

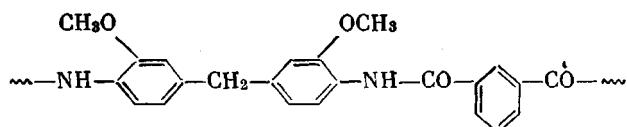
УДК 541.64:536.4

ДЕСТРУКЦИЯ МЕТОКСИЗАМЕЩЕННОГО  
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА

*A. B. Блюменфельд, A. И. Пузеев, B. M. Коварская,  
M. С. Акутин*

Исследовали деструкцию ароматического полиамида на основе 3,3'-диметокси-4,4'-диаминодифенилметана и дихлорангидрида изофтальевой кислоты в среде кислорода ( $180-260^\circ$ ) и в вакууме ( $330-400^\circ$ ). Анализ летучих продуктов, применение метода меченых атомов и вискозиметрические измерения позволили предложить схемы термической и термоокислительной деструкции, в которых заметная роль отводится превращениям с участием метоксигруппы. Обсуждается возможность циклизации полиамида с образованием бензоксазольной структуры.

Орто-алкилизамещенные ароматические полиамиды при нагревании превращаются в термостойкие полимеры предположительно с бензоксазольной структурой [1, 2]. Исследование термообработки ароматического метоксизамещенного полиамида (АМПА) следующего строения:



показало, что в основе процесса лежат деструктивные превращения исходной химической структуры АМПА, приводящие, в частности, к спиванию полимера [3]. Мы полагали, что только направленное исследование деструкции может явиться предпосылкой для оптимизации процесса получения из АМПА термостойкого продукта и установления его химического строения. Исходя из этого соображения, была выполнена данная работа. Следует также отметить, что деструкция замещенных ароматических полиамидов не освещена в литературе.

Экспериментальная часть

АМПА синтезирован по методике, описанной в работах [3, 4]. ДТА и ТГА полимера проводили на приборах ОД-102-Дериватограф (на воздухе) и В-60-Chromodam (в вакууме). За поглощением кислорода следили по падению давления в замкнутом объеме, в котором нагревали образец. Выделение летучих продуктов проводили на установке, в которой газ-носитель циркулировал по замкнутому контуру: реакционный сосуд — холодные ловушки. Летучие продукты идентифицировали масс-спектрометрическим (прибор МИ-1305) и хроматографическим (прибор Цвет-1) методами. Для выяснения происхождения летучих продуктов термоокислительной деструкции использовали метод меченых атомов. Метка — изотоп  $\text{O}^{18}$  (30%) в свободном кислороде. Нелетучие продукты анализировали по ИК-спектрам (Хитачи-225).

При нагревании АМПА частично теряет растворимость. Гель-фракцию выделяли фильтрованием после растворения образца в диметилацетамиде (ДМАА). Вискозиметрические измерения золь-фракций проводили в ДМАА при  $25^\circ$ .

## Результаты и их обсуждение

**Термоокислительная деструкция.** При нагревании АМПА поглощает кислород (рис. 1). До 200° процесс идет с периодом индукции и последующим ускорением (S-образная форма кинетической кривой). С ростом температуры период индукции сокращается, а выше 220° полностью исчезает. О поглощении кислорода полимером свидетельствуют также данные ТГА, согласно которым вес нагретого образца на воздухе увеличивается, тогда как в вакууме этого не происходит (рис. 2).

В среде кислорода АМПА спивается, что приводит к образованию гель- и золь-фракций при растворении окисленного образца в ДМАА. Из

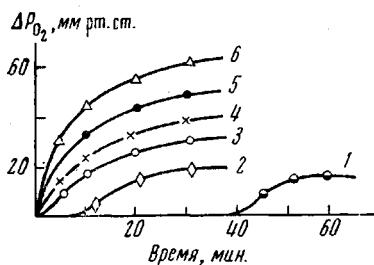


Рис. 1

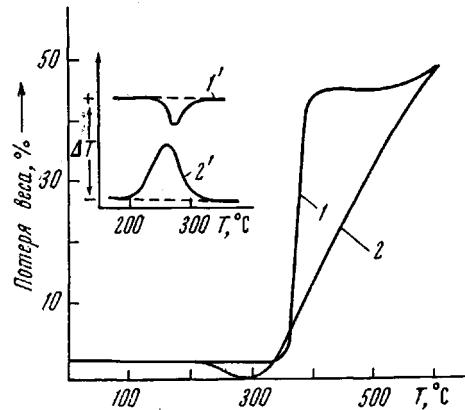


Рис. 2

Рис. 1. Поглощение кислорода при нагревании АМПА при 180 (1); 200 (2); 220 (3); 240 (4); 260 (5) и 280° (6)

Рис. 2. Кривые ТГА (1, 2) и ДТА (1', 2') АМПА в вакууме (1, 1') и на воздухе (2, 2')

рис. 3 видно, что до 200° образование геля протекает медленно (даже с периодом индукции при 180°), однако уже при 220° полимер становится практически полностью нерастворимым за 30 мин. Образование гель-фракции отмечено также при нагревании АМПА в вакууме в том же интервале температур. Однако в этом случае процесс гелеобразования протекает медленнее, чем в среде кислорода (рис. 3).

Превращение АМПА в неплавкое вещество в результате окисления наглядно можно иллюстрировать данными ДТА (рис. 2). На кривой ДТА АМПА в вакууме в интервале 200–300° имеется эндотермический пик с максимумом при 263°, соответствующим плавлению полимера. Кривая ДТА АМПА на воздухе обнаруживает в том же интервале температур экзотермический пик с максимумом при 250°. Кривая тепловыделения симметрична увеличению веса АМПА на кривой ТГА на воздухе. Очевидно, что экзотермический эффект связан с окислением АМПА. Отсутствие эндо-составляющей на кривой ДТА в этом случае свидетельствует о превращении АМПА в неплавкий продукт в результате нагревания в среде кислорода. Наряду со структурированием, термоокислительная деструкция приводит к разрыву макроцепей, о чем можно судить по уменьшению вязкости золь-фракций в процессе нагревания (рис. 4).

Деструкция АМПА в среде кислорода при 180–260° сопровождается выделением формальдегида, метанола, углекислого газа и воды. Последние два вещества образуются при этих же температурах и в вакууме, но заметно в меньшем количестве. Из рис. 5 видно, что впуск кислорода приводит к резкому увеличению выхода воды и углекислого газа и одновременному появлению среди продуктов формальдегида и метанола. Для количественной оценки выхода продукта использовали его полный ионный ток в масс-спектре.

Для выяснения путей образования летучих продуктов использовали метод меченых атомов. Поскольку метка — изотоп  $O^{18}$  — содержалась в свободном кислороде, появление метки в продукте свидетельствовало бы о том, что это вещество — продукт окислительного взаимодействия кислорода с полимером. Отсутствие метки означает, что продукт образуется в чисто термических реакциях, причем последние могут протекать независимо от окисления, либо могут быть им инициированы.

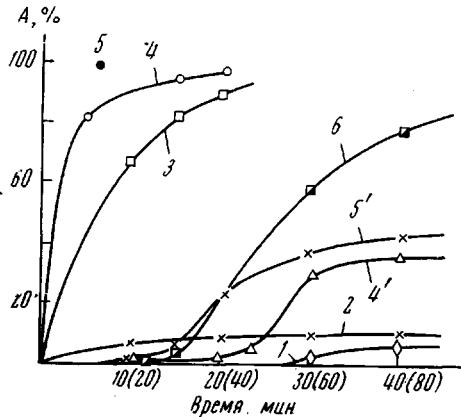


Рис. 3

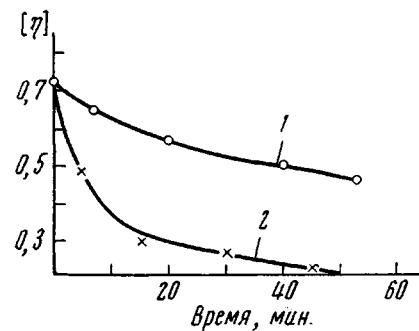


Рис. 4

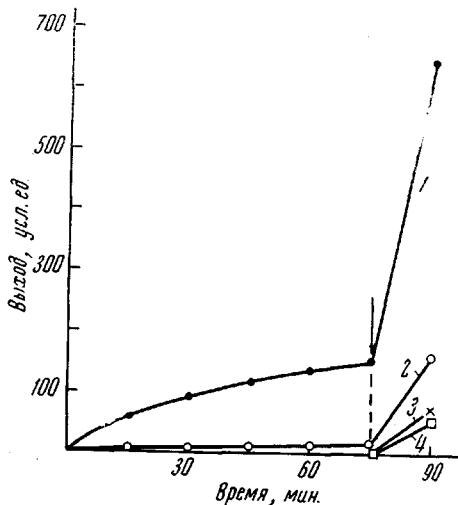


Рис. 5

Анализ показал полное отсутствие метки в метаноле. Вода мечена наполовину, а углекислый газ — на 45 %. Содержание метки в формальдегиде определить не удалось из-за перекрывания в масс-спектре молекулярных ионов  $CH_2O^{18}$  и  $CH_3O^{16}H$ .

Поскольку в молекуле  $CO_2$  содержится два атома кислорода, целесообразно выяснить происхождение каждого. Соответствующий расчет, учитывающий соотношение  $O^{18}O^{18} : O^{18}O^{16} : O^{16}O^{18}$  в свободном кислороде и углекислом газе, позволил определить вклад атмосферного и полимерного (гетероатом в макроцепи) кислорода в образование  $CO_2$ . Если принять выход  $CO_2$  в целом за 100, то выход  $CO^{atm}O^{atm}$  равен 15,  $CO^{atm}O^{pol}$  — 60,  $CO^{pol}O^{pol}$  — 25 (в интервале температур 180—260°).

**Термическая деструкция.** Из данных ТГА следует, что в вакууме АМПА стабилен до 330° (рис. 2). Дальнейший подъем температуры приводит к разложению полимера; при этом, судя по кривой ТГА, обнаружи-

Рис. 3. Накопление гель-фракции ( $A$ ) при нагревании АМПА на воздухе (1—5) и в вакууме ( $4'$ ,  $5'$ ,  $6$ ) при 180° (1); 200° (2); 220° (3); 240° (4,  $4'$ ); 260° (5,  $5'$ ) и 366° (6). Цифры в скобках относятся к кривым  $4'$  и  $5'$

Рис. 4. Изменение характеристической вязкости АМПА при нагревании на воздухе (1) и в вакууме (2) при 180° (1) и 366° (2)

Рис. 5. Выделение воды (1), углекислого газа (2), метанола (3) и формальдегида (4) при нагревании АМПА сначала в вакууме, затем в среде кислорода при 240°. Стрелка — пуск кислорода

ваются две стадии процесса. На первой стадии (до 400°) деструктирует около 50% исходного количества полимера. Оставшаяся часть стабильна до 500°. Выше этой температуры начинается медленное разложение остатка — вторая стадия. Очевидно, что термическому превращению исходной структуры АМПА отвечает первая ступень на кривой ТГА. Исследование термической деструкции проводили при 300—400°. Кинетика разложения (уменьшение веса) АМПА в вакууме подчиняется закону первого порядка и характеризуется энергией активации 48 ккал/моль.

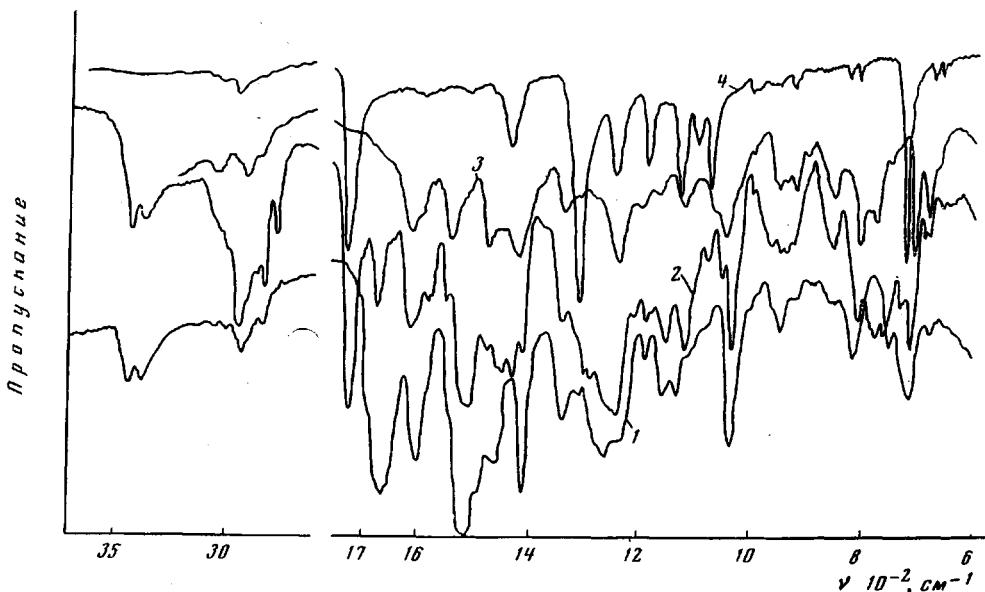
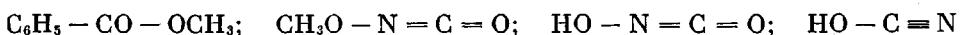


Рис. 6. ИК-спектры АМПА и продуктов его термической деструкции:

1 — исходный (пленка); 2 — коричневые капли (осадочная пленка); 3 — твердый остаток (таблетка с KBr); 4 — светлые кристаллы (осадочная пленка). Масштаб обратных длин волн после разрыва изменен

Деструкция АМПА сопровождается накоплением геля (рис. 3), уменьшением вязкости растворимой фракции (рис. 4), а также выделением разнообразных летучих продуктов. Последние можно условно разделить на две группы. К первой относятся вода, метан, метанол, углекислый газ, формальдегид и этан. Образование этих веществ показано масс-спектрометрическим и хроматографическим методами. Вторую группу составляют вещества, идентификацию которых проводили по масс-спектру суммы продуктов, а также труднолетучие продукты, структуру которых определяли по ИК-спектрам.

В масс-спектре суммы летучих продуктов нами отмечены пики, не относящиеся к масс-спектрам веществ, выделенных в первую группу продуктов. Снятие малолинейчатых масс-спектров при низких значениях ионизирующего напряжения выявило новые молекулярные пики с  $m/e = 136, 73, 59, 43$ . Использование эфузационного метода позволило провести отнесение осколочных пиков к соответствующим молекулярным. Отсюда было сделано заключение о структуре продуктов с молекулярными весами 136, 73, 59 и 43

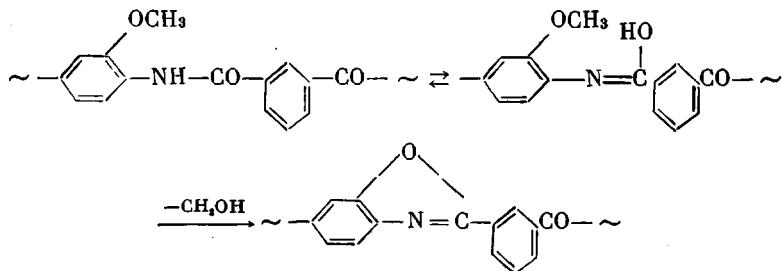


Труднолетучие продукты фракционируются естественным путем, оседая на различных расстояниях от горячей реакционной зоны. В ближней зоне каплями оседает вещество коричневого цвета. Консистенция капель меняется в зависимости от расстояния до горячей зоны. В дальней зоне обнаружены светлые кристаллы. ИК-спектры коричневых капель,

собранных на различном удалении от горячей зоны, идентичны. Сопоставление этих спектров с ИК-спектром исходного полимера (рис. 6) показывает сохранение в продукте основных функциональных групп АМПА: амидных (полосы 1670 «амид I» и 1520  $\text{см}^{-1}$  «амид II», а также 3420 и 3380  $\text{см}^{-1}$  —  $\nu(\text{N}-\text{H})$ ) и метоксильных (полосы 1030  $\text{см}^{-1}$   $\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{O}-\text{O})$ , 1250  $\text{см}^{-1}$   $\nu_{\text{асим}}=(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , а также 2940, 2830  $\text{см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в системе  $\text{Ag}-\text{OCH}_3$ \*. Из этого сопоставления также следует, что в спектре продуктов появляются новые полосы, которые, впрочем, принципиально не меняют характер спектра относительно исходного полимера за одним исключением — интенсивной полосы при частоте 1725  $\text{см}^{-1}$ . Полосы с такой частотой однозначно относят к валентным колебаниям карбонильной группы. В структуре АМПА карбонильные группы находятся при ароматических ядрах. Термические превращения в полимере не могут изменить этого обстоятельства. Между тем известно, что частота поглощения карбонильной группы, сопряженной с ароматическим ядром, почти всегда меньше 1700  $\text{см}^{-1}$ . Исключение составляют сложные эфиры ароматических кислот, где частота поглощения карбонильной группы выше 1720  $\text{см}^{-1}$ . Исходная структура АМПА допускает образование метиловых эфиров. Итак, труднолетучие продукты (коричневые капли) — осколки макромолекулы АМПА с концевыми метоксигруппами.

Судя по ИК-спектру светлых кристаллов (рис. 6), этот продукт — сложный эфир ароматической кислоты (замещенное бензольное кольцо — полосы с частотой 1600, 1440, 720  $\text{см}^{-1}$ ; сложный эфир — полосы с частотами 1725, 1300, 1125  $\text{см}^{-1}$ ). В спектре нет полос, которые могли бы быть отнесены к колебаниям с участием атома азота или колебаниям, частота которых находится под его влиянием (например, амидных полос). Учет структуры исходного полимера привел нас к выводу о том, что светлые кристаллы — диметиловый эфир изофталевой кислоты.

Твердый остаток после деструкции (потеря веса 50 %) представляет собой неплавкое вещество темно-коричневого цвета, обладающее параметризмом (сигнал ЭПР — синглет без сверхтонкой структуры). Принципиальный интерес представляет возможность циклизации *ортого*-метоксизамещенных ароматических полиамидов в бензоксазолы, так как это показано в случае ароматических гидроксиполиамидов [6]



Известно [7], что бензоксазольная структура может быть определена по совокупности полос поглощения с частотами 1630, 1550 и 935  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре. Именно эти полосы отмечали в ИК-спектре термообработанных *ортого*-гидроксизамещенных ароматических полиамидов [6]. В ИК-спектре твердого остатка АМПА нет полосы 1630  $\text{см}^{-1}$ . Хотя при остальных частотах наблюдается поглощение, это вполне может быть приписано исходным структурным элементам АМПА, в ИК-спектре которого также имеется поглощение при частотах 1550 и 935  $\text{см}^{-1}$ .

Еще два обстоятельства свидетельствуют против образования оксазольных циклов при нагревании АМПА (по крайней мере, с таким выходом, какой наблюдается при термообработке гидроксиполиамидов). Во-первых,

\* Отнесение полос сделано согласно [5].

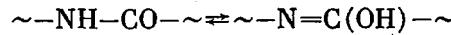
элементный состав твердого остатка АМПА (С 78,8; Н 5,0; И 6,9; О 7,5; зола 1,8%) заметно отличается от того, который следовало бы ожидать в итоге 100%-ной циклизации (С 77,7; Н 3,7; И 8,6; О 10%).

Далее при циклизации АМПА должен выделяться метанол в количестве 16% от веса циклизованного полимера. Из рис. 7 видно, что ход всех кривых подчиняется одному закону. Вес остатка после нагревания равен приблизительно половине начальной навески полимера. Предельный выход метанола составляет немногим больше 1% от веса остатка. Следовательно, если циклизация и имеет место, то вклад ее в образование конечного продукта в лучшем случае (при том условии, что метанол образуется только в реакции циклизации, хотя реальны и другие пути) не превышает 5%. Следует отметить, что в аналогичных условиях гидроксиполиамиды циклизуются почти нацело [8]. Характерным для термической деструкции АМПА является большой выход воды, превышающий в несколько раз выход метилового спирта, углекислого газа и других летучих продуктов, отнесенных нами к первой группе. Кинетика выделения воды (рис. 7) свидетельствует о том, что этот продукт образуется в деструкционных реакциях, а не является примесью в исходном полимере (абсорбционная влага).

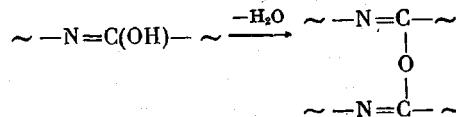
Таковы феноменологические особенности термоокислительной и термической деструкции АМПА. По термостабильности АМПА уступает незамещенным ароматическим аминам типа фенилона, окисление которых отсутствует вплоть до 350° [9], а термический распад начинается выше 400° [10]. Очевидно, что снижение термостабильности в первом случае обусловлено наличием метокси- и метиленовой групп в аминном остатке АМПА.

АМПА окисляется при низких температурах, причем феноменология окисления та же, что и у карбоцепных полимеров. Очевидно, что окисление АМПА описывается известной радикально-цепной схемой, хотя специфика химического строения АМПА определенным образом сказывается в направленности отдельных элементарных реакций. До обсуждения этого вопроса целесообразно рассмотреть термические реакции, протекающие при низких температурах независимо от окисления и приводящие к спиреванию АМПА и выделению углекислого газа и воды.

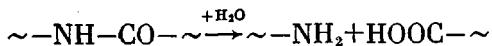
Состав продуктов свидетельствует о том, что эти реакции не затрагивают метоксигруппы, метиленовые группы и ароматические ядра. Источником продуктов может быть только амидная группа. Известно [11], что амидная группа претерпевает таутомерное превращение



Мы полагаем, что конденсация иминольных (енольных) форм лежит в основе всех низкотемпературных термических процессов в АМПА



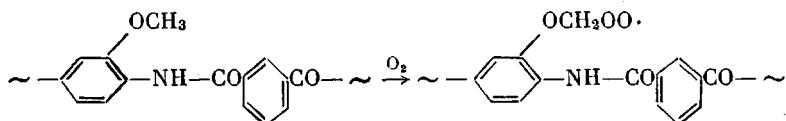
Вода, выделяющаяся при конденсации, расщепляет амидную связь



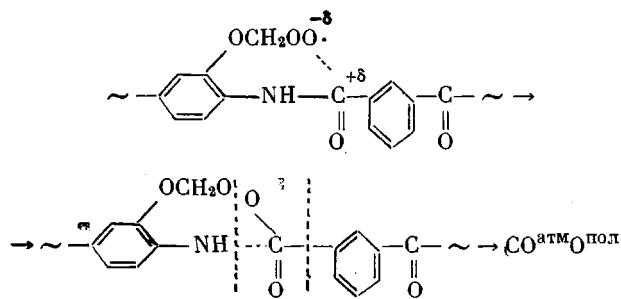
Декарбоксилирование образующихся при гидролизе концевых карбоксильных групп — источник  $\text{CO}_2$ . Очевидно, что эти реакции имеют место и при термоокислении АМПА, а их продукты являются в терминологии метода меченых атомов немечеными. В частности,  $\text{CO}^{\text{пол}}\text{O}^{\text{пол}}$  — вторичный продукт гидролиза. Следует учитывать, что при деструкции АМПА в среде кислорода вода образуется не только конденсационным путем, но и при окислении. В результате гидролиза АМПА меченой водой появляется  $\text{CO}^{\text{пол}}\text{O}^{\text{атм}}$ . Приняв во внимание метку воды, а также выход  $\text{CO}^{\text{пол}}\text{O}^{\text{пол}}$ , можно найти вклад гидролитических процессов в образовании  $\text{CO}^{\text{пол}}\text{O}^{\text{атм}}$ .

Окончательный баланс углекислого газа таков: 50%  $\text{CO}_2$  образуется гидролитическим путем, остальное — путем окисления, причем в последней группе 15% (к общему количеству)  $\text{CO}^{\text{атм}}\text{O}^{\text{атм}}$  и 35%  $\text{CO}^{\text{атм}}\text{O}^{\text{пол}}$ .

Образование  $\text{CO}^{\text{атм}}\text{O}^{\text{пол}}$  при окислении возможно лишь с участием карбонильной группы кислотного остатка в мономерном звене АМПА. Поскольку прямая атака карбонильной группы АМПА молекулой кислорода маловероятна, следует предположить, что окисление карбонильного углерода сопряжено с окислением какой-либо другой группы, скорее всего близлежащей метоксигруппы



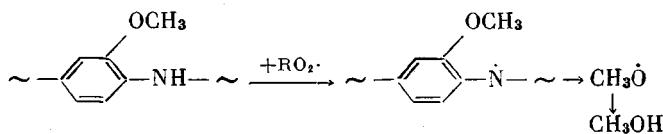
Благоприятный полярный фактор способствует, как мы полагаем, изомеризации перекисного радикала на карбонильную группу с последующим «выбросом»  $\text{CO}_2$



Интересная особенность окисления АМПА связана с образованием метанола. Хотя этот продукт деструкции обнаружен только в присутствии кислорода, он не содержит кислорода из газовой фазы, т. е. метанол — продукт крекинговой реакции, индуцированной окислением.

Нет сомнений в том, что источник спирта — метоксигруппы в АМПА. Близкую аналогию этому явлению мы видим в отщеплении феноксильными радикалами трет.бутильных групп, находящихся в *ортого*-положении [12]. Как было отмечено в указанной выше работе, экранированный фенол вполне стабилен в вакууме, но если ввести его в окисляющуюся систему, где имеет место обмен атомами водорода между ингибитором и перекисными радикалами, наблюдается отщепление *ортого*-заместителей ингибитора. По-видимому, эта реакция специфична для ароматических соединений.

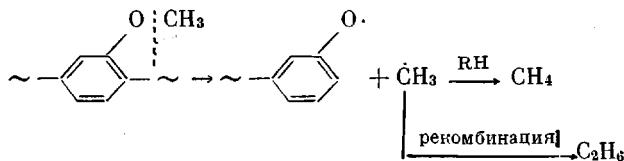
Можно предположить, что в нашем случае отрыв метоксигруппы происходит вследствие атаки перекисным радикалом связи N—H



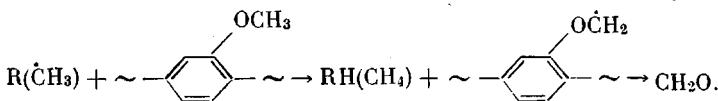
После отрыва метоксигруппы, по-видимому, следует кардинальная перестройка структуры амидного остатка АМПА.

Термическая деструкция АМПА выше 300° — комплекс разнообразных реакций. Можно выделить два направления термических превращений, связанных с особенностями химического строения АМПА. Прежде всего это реакции амидной группы, которые обсуждались выше, а именно амидно-иминольная перегруппировка, конденсация иминольных форм, гидролиз и декарбоксилирование. Эта схема объясняет образование углекислого газа и воды при нагревании АМПА в вакууме.

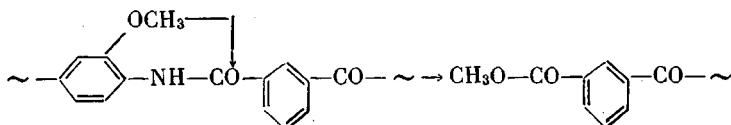
Другая группа реакций протекает с участием метоксигрупп. Отрыв метильной группы приводит к образованию метана. По-видимому, это радикальная реакция, так как обнаружен продукт квадратичной рекомбинации метильных радикалов — этан, т. е.



Образование формальдегида свидетельствует о том, что радикалы атакуют метоксигруппу



При термической деструкции АМПА обнаружены разнообразные метоксидодержащие продукты. Очевидно, имеет место миграция метоксигруппы от бензольного ядра к другим функциональным группам АМПА. В частности, такая миграция ответственна за разрыв макроцепи АМПА и образование олигомерных осколков с концевыми метоксигруппами



В заключение отметим, что закономерности деструкции АМПА в полной мере отражают специфичность строения этого полимера. Наличие алкильного заместителя придает этому полиамиду исключительно высокую реакционную способность в термических и окислительных реакциях по сравнению с незамещенными ароматическими полиамидами.

Приносим благодарность И. О. Елину, А. И. Чечику и А. Я. Чернихову за предоставление АМПА, интерес к работе и консультации, а также А. В. Павлову за руководство вискозиметрическими измерениями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bonnet-Thirion, Фр. пат. 1548309, 1967.
2. E. Wiegand, W. Niemann, Пат. ФРГ 1256894, 1967.
3. В. В. Гурьянова, И. О. Елин, О. А. Тарахтунов, А. И. Чечик, В. П. Шеиницына, Л. Е. Кастанова, М. С. Акутина, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., А14, 1964, 1972.
4. И. О. Елин, Е. Г. Любешкина, А. А. Сорокин, Н. К. Шмагина, Е. А. Прибраженская, П. А. Мошкин, И. П. Ермаков, Н. М. Майзлиш, Авт. свид. 280487, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
5. D. Himmel, *Atlas der Kunststoff-Analyse*, B. I. München, 1968; К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
6. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 272, 1966.
7. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, *Spectrochim. Acta*, 19, 1855, 1963.
8. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А9, 1914, 1967.
9. А. Б. Блюменфельд, Н. Я. Валецкая, Б. М. Коварская, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., Б14, 403, 1972.
10. Е. П. Краснов, Диссертация, 1965.
11. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Ж. общ. химии, 31, 1720, 1961.
12. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., Б11, 2773, 1969.