , H_2O , HCN , CO , CO_2 , C_6H_6 и др.), так и продукты, связанные с наличием иных атомов в цепи этих полимеров (SO_2 , SH_2 , CS_2). Образование последних свидетельствует об интенсивном протекании распада по связи гетероатом — бензольное кольцо.

Сравнение масс-спектров продуктов деструкции двух арилалифатических полиамидов (полигексаметилизофтalamida и поли-*m*-фениленади-

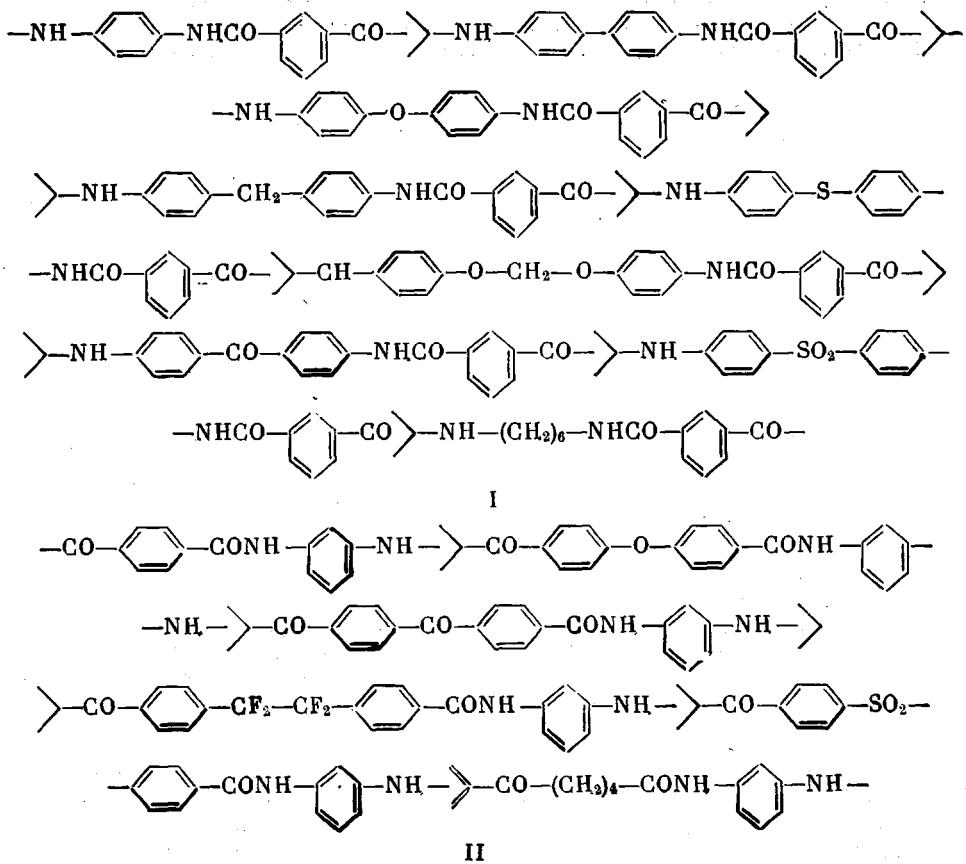
пинамида) позволяет считать, что источником бензола является кислотная компонента и образование его связано с декарбоксилированием концевых карбоксильных групп. В случае адипинамида вместо бензола образуется циклопентанон в результате конденсации адипиновой кислоты.

Таблица 2

Изменение выхода продуктов деструкции поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамида в зависимости от условий термолиза
(Образец прогрет 30 мин. при 42°)*

Продукт	Интенсивность молекулярных пиков в масс-спектрах		
	вымораживание продуктов деструкции жидким азотом	без вымораживания	без вымораживания, образец с повышенной влажностью
C ₆ H ₆	6	9	17
SO ₂	1000	600	200
CO ₂	1000	2100	3150
CO	890	750	750

Сопоставление данных по кинетике термического разложения в вакууме позволило установить, что по стойкости к термическим воздействиям* исследованные полимеры располагаются в ряды:



* В качестве параметра, характеризующего стойкость исследуемых полимеров к термическим воздействиям, в данном случае принимали степень превращения по образованию газообразных продуктов в вакууме за 30 мин. прогрева при постоянной температуре.

Таким образом, меньше всего термостойкость снижается при введении в дифениловое звено кислородного и метиленового мостиков, а больше всего — тетрафторэтиленовой и SO_2 -групп.

Однако, если сравнить устойчивость полимеров к термоокислительным воздействиям* на основании данных по изменению вязкости в процессе

Таблица 3

Данные масс-спектрального анализа продуктов деструкции полiamидов

(Образцы полимеров весом 200 мг прогревали в течение 30 мин.
при соответствующей температуре)

Продукт деструкции	1*	3	4	5	6	7	9	Продукт деструкции	15	
	Temperatura, °C								410°	
	420	420	410	410	420	410	400			
Интенсивность молекулярных пиков в масс-спектрах										
H_2	—	130	90	108	50	110	150	H_2	440	
H_2O	1 520	950	720	2 310	6 600	288	3 350	H_2O	1 150	
HCN	3	73	18	36	80	34	1 560	CH_4	1 570	
CO	990	2 150	1 354	3 470	1 750	2 940	6 500	CO	3 000	
SH_2	—	390	125	—	—	—	—	C_2H_6	460	
CO_2	5.550	14 500	5 460	14 200	8 000	27 600	23 000	CO_2	1 100	
COS	—	24	170	—	—	—	—	C_4H_6	1 150	
SO_2	—	—	14 500	—	—	—	—	—	—	
CS_2	—	4	—	—	—	—	—	C_4H_{10}	115	
C_6H_6	29	12	170	456	540	306	525	$\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}$	60	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	3	—	—	—	—	—	—	—	—	

* Номера соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

прогрева в кислороде (рис. 5 и табл. 1), то гетерогруппы по их способности понижать термостойкость располагаются почти в противоположном порядке: $\text{CH}_2 \gg \text{S} > \text{CO} > \text{O} > \text{SO}_2 \geq \text{CF}_2 = \text{CF}_2$, т. е. наибольшей термостойкостью в среде кислорода обладают полiamиды, содержащие тетрафторэтиленовую и SO_2 -группы, а наименьшей — полимеры, содержащие метиленовую группу.

Тот факт, что полидифенилсульфонамид и полидифенилтетрафторэтиленамид, в которых число элементарных разрывов в единицу времени больше, чем в других полимерах, оказываются более стабильными при прогреве в атмосфере кислорода, свидетельствует о том, что устойчивость исследованных полимеров к термическим воздействиям определяется не столько скоростью первичных актов распада, сколько интенсивностью протекания вторичных процессов, имеющих, по-видимому, радикально-цепной характер. В пользу этого предположения свидетельствует увеличение начальных скоростей газовыделения в 4—6 раз в атмосфере кислорода по сравнению с вакуумом (рис. 4).

Полученные результаты можно объяснить различной активностью радикалов, образующихся в процессе первичного акта распада дифениленового звена. Действительно, при чисто термическом воздействии образуются радикалы:

$\sim\text{Ph}-\text{S}$, $\sim\text{Ph}-\text{O}$, $\sim\text{Ph}-\text{SO}_2$, $\sim\text{Ph}-\text{CF}_2-\text{CF}_2$, $\sim\text{Ph}-\text{CH}_2$,

последний из которых наиболее активен и, следовательно, наиболее склонен к инициированию цепного процесса. Именно поэтому поли-4,4'-дифенилметанизофталамид, один из наиболее стойких из исследованных полимеров в вакууме, является наименее стабильным в кислороде и, наоборот,

* В качестве параметров, характеризующих устойчивость полимеров к термоокислительным воздействиям, использовали температуры T_1 и T_2 (табл. 1).

наименее стойкий в вакууме поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамид — наиболее стабильным в кислороде.

В заключение следует заметить, что термогравиметрический метод, используемый в работах [3, 4], позволяет сделать определенные выводы лишь о термостойкости полимеров по данным разложения в вакууме (или инертной среде) и оказывается малопригодным для оценки термической устойчивости полимеров в атмосфере кислорода. Действительно, в атмосфере кислорода наряду с ускорением потери в весе за счет развития цепных процессов, должно происходить и увеличение веса вследствие окисления образующихся радикалов и аминосодержащих фрагментов. Последний процесс в той или иной степени нивелирует первый. Рис. 4, б является наглядной тому иллюстрацией: в случае поли-4,4'-дифенилметанизофталамида наблюдается уменьшение потери в весе в кислороде, в то время как в случае поли-4,4'-дифенилсульфонизофталамида, — наоборот, увеличение.

Метод газовыделения в стационарных условиях тоже малопригоден, однако он позволяет обнаружить резкое увеличение скорости образования газообразных продуктов в первоначальный момент времени. Только комплексное исследование позволяет решить и вопросы изменения эффективных прочностей связей (по данным термического разложения в вакууме) и вопросы эксплуатационных свойств полимеров. В работе [12] исследовано изменение физико-механических свойств пленок ряда аналогичных полиамидов после прогрева. Оценка термостойкости полиамидов по потере прочности и снижению относительных удлинений, данная в этой работе, аналогична нашей. Это свидетельствует о том, что параметры, выбранные нами из вискозиметрических измерений для оценки устойчивости к термоокислительным воздействиям, довольно точно отражают изменение свойств полимеров в процессе их эксплуатации при высоких температурах. Авторы работы [12] на основании термогравиметрических измерений приходят к выводу о том, что строение полиамидов не влияет на их устойчивость к термоокислительной деструкции. Данные, приведенные нами, со всей очевидностью опровергают это утверждение. Этот факт еще раз показывает, что попытка сделать вывод о свойствах термостойких полимеров на основании термогравиметрических измерений не только сокращает полученную из эксперимента информацию, но и может привести к совершенно неверным выводам.

Авторы считают своим приятным долгом выразить свою благодарность А. В. Иванову, Г. П. Нарышкину, В. И. Соколенко за предоставление образцов мономеров.

Выходы

1. Изучена кинетика термической деструкции ароматических полиамидов с гетерогруппами в цепи.
2. Показано, что введение SO₂-мостиков в полимерную цепь наиболее сильно снижает термостойкость ароматических полиамидов.
3. Установлено, что зависимость термического разложения полиамидов от их молекулярного веса носит экстремальный характер.
4. На основании кинетических данных и анализа продуктов деструкции показано наличие гомолитического и гидролитического процессов распада.
5. Установлено, что устойчивость исследованного ряда полиамидов к термоокислительным воздействиям определяется не столько скоростью первичных актов распада, сколько интенсивностью протекания вторичных процессов.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

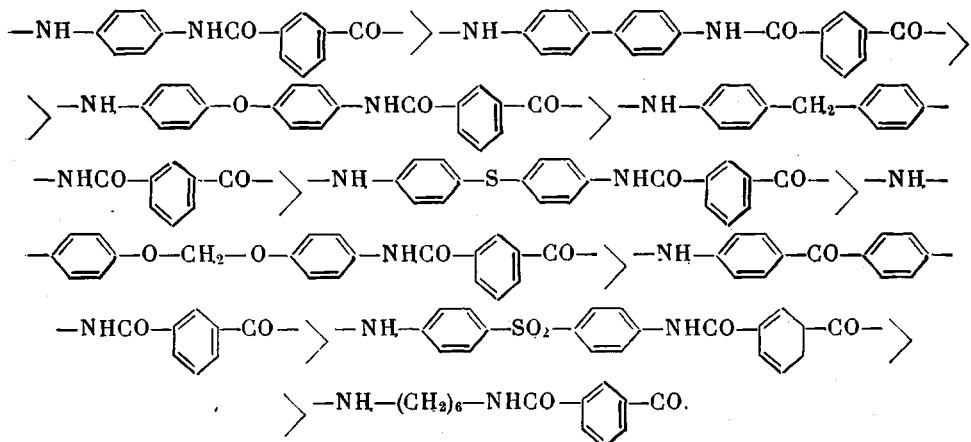
1. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. Н. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
 2. В. В. Коршак, С. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский. Высокомолек. соед., А10, 2059, 1968.
 3. T. Naragan Lakshmi, C. Marvel, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1113, 1967.
 4. S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 66, 474, 1964; 68, 383, 1965.
 5. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
 6. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
 7. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
 8. Е. П. Краснов, В. И. Логунова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 8, 1970, 1966.
 9. Г. А. Лапицкий, С. М. Махин, А. Е. Преснов, Г. М. Карначева, Высокомолек. соед., Б9, 508, 1967.
 10. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А11, 1491, 1969.
 11. В. К. Беляков, А. П. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 599, 1968.
 12. K. Kuze, Sh. Miwe, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
-

THERMAL DEGRADATION OF AROMATIC POLYAMIDES WITH HETEROGROUPS IN CHAINS

*V. K. Belyakov, A. A. Kosobutskaya, V. M. Savinov,
L. B. Sokolov, S. S. Gitis, V. M. Ivanova*

Summary

Effects of heterogroups in the chains of aromatic polyamides on their resistance to thermal and thermooxidative degradation have been studied. On the stability the polyamides are set into series:



Due to differences in the rates of secondary processes, heterogroups can be set on the opposite series on the ability to decrease the thermoresistance in oxygen atmosphere.

