ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIV 1972 № 9

УДК 541.64:536.4

О ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В 3,3′-ДИМЕТОКСИЗАМЕЩЕННОМ АРОМАТИЧЕСКОМ ПОЛИАМИДЕ ПРИ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

В. В. Гурьянова, И. О. Елин, О. А. Тарахтунов, А. И. Чечик, В. П. Пшеницына, Л. Е. Каштанова, М. С. Акутин, Б. М. Коварская

К недостаткам полиимидов, полибензоксазолов и других полигетероариленов следует отнести трудность их переработки в изделия. В связи с этим получение новых полимеров, плавящихся или размягчающихся при высоких температурах без разложения, является, без сомнения, актуальной проблемой.

Из литературных данных [1—4] известно, что полиамиды на основе ароматических 3,3′-диокси-4,4′-диаминов в определенных условиях при термообработке способны циклизоваться с образованием полибензоксазолов. Представляло интерес осуществить подобный метод получения полибензоксазолов на основе 3,3′-диметоксизамещенного полиамида. Последний может быть легко получен с использованием 3,3′-диметокси-4,4′-диаминодифенилметана. Целью настоящей работы являлось исследование процессов, происходящих при термической обработке 3,3′-диметоксизамещенного полиамида.

Объекты и методы исследования

Исследованию подвергали полиамид на основе 4,4′-диамино-3,3′-диметоксидифенилметана и дихлорангидрида изофталевой кислоты, в дальнейшем обозначенного как полиметоксиполиамид (ПМПА). Приведенная вязкость полимера, определенная в концентрированной серной кислоте, составляет 1,4 *дл/г*. Строение полиамида подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии.

Получение полиметоксиполиамида (ПМПА) и пленки. В колбу с 12,9 *г* 4,4′-диамино-3,3′-диметоксидифенилметана (0,05 моля) заливали 300 *мл* хлороформа и после растворения диамина вводили 1,4 *мл* триэтиламина. К этому раствору при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляли 10,15 *г* дихлорангидрида изофталевой кислоты так, чтобы температура раствора не превышала 20°. Время реакции — 1 час. Для получения пленок раствор ПМПА тщательно отмывали от солянокислой соли триэтиламина и отмытый раствор наносили на стекла. Растворитель удаляли при 40°, после чего со стекол снимали прозрачные бесцветные пленки.

Изучение формальной кинетики процессов термообработки ПМПА и исследование термостабильности исходного и термообработанного ПМПА проводили на статической вакуумной установке типа Мак-Бена. Кроме того, термостабильность образцов на воздухе определяли на дериватографе в условиях равномерного увеличения температуры со скоростью 6 *град/мин*.

Для отбора продуктов, выделяющихся в процессе термообработки ПМПА, использовали циркуляционную вакуумную установку с вымораживанием конденсирующихся продуктов при —190° [5].

Анализ легколетучих продуктов проводили с помощью хроматографического и масс-спектроскопического методов. Двуокись углерода и метанол определяли на хроматографе ХЛ-3 с детектором по теплопроводности. Условия анализа: колонка (2 *м*) — β,β′-дипропионитриловый эфир, нанесенный на песок (концентрация 0,5%); температура колонки 80°, газ-носитель — гелий. Воду в продуктах реакции опреде-

ляли на том же хроматографе в тех же условиях, предварительно пропуская ее через дополнительную колонку с CaC_2 при комнатной температуре и анализируя выделяющийся при этом C_2H_2. Количество летучих продуктов определяли с помощью предварительной градуировки прибора для каждого из продуктов.

Масс-спектры летучих продуктов термообработки ПМПА были сняты на масс-спектрометре МИ-1305.

Анализ жидких продуктов, выделяющихся при термообработке, а также анализ твердого остатка проводили с помощью ИК-спектроскопии на спектрометрах UR-10 и ИКС-14 с призмами LiF и NaCl. Спектры ЭПР образцов термообработанного ПМПА снимали на спектрометре ЭПР-2.

Об образовании нерастворимой фракции при термообработке ПМПА на воздухе судили по падению его растворимости в концентрированной серной кислоте при 25°.

Результаты и их обсуждение

Известно, что оксизамещенные полиамиды циклизуются в вакууме в интервале температур 200—350°. Можно было предположить, что процесс циклизации ПМПА не должен значительно отличаться от ранее изученных аналогичных процессов.

Однако нами было обнаружено, что в этих условиях ПМПА разлагается в вакууме на 40—50% (рис. 1), в то время как теоретическая потеря веса полимера за счет выделения CH_3OH при 100%-ной степени

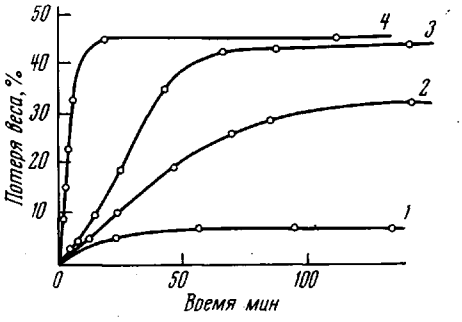


Рис. 1

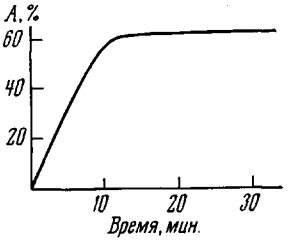


Рис. 2

Рис. 1. Термическая стабильность ПМПА при деструкции в вакууме при 300 (*1*), 320 (*2*), 350 (*3*) и 390° (*4*)

Рис. 2. Увеличение количества нерастворимой фракции (*A*) образца ПМПА в процессе термообработки на воздухе при 260°

циклизации должна составлять 16 вес.%, т. е. в данном случае, по-видимому, происходят в основном деструктивные процессы. Поэтому была сделана попытка повысить термостабильность полиамида за счет создания в полимере сетчатой структуры. Известно [6], что ароматические полиамиды сшиваются при небольшой степени окисления, сохраняя при этом основное строение полимерной цепи. Поэтому ПМПА был предварительно окислен на воздухе при 260° в течение 30 мин. (I стадия термообработки).

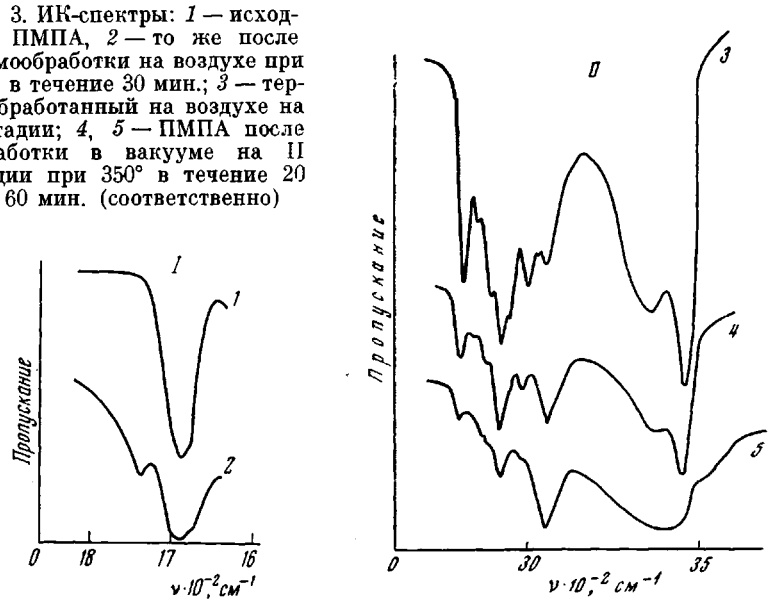
В процессе термообработки ПМПА на воздухе было обнаружено резкое падение растворимости образца. Потеря веса ПМПА при этом составляет 1—2%. На рис. 2 представлено увеличение выхода нерастворимой фракции образца ПМПА в процессе термообработки на воздухе.

В ИК-спектрах обработанного таким образом ПМПА появляется интенсивная полоса поглощения 1720 $см^{-1}$, свидетельствующая об образовании в полимере карбонильных групп. Следует отметить одновременное уменьшение полосы поглощения 1420 $см^{-1}$, которую можно отнести к метиленовым группам между ароматическими циклами (рис. 3). В спектрах ЭПР термообработанных пленок ПМПА обнаружен одиночный симметричный синглет. Изучение термомеханических характеристик термообработанного ПМПА показало, что температура перехода в вязкотекучее состояние ПМПА повышается с 280 (исходный полимер) до 370°.

С целью выяснения возможности циклизации с образованием бензоксазольных циклов термообработанной на воздухе ПМПА подвергали термической обработке в вакууме в интервале температур 330—380° (II стадия) и исследовали процессы, протекающие в этих условиях. Следует отметить, что образцы перед обработкой на II стадии предварительно высушивали в вакууме длительное время при 100° для удаления адсорбционной воды из образцов.

При термической обработке в вакууме в интервале температур 320—380° выделение летучих практически прекращается в первые 30—40 мин. от начала опыта, причем их количество составляет 16—18% от исходной

Рис. 3. ИК-спектры: *1* — исходной ПМПА, *2* — то же после термообработки на воздухе при 260° в течение 30 мин.; *3* — термообработанный на воздухе на I стадии; *4*, *5* — ПМПА после обработки в вакууме на II стадии при 350° в течение 20 и 60 мин. (соответственно)



навески. С целью выяснения механизма процесса, происходящего в данном случае, был изучен состав выделяющихся продуктов. Были обнаружены газообразные, малолетучие жидкие продукты и твердый остаток. С помощью хроматографического и масс-спектроскопического методов было показано, что основными летучими продуктами являются окись и двуокись углерода, метан, вода и метанол (таблица).

Следует отметить, что качественный состав продуктов не изменялся в интервале температур 330—380°.

В процессе термообработки ПМПА на II стадии были выделены также тяжелые жидкие продукты двух типов. Исследование с помощью метода ИК-спектроскопии показало, что одни из них, вероятно, представляют собой низкомолекулярные осколки окисленной макроцепи полимера, содержащего карбонильные (типа бензофенона) и карбоксильные группы. Другие, по-видимому, можно отнести к сложным эфирам изофталевой кислоты.

Наибольший интерес представлял анализ твердого остатка ПМПА после II стадии термической обработки. В ИК-спектрах твердого остатка обнаружено практическое исчезновение полосы поглощения 3395 $см^{-1}$ (рис. 3), относящейся к валентным колебаниям NH-групп. Кроме того, наблюдаются значительные изменения в области поглощения валентных колебаний CH-групп: ослабление интенсивности поглощения триплета 2920 и полосы 2835 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям групп OCH_3 в ароматических соединениях [7]; кажущееся усиление при этом интенсивности полосы 3050 $см^{-1}$, относящейся к CH-ароматическим связям, может быть связано с более четким ее проявлением

благодаря отсутствию поглощения в области 2800—2900 *см*$^{-1}$. Уменьшение концентрации групп OCH_3 в процессе термической обработки на II стадии подтверждается также ослаблением интенсивности полос поглощения 1350 см$^{-1}$ (деформационные колебания С—Н в группе CH_3), 1230 и 1035 *см*$^{-1}$ (соответственно асимметричные и симметричные колебания $O—CH_3$).

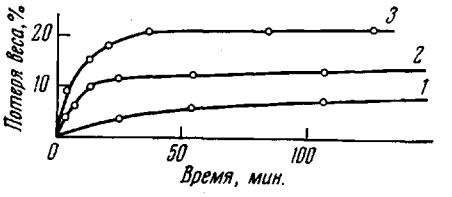
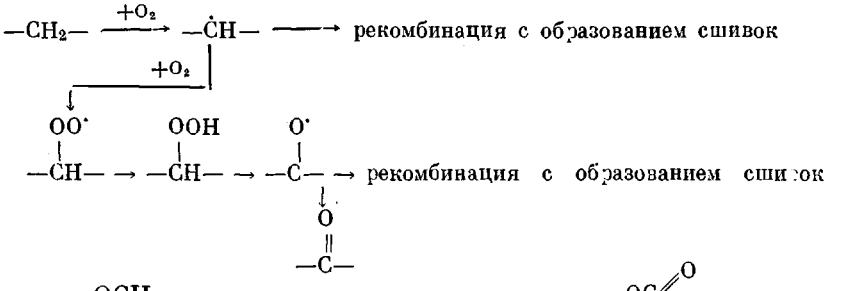


Рис. 4. Термическая стабильность ПМПА после двухстадийной обработки при деструкции в вакууме при 380 (*1*), 480 (*2*) и 550° (*3*)

Представляло интерес сравнить термическую стабильность исходного ПМПА и полученного в результате двухстадийной обработки полимера. Данные, приведенные на рис. 1 и 4, свидетельствуют о повышенной термостабильности такого полимера как в вакууме, так и на воздухе по сравнению с исходным полиамидом.

Следует отметить увеличение интенсивности сигнала ЭПР термообработанного полимера до 10^{16} *спин/г*.

Полученные при изучении процесса термообработки ПМПА на воздухе данные, такие как накопление нерастворимой фракции полимера, появление в ИК-спектрах полосы поглощения, соответствующей карбонильной группе, и одновременное уменьшение концентрации групп $—CH_2—$, небольшое увеличение интенсивности сигнала ЭПР, практическое отсутствие потери веса полимера — могут свидетельствовать о протекании в этих условиях окислительных процессов, сопровождающихся образованием сетчатой структуры. Наиболее вероятными местами инициирования процесса окисления являются группы $—CH_2—$, которые затем могут окисляться по схеме



Группы OCH_3 также могут окисляться до $—OC\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$, хотя и с меньшей скоростью по сравнению с группами $—CH_2—$, исходя из величин энергий связей (E связи $—CH_2— < E$ связи $—\underset{H}{\underset{|}{CH_3}}$ примерно на 5 *ккал/моль*) [8].

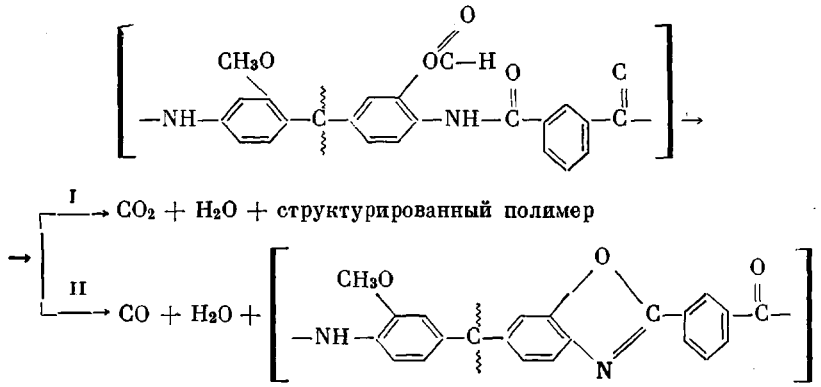
Концентрация групп NH—CO после термообработки на I стадии по данным ИК-спектроскопии практически не изменилась. Таким образом, очевидно, что структурирование ПМПА происходит за счет реакций по $—CH_2—$-группам.

Далее представляло интерес проследить за изменениями в структурированном полимере при дальнейшей термообработке его в вакууме.

Ряд экспериментальных данных, таких как образование типичных продуктов деструкции ароматических полиамидов (CO, CO_2, CH_4, H_2O, тяжелые осколки макромолекул полимера), свидетельствует о протекании в этих условиях деструктивных процессов.

Образование основных летучих продуктов можно представить, по-видимому, следующим образом (полагая, что группировка $R—OC\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$

может разлагаться как на $R^{\cdot} + CO_2$, так и на $RO^{\cdot} + CO$ [9])

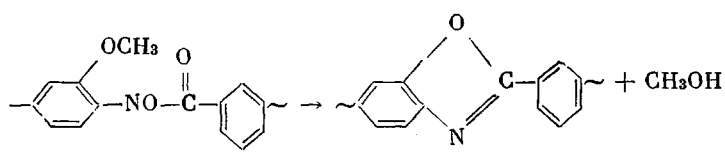


Значительное количество воды, обнаруженное в продуктах термообработки, обусловливает, вероятно, гидролитическое расщепление макромолекулы по связи —NH—CO— [10] с образованием низкомолекулярных осколков полимера и летучих, в основном CO_2 (из карбоксильных групп).

Состав основных летучих продуктов, выделяющихся при термообработке ПМПА в вакууме при 350°

Вещество	Количество от веса исходного полимера, %	*г-моль* вещества/*/осново-моль* полимера
CO_2	5,2	0,5
CO, CH_4	0,5	—
H_2O	3	0,65
CH_3OH	1	0,1

Кроме того, некоторые экспериментальные данные (уменьшение концентрации групп —NH и —OCH_3 по данным ИК-спектроскопии, выделение метилового спирта в процессе термообработки на II стадии) дают основания полагать, что при этом происходит частичная циклизация полимера, обусловливающая значительную термическую его стабильность, с образованием бензоксазольных циклов по схеме



Выводы

1. Изучены процессы, протекающие при двухстадийной термической обработке ароматического полиамида на основе 3,3′-диметокси-4,4′-диаминодифенилметана и хлорангидрида изофталевой кислоты на воздухе при 260—280° (I стадия) и в вакууме при 330—380° (II стадия).

2. Показано, что при термообработке 3,3′-диметоксизамещенного полиамида на воздухе при небольшой степени окисления происходят процессы структурирования полимера с образованием поперечных сшивок, вероятно, по группе —CH_2—.

3. На II стадии наряду с протекающими деструкционными процессами (в основном гидролизом) наблюдаются дальнейшее структурирование полимера, а также частичная циклизация с образованием бензоксазольных циклов.

4. Показано, что термостабильность термообработанного таким образом 3,3′-диметоксизамещенного полиамида превышает термическую и термоокислительную стойкость исходного полиамида.

Научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию 20 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 649334, 1965; Chem. Abstrs, 64, 3657a, 1966.
2. Брит. пат. 1059474, 1967; Chem. Abstrs, 68, 40518к, 1968.
3. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. М. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 272, 1966.
4. И. Е. Кардаш, В. Я. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
5. Сб. Старение и стабилизация полимеров под ред. Н. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1963, стр. 14.
6. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 3, 1528, 1961.
7. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 42, 153.
8. В. И. Веденеев, Д. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд-во АН СССР, 1962.
9. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., А10, 1362, 1968.
10. М. Л. Кербер, Диссертация, 1962.

ON THE PROCESSES OCCURRING IN 3,3′-DIMETHOXY-SUBSTITUTED AROMATIC POLYAMIDE DURING ITS HEAT TREATMENT

V. V. Gur'yanova, I. O. Elin, O. A. Tarakhtunov, A. I. Chechik, V. P. Pshenitsina, L. S. Kashtanova, M. S. Akutin, B. M. Kovarskaya

Summary

A study has been made of the processes occurring during a two-stage heat treatment of aromatic polyamide based on 3,3′-dimethoxy-4,4′-diaminodiphenylmethane and isophthalic acid chloride (PMPA) in air at 260-280° (I stage) and in vacuo at 330-380° (II stage). It is shown that during heat treatment of PMPA in air at a low oxidation degree polymer undergoes cross-linking. In the II stage along with degradation processes, mainly hydrolysis, there occurs further cross-linking of polymer and, possibly, also partial cyclization to form benzoxazole rings. The thermal stability of PMPA thus treated exceeds the thermal and thermal-oxidative stabilities of starting polyamide.