

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
И ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИКАРБАМИДОВ*О. Я. Федотова, В. И. Горохов, Г. С. Колесников*

Одной из важнейших реакций образования поликарбамидов (полимочевин) является миграционная сополимеризация диаминов с дизоцианатами [1—3]. Термическая и термоокислительная устойчивость поликарбамидов, полученных этим методом, изучена недостаточно полно [4, 5]; в частности,

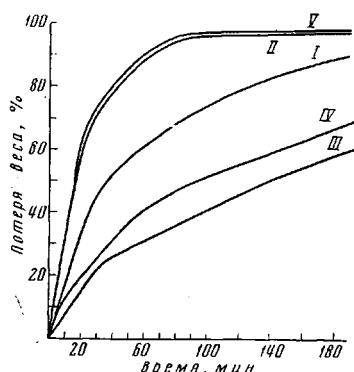


Рис. 1

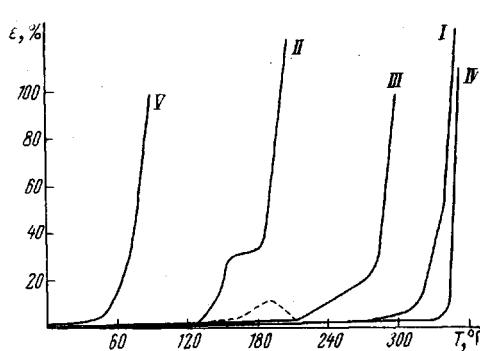


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые потери веса поликарбамидами I—V в вакууме 10^{-3} мм при 260°

Рис. 2. Термомеханические кривые поликарбамидов

мало известно о механизме этих процессов. В данной работе исследованы термическая деструкция и термоокисление поликарбамидов, полученных из дифенилметандизоцианата-4,4' (ДФМДЦ), гексаметилендиизоцианата-1,6 и различных ароматических диаминов, а также сделана попытка разобраться в механизме протекающих реакций. Некоторые данные, характеризующие свойства исходных полимеров, представлены в табл. 1.

Термическую деструкцию поликарбамидов изучали на установке, описанной в работе [6], и на приборе типа весов Мак-Бена. При исследовании термоустойчивости в вакууме и в атмосфере аргона оказалось, что все исследованные поликарбамиды начинают разрушаться при 200 — 220° , что согласуется с результатами, полученными нами ранее на других образцах поликарбамидов [4, 5].

При определении зависимости потерь в весе от времени нагревания поликарбамидов при 260° в вакууме 10^{-3} мм оказалось, что N,N' -замещенные поликарбамиды теряют в весе более интенсивно, чем незамещенные (рис. 1). Так, уже через 90 мин. образец V терял 97% своего веса, что объясняется большей летучестью продуктов распада замещенных полимочевин и способностью последних структурироваться под влиянием высокой температуры.

Способность поликарбамидов из первичных диаминов структурироваться в процессе нагревания была определена по изменению их растворимости. Так, полимеры I, IV в процессе нагревания их при 280° в течение 60 мин. полностью потеряли растворимость даже в конц. H_2SO_4 . Полимер III оказался нерастворимым в H_2SO_4 , сразу же после его получения. Способность поликарбамидов из первичных диаминов структурироваться наблюдалась нами ранее [4, 5].

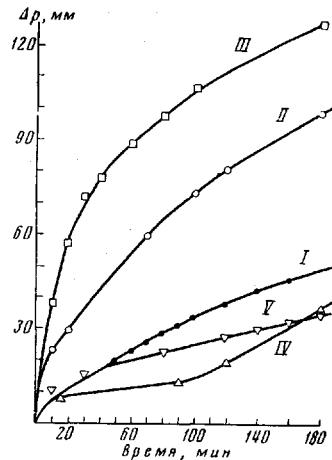


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые газовыделения поликарбамидов, прогретых при 260°

Рис. 4. Кинетические кривые выделения CO_2 поликарбамидами при нагревании в среде аргона:

a — поликарбамиды II—V при 300° ; б — поликарбамид IV при 280 (1), 300 (2), 320 (3) и 340° (4)

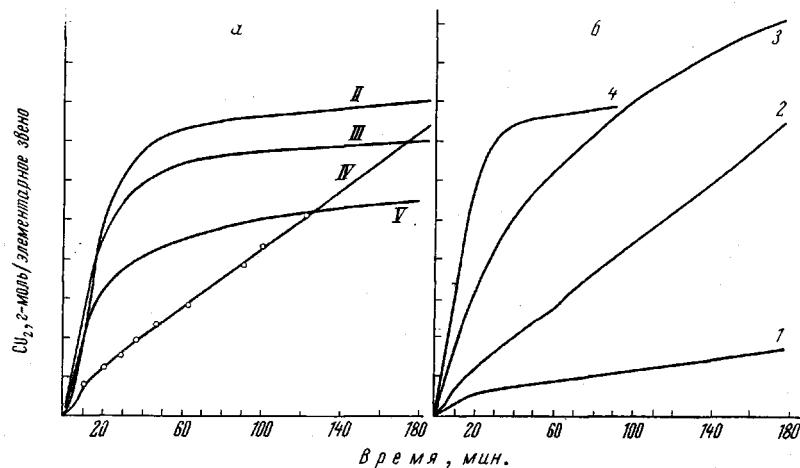


Рис. 4

При сравнении характера термомеханических кривых (рис. 2), снятых нами на консистометре Хеллера при периодической нагрузке, с результатами изменения веса полимеров при нагревании оказалось, что поликарбамиды, полученные из первичных диаминов, размягчаются в области температур их полного разрушения. Поликарбамиды из вторичных диаминов плавятся без разложения, причем у полимера II наблюдается при этом область высокоэластического состояния в интервале температур $150—190^\circ$.

При изучении зависимости газовыделения от температуры и строения полимеров при нагревании их в вакууме 10^{-2} мм оказалось, что поликарбамид из алифатического диамина дает наибольшее газовыделение по сравнению с поликарбамидами из ароматических диаминов (рис. 3).

На основании полученных кинетических данных нами были рассчитаны значения энергии активации брутто процесса термической деструкции образцов поликарбамидов. Расчет производили с использованием уравнения

Аррениуса по максимальным скоростям процесса разложения (табл. 2).

Энергия активации термодеструкции поликарбамидов, рассчитанная по газовыделению, мало зависит от строения диамина. Это обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что процесс газовыделения является, как показано ниже, результатом вторичных реакций. Для выяснения механизма тер-

Таблица 1
Свойства исходных поликарбамидов

Обозначение вещества	Исходные вещества		$\eta_{\text{прив}}^{\text{0,5%}}$ в конц. H_2SO_4	Т. пз., °C	Растворители поликарбамидов *
	диамин	дизицианат			
I	4,4'-Диаминодифенилметан	Дифенилметандизицианат-4,4'	0,38	320	Конц. H_2SO_4
II	N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	То же	0,69	190	CHCl_3 , ДМФА, ДМАА, конц. H_2SO_4
III	1,6-Гексаметилендиамин	»	—	280	Нерастворим
IV	n-Фенилендиамин	»	0,38	340	Конц. H_2SO_4
V	N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифенилметан	Гексаметилендизицианат-1,6	0,28	70	CHCl_3 , ДМФА, ДМАА, конц. H_2SO_4

* ДМФА — диметилформамид, ДМАА — диметилацетамид.

модеструкции поликарбамидов нами были изучены газообразные, жидкие и твердые продукты, выделяющиеся при разложении полимеров, а также твердый остаток.

При анализе газообразных продуктов обнаружены CO_2 , CO , водород (при высоких температурах — следы бензола), а у полимеров, имеющих алифатические участки цепи — метан и этилен. Среди жидких продуктов найдена

вода и N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан. Твердый остаток после прогревания полимеров в атмосфере аргона представлял собой бурое вещество, не растворимое даже в конц. H_2SO_4 . Основными продуктами термодеструкции поликарбамидов являются CO_2 , исходные диамины и твердый остаток. Диамины оседали в верхней холодной части реакционной пробирки в виде кристаллов или капель жидкости. Идентификацию диаминов проводили сравнением их с исходными диаминалами по температурам плавления, ИК-спектрам, а также с помощью получения соответствующих производных. При деструкции исследованных образцов выделены 4,4'-диаминодифенилметан, n-фенилендиамин, гексаметилендиамин, N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан. Количество диамина, выделившегося при нагревании образца I — 0,577, II — 0,410, III — 0,263, IV — 0,424 г-моль/осново-моль. При нагревании поликарбамида IV в атмосфере аргона при 320° в течение 120 мин. образовалось: CO_2 — 12,2; n-фенилендиамина — 13,9, твердого остатка 66,0 вес. %. Тот же образец в условиях высокого вакуума при 320° полностью улетучивается (рис. 1). Это объясняется различными процессами, протекающими в атмосфере аргона и в вакууме. В первом случае затрудняется удаление низкомолекулярных продуктов из сферы нагревания, что способствует прохождению вторичных реакций, приводящих к образованию большого количества твердого остатка.

Таблица 2

Энергия активации термодеструкции поликарбамидов

Поликарбамид	E, ккал/моль	
	по газовыделению	по потере веса
I	32,5	28,4
II	33,8	43,4
III	—	33,8
IV	39,4	32,5
V	30,6	32,0

нилметан, n-фенилендиамин, гексаметилендиамин, N,N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметан. Количество диамина, выделившегося при нагревании образца I — 0,577, II — 0,410, III — 0,263, IV — 0,424 г-моль/осново-моль. При нагревании поликарбамида IV в атмосфере аргона при 320° в течение 120 мин. образовалось: CO_2 — 12,2; n-фенилендиамина — 13,9, твердого остатка 66,0 вес. %. Тот же образец в условиях высокого вакуума при 320° полностью улетучивается (рис. 1). Это объясняется различными процессами, протекающими в атмосфере аргона и в вакууме. В первом случае затрудняется удаление низкомолекулярных продуктов из сферы нагревания, что способствует прохождению вторичных реакций, приводящих к образованию большого количества твердого остатка.

Элементарный состав исходных поликарбамидов и твердых остатков после прогревания в вакууме представлен в табл. 3.

В полимере I, несмотря на выделение значительных количеств диамина и CO₂, элементарный состав заметно не меняется, что указывает на вторичное образование исходной структуры полимеров.

Таблица 3

Данные элементарного анализа поликарбамидов до и после нагревания *
(300°, 3 часа, остаточное давление 1·10⁻² мм рт. ст.)

Эле- мент	I		II		III		IV	
	до про- гревания	после про- гревания						
C	75,68 (75,0)	74,41	76,14 (76,2)	72,51	67,63 (68,9)	70,64	68,09 (70,5)	76,6
H	5,32 (5,37)	5,82	6,42 (6,35)	5,51	7,12 (8,69)	7,75	5,43 (5,02)	7,05
N	12,0 (12,5)	12,42	10,83 (11,1)	15,27	14,51 (15,3)	16,08	15,47 (15,63)	11,30

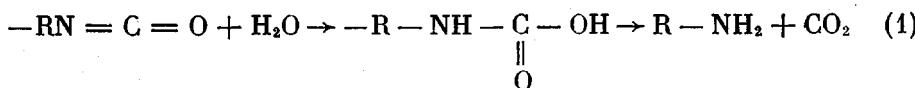
* В скобках даны вычисленные значения.

Несовпадение полученного элементарного состава с теоретическим у поликарбамида III можно отнести за счет структурирования полимера III уже в процессе его образования.

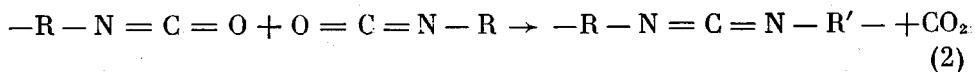
При термодеструкции поликарбамида III обнаружено растворимое в воде кристаллическое вещество, оседающее на холодной части реакционного сосуда. При исследовании этого соединения оказалось, что оно представляет собой углекислую соль гексаметилендиамина, образующуюся в результате взаимодействия свободного диамина с CO₂. Такая же соль была получена при нагревании чистого гексаметилендиамина в атмосфере CO₂. Кроме этого, был обнаружен бикарбонат аммония, что подтверждено его разложением с образованием NH₃, CO₂ и H₂O в эквимолярном соотношении. Образование амиака наблюдалось нами при нагревании свободного гексаметилендиамина в атмосфере аргона в интервале температур 240—300°. Амиак, видимо, выделялся в процессе взаимодействия двух аминных групп, на что указано рядом авторов [7], изучавших деструкцию полимеров.

Проведено изучение кинетики выделения CO₂ при термодеструкции поликарбамидов в атмосфере аргона в течение 180 мин. при различных температурах (рис. 4).

На основании полученных данных вычислены значения энергии активации образования CO₂ при терморазложении полимеров III и IV. В первом случае энергия активации образования CO₂ оказалась в 21,7, во втором — 21,3 ккал/моль. Такая близость величин энергий активации образования CO₂ указывает на независимость этого процесса от строения исходного диамина. Образование CO₂ происходит, по-видимому, вследствие вторичных реакций при взаимодействии образовавшихся изоцианатных групп с водой. Так, в [8, 9] было показано, что при взаимодействии изоцианатов с водой образуются неустойчивые карбаминовые кислоты, способные разлагаться при температурах выше 100° на двуокись углерода и амин



Не исключена возможность взаимодействия двух изоцианатных групп с образованием карбодиимидов



Результаты наших опытов показали, что образование CO_2 протекает как реакция первого порядка и, по-видимому, следует считать основным процессом образования CO_2 реакцию (1). Подтверждением этого является также соотношение диамин — CO_2 в продуктах разложения поликарбамида IV при различных температурах за 120 мин., приведенное ниже.

Температура, °C	340	320	300	280
Диамин, г-моль/осново-моль	0,572	0,424	0,274	0,0499
CO_2 , г-моль/осново-моль	0,785	0,872	0,527	0,101
Мольное соотношение CO_2 /диамин	1,37	2,05	1,93	2,02

Соотношение выделившихся диаминов и CO_2 при терморазложении поликарбамидов в пределах 300° указывает на малую вероятность взаимодействия в этих условиях двух изоцианатных групп. ИК-спектры поликарбамида IV, прогретого при 300 и 280° в атмосфере аргона в течение 120 мин., не показали появления полос поглощения, характерных для карбодиимида групп. Однако при более высоких температурах не исключено взаимодействие изоцианатных групп, на что указывает резкое понижение соотношения между выделившимися при 340° CO_2 и *n*-фенилендиамином. Вероятность образования CO_2 путем омыления водой изоцианатных групп при нагревании в пределах до 300° подтверждает не только соотношение выделившихся CO_2 и диамина, но и результаты исследования остатка поликарбамида IV методом ИК-спектроскопии. Так, полоса поглощения 1660 cm^{-1} , характерная для группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, не изменяла своей интенсивности до и после прогревания полимера при 280° в течение 2 час. в атмосфере аргона (рис. 5). Следовательно, концентрация мочевинных групп в поликарбамиде IV в процессе его прогревания не изменяется. Можно предположить, что это связано со вторичным образованием мочевинных групп.

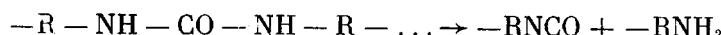
Элементарный состав поликарбамидов до и после их прогрева в вакууме (табл. 3) также указывает на вторичное образование мочевинных групп путем омыления изоцианатных групп до аминных с последующим взаимодействием последних со свободными изоцианатными группами.

В исходных поликарбамидах, полученных из *n*-фенилендиамина, 1,6-гексаметилендиамина и ДФМДЦ, методом ИК-спектроскопии была обнаружена полоса поглощения 1780 cm^{-1} , которая характерна для биуретовой группировки. На основании этого можно сделать предположение, что в макромолекулах исследованных поликарбамидов кроме мочевинных группировок существуют и биуретовые $-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{NR}-\text{R}'-$

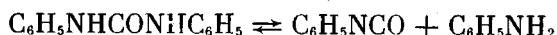


Эта реакция известна; ее наблюдали Макура, Байер и др. [10, 11]. При прогревании в атмосфере аргона полимеров III и IV полоса поглощения 1780 cm^{-1} исчезала уже при 220°, что связано с разрывом биуретовой связи (рис. 5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что основной первичной реакцией разрушения поликарбамидов является процесс деполимеризации с образованием исходных веществ



Это заключение согласуется с данными, полученными при термическом распаде замещенных мочевин [8, 9]; так дифенилмочевина диссоциирует на 99% при 370°.



Аналогично ведет себя N-дифенил-N'-метилмочевина, при нагревании которой до 290° количественно выделяется метилизоцианат. В работе [12] было высказано предположение, что и для полимочевин возможен термический распад по приведенным выше схемам.

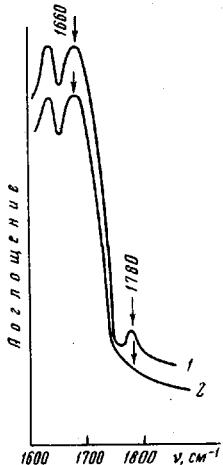


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры поликарбамида IV исходного (1) и после прогревания при 220° в среде аргона (2)

Рис. 6. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и потери веса (б) поликарбамидами I—V при начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст. при 220 (а) и 280° (б)

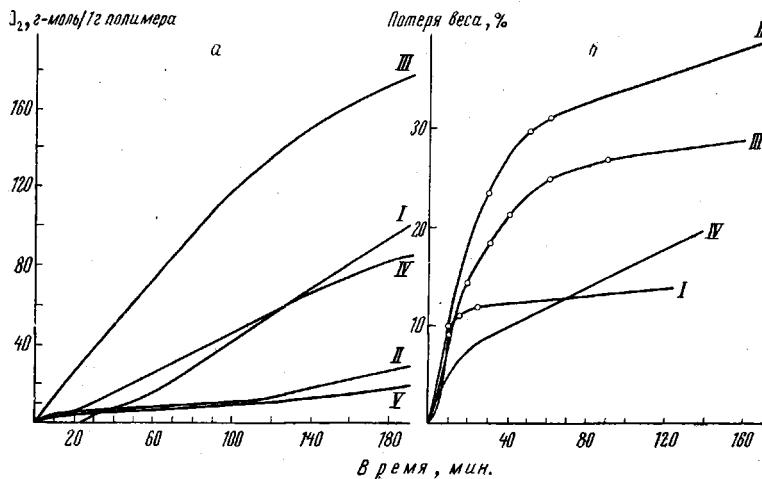
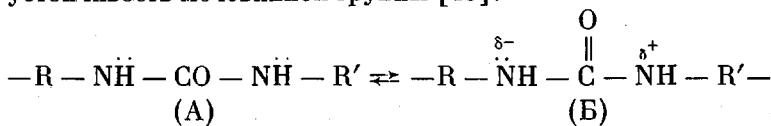


Рис. 6

Сравнительно невысокая устойчивость всех поликарбамидов, исследованных нами ранее и в данной работе, обусловлена, по-видимому, тем, что в группировке $-\text{NHCONH}-$ карбонильная группа оттягивает электроны от одного из атомов азота, вызывая появление резонансных форм, влияющих на устойчивость мочевинной группы [13]:



Наличие формы Б облегчает отрыв водорода от положительно заряженного атома азота, его миграцию к другому атому азота, диссоциацию свя-

зи —R—NH—C— и стабилизацию остатков молекулы образованием аминной и изоцианатной групп. Для подтверждения предлагаемой схемы нами

была исследована также деструкция поликарбамида, полученного из гексаметилендиизоцианата-1,6 и 4,4'-диаминодифенилметана. При разложении этой полимочевины с тем же строением элементарного звена, что и поликарбамид на основе ДФМДЦ и гексаметилендиамина, получены следующие продукты деструкции: 1,6-гексаметилендиамин, CO₂ и бикарбонат аммония.

Этот факт также свидетельствует о том, что разрыв макромолекул про-

исходит по связи R—N—C— \int —N—CH₂—, а связь азота с фенильной группой является более прочной за счет сопряжения свободной пары атома азота с π-электронной системой ароматического кольца.

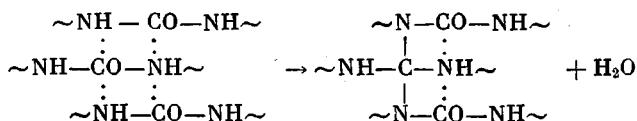
При замещении атома водорода у азота при фенильном ядре на этильную группу разрыв происходит с выделением ароматического диамина, что указывает на ослабление взаимодействия азота, расположенного у фенильного ядра, с C=O-группой. Отсутствие атома водорода при азоте в диамине делает невозможным образование изоцианатной группы у фенильного ядра.

Для приведенного механизма распада поликарбамидов представляет интерес также наблюдение, сделанное нами при прогревании поликарбамида III в вакууме 10⁻³ мм в интервале 220—300°. Продукты распада поликарбамида сконденсировались на холодной части сосуда и образовали полимерную пленку, которая, по-видимому, явилась продуктом сополимеризации диамина и диизоцианата, выделившихся при распаде поликарбамида.

Приведенный нами механизм термического разрушения поликарбамидов не исключает распад этих полимеров по радикальному механизму. Однако поликарбамид, подвергнутый нагреванию в специальной термостатируемой ячейке, помещенной в зоне резонатора ЭПР-спектрометра, в интервале температур 100—250° не дал сигнала, характерного для paramagnитных центров.

Также не исключена возможность гидролитического распада поликарбамидов. Однако диарилзамещенные мочевины весьма устойчивы к гидролизу [44], что показано на примере полиуретанов, содержащих эти группы. Гидролиз в основном является вторичной реакцией и происходит при взаимодействии воды с изоцианатными группами, образующимися в процессе распада поликарбамидов.

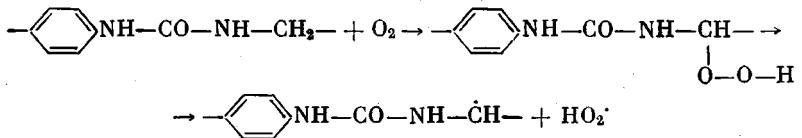
Для приведенного механизма реакций разложения требуется большое количество воды, омыляющей изоцианатную группу с образованием CO₂. Часть воды содержится в испытуемом полимере в виде воды, абсорбированной на поверхности макромолекул за счет водородных связей. Однако основное количество воды образуется вследствие межмолекулярных и внутримолекулярных реакций. Как уже упоминалось выше, поликарбамиды, полученные из первичных диаминов, растворимы лишь в конц. H₂SO₄. Плохую растворимость этих поликарбамидов можно объяснить наличием водородных связей, строго ориентирующих макромолекулы друг относительно друга. Такая ориентация определяет взаимодействие макромолекул с выделением воды при повышенных температурах



Выделившаяся вода омыляет диизоцианат, образующийся в процессе деполимеризации поликарбамидов.

Термоокисление поликарбамидов изучали по поглощению кислорода на установке [6].

На рис. 6, а представлены кинетические кривые поглощения кислорода поликарбамидами при 220° и начальном давлении кислорода в системе 200 мм рт. ст. Наименее устойчивым к окислению оказался поликарбамид III, а наиболее устойчивы — II и IV. Очевидно, неустойчивость поликарбамида III к окислению объясняется наличием метиленовой группы в α -положении к атому азота; эта группа, как показано в работе [7], может легко окисляться



На такой механизм окисления указывает также S-образный характер кинетических кривых поглощения кислорода, а также наличие периодов индукции, которые возрастают при понижении начального давления кислорода и температуры. При отсутствии метиленовой группы в α -положении к атому азота резко понижается скорость поглощения кислорода. В полимерах I и IV происходит окисление метиленовой группы между фенильными ядрами; аналогичный процесс наблюдали в работе [15].

Как видно из рис. 6, а, введение этильного заместителя к атому азота резко повышает устойчивость поликарбамидов к окислению даже при наличии метиленовой группы в α -положении у этого атома. Видимо, этильный радикал начинает окисляться при более высокой температуре; а в интервале 180—260° его присутствие как бы замедляет окисление поликарбамидов. При повышении температуры до 260° резко возрастает поглощение кислорода полимерами I и IV, что является следствием окисления продуктов деструкции, которые уже начинают выделяться при этой температуре. Так, у полимеров I и IV наблюдалось выделение исходных диаминов с последующим их окислением.

На основании полученных данных по поглощению кислорода полимерами были рассчитаны энергии активации окисления поликарбамидов: I — 35,2; II — 33; III — 19,7; IV — 34,9 и V — 38,4 ккал/моль. Как видно из полученных данных, наличие метиленовой группы у атома азота резко понижает энергию активации окисления поликарбамида III. Стабилизирующее действие этильного радикала при атоме азота подтверждается резким возрастанием энергии активации окисления полимера V по сравнению с полимером III. Были сняты также кинетические кривые потери веса поликарбамидами на весах типа Мак-Бена при начальном давлении кислорода 200 мм рт. ст. (рис. 6, б). Как видно, скорость потери веса при термоокислительной деструкции поликарбамидов, имеющих в составе основной макромолекулярной или в боковой цепи алифатические радикалы, значительно выше, чем у чисто ароматических поликарбамидов. Это является доказательством того, что продукты окисления алифатических радикалов (гидроперекиси) служат инициаторами, ускоряющими процесс распада поликарбамидов.

Значения энергии активации термоокислительной деструкции, рассчитанные на основании данных по потере веса поликарбамидами в атмосфере кислорода, составляли для I — 33,4; II — 31,7 и для III — 27,0 ккал/моль.

Экспериментальная часть

Поликарбамиды были получены методом сополимеризации диаминов с дизоцианатами в бензоле при 60° и концентрации исходных компонентов 0,3 г-моль/л. Термомеханические кривые поликарбамидов были сняты на приборе Хенпилера при нагрузке 1 кГ/см², прилагаемой в течение 10 сек.

Приведенную вязкость поликарбамидов измеряли в 0,5%-ных растворах в конц. H_2SO_4 . Газообразные продукты деструкции были исследованы на хроматографе ХЛ-6 с колонкой длиной 2 м, наполненной силикагелем и цеолитом Ca-X; газ-носитель — гелий. Кинетику выделения CO_2 изучали по поглощению его щелочью. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 с использованием призм KBr, LiF, NaCl.

Выводы

1. Исследована кинетика термической деструкции и термоокисления ряда поликарбамидов, полученных взаимодействием ароматических первичных и вторичных диаминов с дифенилметандиизоцианатом-4,4' и 1,6-гексаметилендиизоцианатом; показано, что все исследованные полимеры начинают заметно разрушаться при 200—220° в вакууме.
2. Показана большая устойчивость к термоокислению поликарбамидов из вторичных ароматических диаминов по сравнению с полимерами из первичных диаминов.
3. На основании исследования жидких, газообразных и твердых продуктов предложен механизм деструкции поликарбамидов.

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

Поступила в редакцию
7 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
2. О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. П. Лосев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 230, 1963.
3. О. Я. Федотова, Тхай Зоан-Тинь, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А11, 2682, 1969.
4. О. Я. Федотова, Н. И. Скрипченко, И. Селеши, Высокомолек. соед., Б9, 205, 1967.
5. О. Я. Федотова, Тхай Зоан-Тинь, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А11, 2747, 1969.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
7. И. В. Кемербик, К. Кросс, В. Гроль, Химия и технология полимеров, 1961, № 4, 53.
8. C. Naegeli, A. Tuabji, L. Conrad, F. Litman. Helv. chim. acta, 21, 1100, 1938; Chem. Abstrs, 33, 539, 1939.
9. G. Shkapenko, G. T. Gmitter, E. E. Crubber, Industr. und Engng Chem., 52, 605, 1960.
10. K. Makura, Liebigs Ann. Chem., 564, 64, 1949.
11. O. Bayege, Angew. Chemie, 62, 57, 1956.
12. V. H. Sanders, Rubber chem. und Technol., 32, 337, 1959.
13. A. Farkas, G. A. Mills, W. E. Erner, I. B. Maerker, Industr. and Engng Chem., 51, 1299, 1959.
14. I. H. Sanders, S. Steingiser, P. G. Gemeinhardt, A. S. Morecroft, E. E. Hardy, J. Chem. Engng Data, 3, 153, 1958.
15. S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 474, 1964; 68, 574, 1965.

STUDY OF THERMAL DEGRADATION AND THERMAL OXIDATION OF POLYCARBAMIDES

O. Ya. Fedotova, V. I. Gorokhov, |G. S. Kolesnikov|

Summary

A study has been made of thermal degradation and thermal oxidation of polycarbamides obtained from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and some diamines (4,4'-diamino-diphenylmethane, N,N'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, *p*-phenylenediamine and hexamethylenediamine) and also from 1,6-hexamethylene diisocyanate and N,N'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane. On the basis of the study of the thermal degradation products a mechanism of degradation of polycarbamides is suggested. The substitution of the hydrogen atom at the nitrogen by the ethyl radical increases drastically the stability of polycarbamides to oxidation.