

УДК 541.64:536.4

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ
И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ

*А. Т. Калашник, В. Я. Ефремов, Н. В. Михайлов,
Г. И. Кудрявцев, А. М. Щетинин, Н. П. Паникова,
М. А. Дубровина, Ю. П. Панкратов*

Ароматические полиамиды, цепные молекулы которых состоят исключительно из чередующихся фенильных колец и амидных групп, обладают высокой термостойкостью, но плохо поддаются переработке. С целью устранения этого недостатка в молекулярную цепь полиамидов вводят различные функциональные группы, которые уменьшают жесткость цепей. Однако эти группы заметно понижают термостойкость. Степень уменьшения термической устойчивости зависит от природы вводимых функциональных групп.

Цель данной работы — выяснение природы различных групп, вводимых в молекулярную цепь, на устойчивость ароматических полиамидов к термической и термоокислительной деструкции. Подобная задача уже ставилась в [1, 2] на других объектах.

Кроме того, сделана попытка сравнить поведение ароматических полиамидов при высоких температурах в инертной среде и в воздушной атмосфере. Это сравнение дало бы возможность заключить, насколько возможно результаты, полученные при изучении поведения ароматических полиамидов в вакууме, переносить на поведение этих полимеров в воздушной среде. Чтобы исключить влияние изомерных форм диаминов и кислот, из которых построены молекулярные цепи полиамидов, на термостойкость, в качестве объектов исследования были выбраны полностью ароматические полиамиды, производные терефталевой кислоты и ароматических *n*-диаминов. Их характеристики представлены в табл. 1.

Экспериментальная часть

Полиамиды получали низкотемпературной конденсацией в растворе [3]. В качестве растворителя использовали безводный диметилпластамид. Осажденный после синтеза полимер промывали горячей водой и подвергали сушке в вакууме при 180° до постоянного веса.

Термическое разложение полиамидов проводили в вакууме при начальном давлении 10^{-3} в широком интервале температур.

Кинетику газовыделения изучали на установке с рабочим объемом 630 см³ с дифференциальным манометром.

Термогравиметрические измерения в вакууме в изотермических условиях проводили на установке с автоматической записью потери веса [4].

Для изучения потери в весе в воздушной атмосфере использовали модифицированные аналитические весы марки АДВ-200 со специальным устройством для нагревания образца.

При изучении кинетики газовыделения использовали 50 мг образца, для кинетики потери веса в вакууме — 10 мг и потери веса на воздухе 50 мг образца.

Нагревание образцов во всех случаях от комнатной температуры до температуры опыта осуществляли в течение 1,5—2 мин.

Таблица 1
Удельные вязкости * ароматических полиамидов

Полимер №	Элементарное звено полимера	$\eta_{уд}$
1	<chem>Nc1ccc(cc1)-SO2-c2ccc(cc2)Nc3ccccc3C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	1,35
2	<chem>Nc1ccc(cc1)-Sc2ccc(cc2)Nc3ccccc3C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	0,95
3	<chem>Nc1ccc(cc1)-Oc2ccc(cc2)Nc3ccccc3C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	1,5
4	<chem>Nc1ccc(cc1)-C(=O)c2ccc(cc2)Nc3ccccc3C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)O</chem>	1,35
5	<chem>Nc1ccc(cc1)-C(=O)c2c(cnc2)cc3ccc(cc3)Nc4ccccc4C(=O)c5ccc(cc5)C(=O)O</chem>	1,10
6	<chem>Nc1ccc(cc1)Nc2ccccc2C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)O</chem>	2,0

* Удельную вязкость определяли для растворов полиамидов, содержащих 0,5 г полимера в 100 см³ концентрированной H₂SO₄ при 20°.

Эффективные энергии активации E_a термического разложения рассчитывали из максимальных скоростей газоотделения или потери в весе.

Анализ газообразных, жидких и твердых продуктов осуществляли на масс-спектрометре МХ-1303 при непосредственном напуске летучих продуктов деструкции в ионный источник масс-спектрометра. Нагревание образцов осуществляли ступенчато при 400–470°. Содержание продуктов реакции определяли по величине молекулярных пиков каждого индивидуального вещества с учетом фона прибора.

Результаты и их обсуждение

О скорости термического распада ароматических полиамидов судили по потере веса полимеров в вакууме или на воздухе, а также по количеству газообразных продуктов деструкции, выделившихся при нагреве полиамидов в изотермических условиях. Типичные зависимости изменения веса во времени как в вакууме, так и в воздушной атмосфере при разных температурах приведены на рис. 1.

На основании этих кинетических кривых были вычислены скорости термического и термоокислительного распада исследованных полимеров.

На рис. 2 представлены зависимости скоростей термического и термоокислительного распада изученного ряда полиамидов от температуры. Из этих данных были вычислены температуры разложения T_p полиамидов, представленных в табл. 2. Эти температуры соответствуют началу интенсивного распада полимеров, хотя реакции разрушения начинаются при более низких температурах (360°).

Как видно из данных по T_p , наибольшей термостойкостью обладает полиамид 6, состоящий из последовательного сочетания фенильных ядер и амидных групп. О его высокой термостойкости свидетельствуют и другие работы [5]. Введение в молекулярную цепь полиамидов гетероатомов приводит к заметному понижению термостойкости (образцы 1, 2).

Если рассмотреть термическую устойчивость полиамидов в зависимости от рода функциональной группы, можно получить следующий ряд: 6 > 5 > 4 > 3 > 2 > 1. Такой ряд по термостойкости вытекает как из термогравиметрических данных, так и данных волюметрии.

Несколько иной ряд получается, если сравнить устойчивость полиамидов к термоокислению. Здесь также полимеры представлены в порядке убывания устойчивости к окислению: 6 > 4 > 2 > 5 > 1 > 3. Обращает

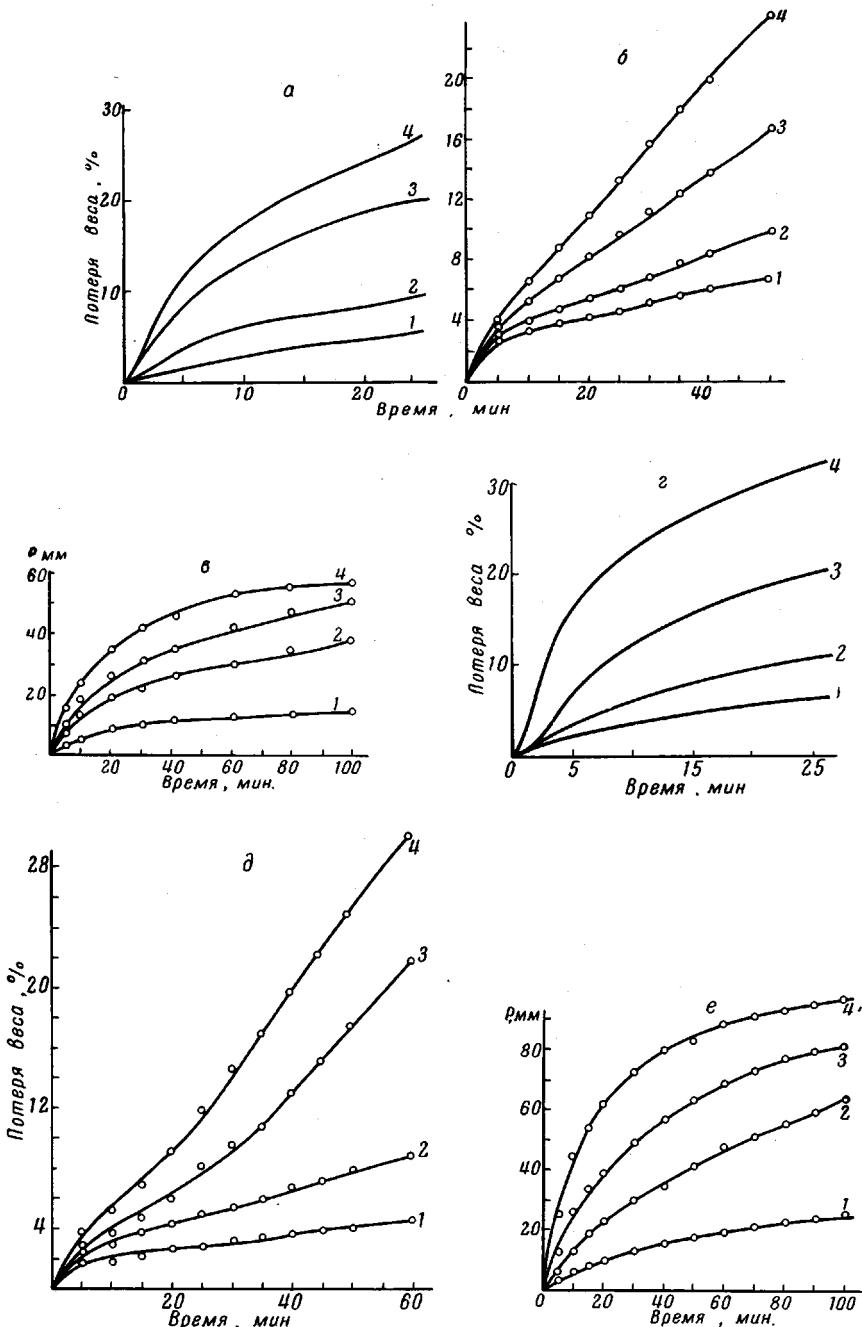


Рис. 1. Кинетические кривые потери веса в вакууме (a, c), в воздушной среде (b, d) и кинетика газовыделения (e, e); а - в — полиамид 3, г - е — полиамид 4

Температура, °С: а, в: 1 — 460, 2 — 480, 3 — 502, 4 — 512; б: 1 — 391, 2 — 405, 3 — 420, 4 — 430; е: 1 — 468, 2 — 481, 3 — 493, 4 — 503; д: 1 — 415, 2 — 430, 3 — 444, 4 — 450; е: 1 — 464, 2 — 482, 3 — 492, 4 — 508

на себя внимание резко отличное поведение полимера 3 в атмосфере кислорода и в вакууме.

Если в вакууме этот полимер сравним по термостойкости с другими полиамидами за исключением полифенилентерефталамида, то на воздухе его устойчивость резко падает. Это, по-видимому, можно объяснить весьма интенсивным протеканием радикально-цепных процессов в присутствии

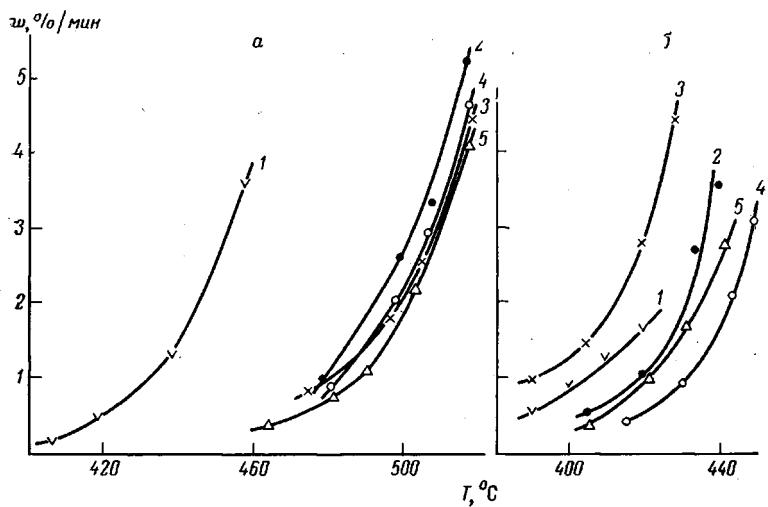


Рис. 2. Зависимость максимальных скоростей потери веса от температуры при термораспаде (а) и при термоокислении (б)

кислорода. Очень устойчивым к воздействиям тепла и кислорода оказался полибензофенонтерефталамид.

В табл. 2 приведены E_a для процессов термической и термоокислительной деструкции, вычисленные на основании зависимостей логарифма максимальных скоростей от обратной температуры по уравнению Аррениуса. Как видно из табл. 2, E_a термораспада для полимеров 2—5 в пределах точности метода определения E_a являются одинаковыми. Значительно ниже эта величина только для поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамида. В случае окисления E_a полимеров 1, 3, 5 поникаются на 10—12 ккал/моль,

Таблица 2
Температуры разложения и энергии активации ароматических полиамидов

Поли- мер *, №	T_p^{**} , °С		E_a , ккал/моль	
	термопад	термоокисле- ние	термопад	термоокисле- ние
1	430	405	46	34
2	478	420	51	52
3	482	392	54	38
4	484	430	52	56
5	490	420	53	44
6	520	450	—	—

* Нумерация полиамидов здесь и далее в тексте, а также на рисунках и в таблицах соответствует нумерации их в табл. 1.

** Температура, при которой скорость деструкции составляет 1%/мин.

у полимеров 2 и 4 она остается практически неизменной. Эти данные согласуются с поведением исследованного ряда полиамидов при прогревании их на воздухе.

В табл. 3 представлен материальный баланс продуктов термического разложения некоторых из изученных полиамидов в вакууме при различных температурах.

Из этой таблицы можно составить представление о распределении продуктов деструкции по фракциям. При всех температурах реакцию проводили до окончания газовыделения и затем рассчитывали распределение

Таблица 3

Распределение продуктов термического распада полиамидов по фракциям при различных температурах (% к исходной навеске)

Полимер, M	Полимерный остаток					Летучие жидкые и твердые продукты				Газообразные продукты				
						Temperatura, °C								
	470	480	490	500		470	480	490	500		470	480	490	500
1	65,2	54,3	52	50		17,2	26,7	26,1	25,9		17,6	19,0	21,9	24,1
2	80,9	61,0	51	43		14,6	30,6	36,4	41,7		4,5	8,35	13,6	15,3
3	78,4	55,6	54	52		13,2	34,1	28,3	28,1		8,5	10,3	17,2	19,0
4	83,1	68,0	62	58		6,4	15,3	19,8	20,6		10,5	16,7	18,6	21,0

продуктов по фракциям. Для всех полимеров характерно уменьшение доли полимерного остатка и соответственно увеличение доли летучих продуктов с увеличением температуры. Это может быть связано с изменением соотношения между скоростями реакций структурирования и распада при изменении температуры.

Данные масс-спектрального анализа для шести исследованных полиамидов представлены в табл. 4. Для отдельных полимеров начальные температуры, при которых изучали распад, различны. Например, полифенилентерефталамид изучали при начальной температуре 435°, а полифениленоксидтерефталамид — при 415°. Это связано с различной термической устойчивостью полиамидов. Следовательно, начальные T_p при анализе на масс-спектрометре в какой-то мере отвечают степени устойчивости изучаемых полимеров.

Как видно из табл. 4, при термическом распаде полиамидов образуются как продукты, общие для всех ароматических полиамидов (CO , CO_2 , H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, C_6H_6), так и продукты, связанные с наличием иных функциональных групп в молекулярной цепи: парааминофенола, тиофенола, сероводорода — в случае полифениленсульфидтерефталамида, повышенного содержания CO в случае полимера 4, появления азота в случае полимера 5, SO_2 в случае полимера 1. Причем в зависимости от присутствия той или иной функциональной группы в молекулярной цепи полимера изменяется соотношение между продуктами распада полиамидов. Самыми интенсивными пиками для всех исследованных полимеров являются пики, отвечающие CO_2 , H_2O и CO . Однако имеется большая разница в интенсивности этих пиков для различных полиамидов. Самые интенсивные пики $m/e \text{CO}_2$ у полимеров 1, 4 и 5.

Наиболее интенсивный пик $m/e 28$ у полимеров 4 и 6, а, например, полимер 4 до 415° вообще не имеет пика CO ; появление его наблюдается только при более высоких температурах. Велика интенсивность пика $m/e 18$ (вода) у полимеров 2 и 4. Для этих же полимеров и полимера 1 весьма интенсивным является пик $m/e 93$, отвечающий анилину и т. д. Характерными для исследованных полиамидов являются также пики, отвечающие бензолу, бензонитрилу, синильной килоте и др. Среди продуктов терморазложения полиамидов отсутствует аммиак. Необходимо отметить возрастание всех пиков спектра изученных полиамидов при повышенных температурах, причем скорость выделения того или иного продукта при разрушении полиамида зависит от рода полимера. Например, при повышении температуры очень резко возрастает интенсивность пика $m/e 103$ у полимера 1.

Как видно из этих данных, гетероатомы, входящие в полимерную цепь, играют значительную роль в механизме распада полиамидов, что проявляется как на качественном, так и на количественном составе продуктов разложения, хотя этот состав в качественном отношении имеет довольно узкий набор продуктов, что свидетельствует о протекании определенного

Таблица 4

Продукты деструкции полиамидов и соотношение между ними
(% по отношению к интенсивности пика с m/e 18 полиамида 1 при 400°)

m/e	Продукты деструкции	Полимер					
		1	2	3	4	5	6
		Temperatura, °C					
		400	410	415	410	407	435
125	<chem>S#Cc1ccc(N)cc1</chem>	—	5,2	—	—	—	—
122	<chem>C(=O)c1ccc(cc1)C</chem>	5,1	8,0	2,18	15,5	2,36	2,75
119	<chem>N#Cc1ccc(cc1)C</chem>	1,09	—	—	1,82	0,9	—
110	<chem>C#Cc1ccc(cc1)S</chem>		6,2	—	—	—	—
103	<chem>C#Cc1ccc(cc1)CN</chem>	30	1,82	—	36,8	17,3	6,72
98	<chem>H2S2</chem>		12,2	—	—	—	—
94	<chem>C#Cc1ccc(cc1)O</chem>	3,28	4,18	—	3,82	2,0	—
93	<chem>C#Cc1ccc(cc1)N</chem>	30,5	44,7	2,18	30,6	7,28	7,46
78	<chem>C#Cc1ccccc1</chem>	2,54	3,1	3,64	5,45	9,1	8,55
66	<chem>H2S2</chem>		15,1				
64	<chem>SO2</chem>	91,8					
45	<chem>HCONH2</chem>	6,35	4,9	1,27	7,45	7,28	4,18
44	<chem>CO2</chem>	540	296	87,6	472	426	258
43	<chem>O=C#N/N#C(=O)C</chem>	1,64	3,82	2,18	1,27	7,45	4,18
34	<chem>H2S</chem>	2,54	6,72				
28	<chem>CO</chem>	73,5	65,5		160	43,6	153
27	<chem>HCN</chem>	22,8	4,9	2,36	8,37	14,5	6,36
18	<chem>H2O</chem>	100	320	72,8	372	207	150

круга химических реакций, приводящих к этому набору. Этот круг химических реакций характерен для всех исследованных полимеров, но какая из реакций будет преобладающей, зависит от рода гетероатома, входящего в молекулярную цепь полимера. Такой атом, очевидно, может вызвать изменения в конфигурации или в величине диаметра реагирующего участка молекулы. Кроме того, он может влиять на активность образующихся в результате теплового воздействия первичных свободных радикалов. Присутствие этого атома не должно изменять кажущейся энергии активации, но весьма вероятно, что он может повлиять на частоту вибраций, от которых зависит флуктуация энергии внутри активированной молекулы или участка молекулы полимера.

С увеличением температуры у всех исследованных полиамидов резко возрастает количество CO_2 и H_2O . Так, интенсивность пика m/e 44 в процессе разрушения полимера 1 при 380° равна 500, при 400° — 2900 и при 420° — 5520; интенсивность пика m/e 18 для того же полимера при 380° равна 128, при 400° — 550 и при 420° — 3260. При деструкции происходит понижение молекулярного веса; это в свою очередь приводит к возрастанию концентрации концевых групп и, следовательно, к ускорению гидролитических процессов. Образующаяся в результате реакций конденсации концевых амино- и карбоксильных групп вода в свою очередь вовлекается в реакции гидролиза. Параллельно идет процесс декарбоксилирования концевых карбоксильных групп.

В то же время с увеличением температуры возрастает скорость гомолитических реакций (повышение содержания CO и продуктов, содержащих гетероатомы S—, CO— и др.).

Таким образом, термический распад ароматических полиамидов представляет собой набор ионных реакций — образование воды, гидролиз, ацидолов, аминолиз, — которые начинают протекать при более низких температурах, и реакций гомолитического распада амидных и других связей, протекающих при высоких температурах. При нагревании полиамидов в атмосфере кислорода к вышеуказанным реакциям присоединяются еще окислительные процессы. Наиболее уязвимым местом в цепи полиамидов является амидная связь с точки зрения малой ее устойчивости к реакциям гидролиза.

Выводы

1. Изучена кинетика термической и термоокислительной деструкции ароматических полиамидов с различными функциональными группами в молекулярной цепи.

2. На основании кинетических данных и данных по анализу продуктов деструкции показано протекание ионных и радикальных реакций при термическом распаде изученного ряда полиамидов.

3. Установлено, что в зависимости от присутствия той или иной функциональной группы в молекулярной цепи полиамидов изменяется соотношение между продуктами распада и происходит увеличение их выхода с увеличением температуры.

4. Указано на отсутствие корреляции между поведением некоторых изученных полимеров при нагревании их в вакууме и в воздушной среде.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
2. В. К. Беляков, А. А. Кособудская, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., A12, 610, 1970.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 32.
4. Н. В. Михайлов, В. Я. Ефремов, М. С. Тимофеева, Химич. волокна, 1970, № 8, 11.
5. К. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. Н. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.

STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL AND THERMAL-OXIDATIVE STABILITY OF AROMATIC POLYAMIDES

*A. T. Kalashnik, V. Ya. Efremov, N. V. Mikhailov,
G. I. Kudryavtsev, A. M. Shchetintin, N. P. Panikarova,
M. A. Dubrovina, Yu. P. Pankratov*

Summary

A study has been made of the kinetics of thermal and thermal-oxidative degradation of aromatic polyamides based on paradiamines and terephthalic acid. The ionic and radical reactions are shown to occur, as evidenced by the kinetic data and the data on the composition of the degradation products. It has been found that the kind of the functional group contained in polyamide molecule defines the change in the ratio of the degradation products, and their yield increases with temperature. The behavior of some of the polyamides studied upon heating under vacuum does not correlate with their behavior in air.