

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПОЛИ-2,4- И ПОЛИ-2,2'-ДИФЕНИЛИЛАМИДОВ

| Г. С. Колесников |, О. Я. Федотова,
Г. С. Матвелаишвили

В предыдущих работах [1, 2] мы сообщали о синтезе ароматических полиамидов на основе 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов. Эти полимеры характеризуются повышенной термостойкостью и хорошо растворимы в амидных растворителях. Было найдено [3], что в определенных условиях в результате внутримолекулярной полициклизации поли-2,4 и поли-2,2'-дифенилиламиды превращаются в высокотермостойкие полимеры, содержащие в макромолекулярной цепи фенантридиновые и диазапиреновые циклы.

В настоящем сообщении рассмотрены результаты исследования термической и термоокислительной устойчивости полидифенилиламидов, синтезированных на основе 2,4- и 2,2'-диаминодифенилов и хлорангидридов дикарбоновых кислот: себациновой, изофтальевой, терефталевой, 2,6-пиридиндикарбоновой, дифеновой, дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой и 4,4'-бензофенондикарбоновой.

Термогравиметрический анализ полиамидов показывает, что полидифенилиламиды характеризуются высокой термостойкостью и в инертной атмосфере устойчивы до 380—400° (рис. 1). Сравнивая термогравиметрические кривые, можно видеть, что к термическому распаду более устойчивы поли-2,4-дифенилиламиды, чем изомерные поли-2,2-дифенилиламиды.

Полидифенилиламиды одной группы, различающиеся структурой кислотного радикала, по термостойкости отличаются незначительно — это свидетельствует о том, что как и ряд других свойств, термическая устойчивость полидифенилиламидов в пределах рассматриваемых групп в основном определяется структурой диаминодифенила. Только в том случае, когда эффекты, обусловленные структурными особенностями кислотного радикала, сравнимы с эффектами, связанными со структурой диамина, оказывается влияние природы кислотного радикала, как это видно при свободно-радикальном характере при термической деструкции полимеров и дифеновой кислот (рис. 1).

При температурах порядка 400° распад макромолекул ароматических полиамидов может происходить как по гидролитическому, так и по гомолитическому механизму. Гидролитический распад предполагает расщепление амидной связи в результате действия воды с образованием соответствующих диаминов и аминоариллидов и CO₂ [4]. О гомолитическом разрыве амидной связи свидетельствует образование CO при термическом разложении ароматических полиамидов [5]. Возможность протекания реакции свободно-радикального характера при термической деструкции полимеров была показана и для других полигетероциклических структур [6].

Мы предполагаем, что при температурах порядка 400° в инертной атмосфере в отсутствие заметных количеств воды и кислорода гидролиз амидной связи протекает наряду с реакциями разрыва азот-углеродной

(амидной) и углерод-углеродной связей в результате воздействия на макромолекулы полиамида тепловой энергии.

Поэтому решающим фактором, определяющим степень термической устойчивости полиамидов, является подвижность макромолекул и их гибкость, которая, в свою очередь, зависит от характера внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия звеньев макромолекул. Неодинаковый характер этого взаимодействия в макромолекулярных цепях поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилиламидов обусловливает различную гибкость макромолекул полиамидов. Макромолекулы поли-2,2'-дифенилиламидов проявляют большую гибкость, чем макромолекулы изомерных поли-2,4-дифенилиламидов, чем и объясняется более высокая термическая устойчивость послед-

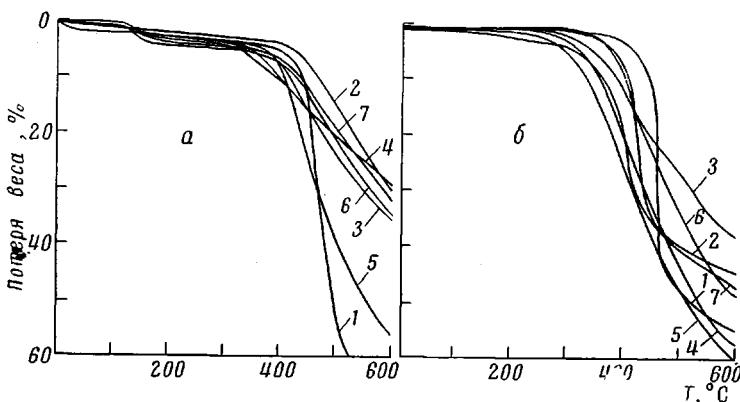


Рис. 1. Кривые ТГА поли-2,4-дифенилиламидов (а) и поли-2,2'-дифенилиламидов (б) на основе кислот: себациновой (1), изофтальевой (2), терефталевой (3), 2,6-пиридиндикарбоновой (4), дифеновой (5), 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой (6) и 4,4'-бензофенондикарбоновой (7)

них. Эти данные хорошо согласуются с результатами термомеханических исследований полидифенилиламидов.

Термоокислительную деструкцию полиамидов изучали по поглощению кислорода образцами полимеров в замкнутой системе. Сравнение кинетических кривых процесса термоокислительной деструкции полиамидов показывает, что поли-2,2'-дифенилиламиды характеризуются большей устойчивостью, причем в этом случае степень устойчивости к термоокислительной деструкции определяется как структурой диаминодифенила, так и природой используемой дикарбоновой кислоты (рис. 2).

На основе экспериментальных данных о термоокислительной деструкции поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилилтерефталамидов была определена зависимость скорости термоокислительной деструкции от температуры (рис. 3). Из зависимости логарифма скорости от $1/T$ были рассчитаны эффективные энергии активации процесса термоокислительной деструкции, которая для поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилиламидов соответственно равны 18 и 22 ккал/моль.

При окислительной деструкции полидифенилиламидов в атмосфере чистого кислорода при 350° превалирующим процессом, по-видимому, является гидролитическое расщепление амидной связи. Необходимая для гидролиза амидной группы вода может образоваться в результате окисления как концевых аминогрупп, так и относительно подвижного атома водорода амидной группы. Ароматические полиамиды, например поли-*m*-фениленизофтальамид, в присутствии кислорода теряют растворимость в серной кислоте уже при $300-315^{\circ}$ [4], что, вероятно, связано с отщеплением атома водорода амидной группы и с образованием полимера сшитой структуры. В среде кислорода этот процесс, сопровождающийся образованием воды, должен протекать гораздо интенсивнее.

Реакция гидролиза амидов, в том числе и ароматических, сильно зависит от пространственных затруднений. Заместители в *ортого*-положении в бензамидах тормозят реакцию гидролиза, что свидетельствует о сильном стерическом влиянии этих заместителей [7]. По данным [8] гидролитический распад амидной группы в *o*-метилбензамиде протекает в 20—26 раз медленнее, чем в *n*-метилбензамиде. Еще сильнее подавляется гидролиз при-

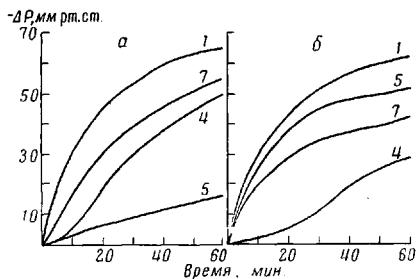


Рис. 2. Термоокислительная деструкция при 300° и P_0 , 500 мм рт. ст. поли-2,4-дифенилиламидов (a) и поли-2,2'-дифениламидов (b) (обозначения кривых те же, что на рис. 1)

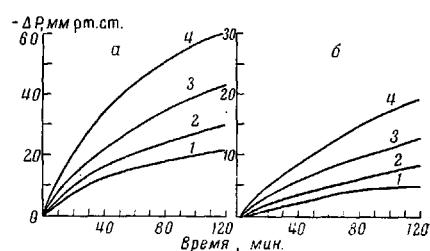
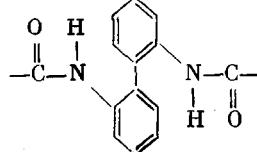


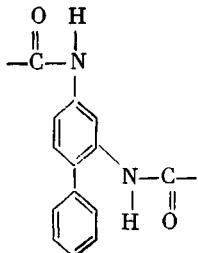
Рис. 3. Термоокислительная деструкция поли-2,4- (a) и поли-2,2'-дифенилтерефталамидов (b) при различных температурах: 1 — 270, 2 — 280, 3 — 290, 4 — 300°

наличии в *ортого*-положении к амидной группе объемных заместителей [9, 10].

Поли-2,2'-дифениламиды относятся к *ортого*-замещенным пространственно затрудненным ациламинам, в которых доступ к амидной группе затруднен



В *ортого*-амидной группе поли-2,4-дифенилиламидов вследствие наличия фенильной группы также возникают стерические препятствия, затрудняющие распад *ортого*-амидной группы. Однако *пара*-амидная группа



легко доступна для гидролитического расщепления. Эти структурные особенности полидифениламидов, по нашему мнению, в основном обусловливают то различие, которое наблюдается у синтезированных нами полiamидов при оценке их устойчивости к термоокислительной деструкции.

Следует указать, что аналогичное явление было отмечено при изучении термоокислительной деструкции модельных 2,4- и 2,2'-дibenзамиодифенилов. В частности, нами получены результаты, подтверждающие более высокую устойчивость к термоокислительной деструкции 2,2'-дibenзамиодифенила по сравнению с 2,4-дibenзамиодифенилом, что также на-

ходится в соответствии как с приведенными выше литературными данными о влиянии стерических эффектов на скорость гидролитического распада амидной группы, так и с экспериментальными данными, полученными нами при изучении устойчивости полидифенилиламидов к термоокислительной деструкции.

Экспериментальная часть

Модельные соединения, 2,2'- и 2,4-Дибензамиодифенилы были синтезированы из 2,2- и 2,4'-диаминодифенилов и хлористого бензоила по методике [11].

Полиамиды. Полидифенилиламиды были синтезированы из 2,2'- и 2,4-диаминодифенилов и хлорангидридов дикарбоновых кислот методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в диметилацетамиде [1].

Термогравиметрические исследования полидифенилиламидов были проведены на дериватографе в атмосфере аргона при скорости подъема температуры 4,5 град/мин.

Термоокислительную деструкцию полидифенилиламидов характеризовали изменением давления в изолированной системе в результате поглощения кислорода испытуемым образцом при его нагревании. Исходное давление кислорода в системе составляло 500 мм рт. ст.

Выводы

1. Изучена термическая и термоокислительная деструкция поли-2,4- и поли-2,2'-дифенилиламидов.

2. Показано, что устойчивость к термической и термоокислительной деструкции в основном определяется структурой диаминодифенила; при этом к термической деструкции более устойчивы поли-2,4-дифенилиламиды, а к термоокислительной деструкции большую стабильность проявляют поли-2,2'-дифенилиламиды.

3. Высказано предположение, что при термической деструкции полидифенилиламидов основной реакцией является гомолитический разрыв азот-углеродной и углерод-углеродной связей, а при термоокислительной деструкции — гидролитическое расщепление амидной связи.

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

Поступила в редакцию
27 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Матвелашили, О. Я. Федотова, В. М. Гудашева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **Б10**, 461, 1968.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Е. В. Гуцялюк, Высокомолек. соед., **A13**, 528, 1971.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., **8**, 1135, 1966; Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., **Б9**, 819, 1967.
- Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Высокомолек. соед., **8**, 1970, 1966.
- Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., **6**, 1244, 1964.
- В. В. Рода, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, **171**, 355, 1966.
- К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 630.
- I. Meloche, K. I. Laidler, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1712, 1951.
- L. Fiser, I. Cason, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 432, 1940.
- T. Cason, I. D. Wordie, J. Organ. Chem., **15**, 617, 1950.
- Г. С. Матвелашили, С. Ф. Белевский, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Химия гетероциклич. соед., 1969, 1044.

**THERMAL AND THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION
OF POLY-2,4- AND POLY-2,2'-DIPHENYLYLAMIDES**

G. S. Kolesnikov, **O. Ya. Fedotova**, **G. S. Matvelashvili**

S u m m a r y

The study of thermal and thermal-oxidative degradation of poly-2,4- and poly-2,2'-diphenylylamides has shown that the stability against these types of degradation is determined mainly by the structure of diaminodiphenyl. Poly-2,4-diphenylylamides show higher stability against thermal and poly-2,2'-diphenylylamides—against thermal-oxidative degradation. It is suggested that in thermal degradation of polydiphenylylamides the main reactions are homolytic ruptures of the nitrogen-carbon and carbon-carbon bonds and in thermal-oxidative degradation — a hydrolytic scission of the amide link.