

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

**О. Я. Федотова, В. И. Горохов, Г. С. Каретников,
В. В. Коршак**

Ранее были синтезированы полиамиды на основе малеинового ангидрида, фумарилхлорида и различных ароматических диаминов [1–3]. В этих работах было проведено исследование условий синтеза и свойств полифумар- и малеинамидов, однако химические превращения этих полимеров в процессе нагревания до высокой температуры оставались малоизученными.

Возможность отверждения ароматических фумарамидов за счет раскрытия двойных связей была обнаружена в [4, 5]; в работе [5] при исследовании реакции первичных алифатических диаминов с фумаровой и малеиновой кислотами утверждалось, что образование геля происходит не в результате взаимодействия связей C=C, а в результате реакции присоединения аминогруппы по месту двойной связи с образованием сначала разветвленного, а затем трехмерного продукта. В качестве доказательства протекания этих реакций авторы работы [5] приводят появление геля и окраски при поликонденсации ФГ соли* уже при 220°. Авторы ссылаются на утверждение [6–8] о том, что двойная связь фумаровой кислоты, благодаря сопряжению с двумя карбонильными группами, способна в сравнительно мягких условиях присоединять аминогруппу, давая окрашенные аминопроизводные янтарной кислоты, а также, что присоединение группы NH₂ по связям C=C происходит еще энергичнее в амидах и имидах фумаровой и малеиновых кислот.

В связи с этим мы сочли необходимым более подробно исследовать превращения, происходящие в процессе нагревания полиамидов, полученных на основе фумаровой кислоты и ароматических первичных и вторичных диаминов.

Объектами исследования были полиамиды, синтезированные на границе раздела фаз из дихлорангидрида фумаровой кислоты и ароматических двухъядерных диаминов: полидифенилметанфумарамид (I) и полидифенилметан-N,N'-диметилфумарамид (II). Для сравнения были исследованы также полиамиды III и IV, полученные из дихлорангидрида терефталевой кислоты и тех же диаминов (табл. 1).

С целью изучения химизма превращений полиамидов, происходящего при нагревании их в вакууме, мы использовали метод ИК-спектроскопии.

На представленных на рис. 1 спектрах отчетливо видна полоса поглощения, характерная для двойной связи *транс*-формы замещения (-980 см^{-1}). Кроме того, для полиамидов, полученных из первичного диамина, наблюдаются полосы поглощения в области 1530, 1335 и 1650 см^{-1} , характерные для незамещенных амидов. Для полиамидов из вторичного диамина наблюдается только полоса 1640 см^{-1} , что характерно для замещенного амида.

В последнем случае также имеется полоса поглощения в области 1380 см^{-1} , характерная для метильной группы. На всех спектрах четко различаются полосы поглощения, характерные для фенильного ядра

* ФГ-соль — соль фумаровой кислоты и 1,6-гексаметилендиамина.

Таблица 1
Исследованные полиамиды

Обозна- чение	Полиамиды	$\eta_{\text{пр}}^{\text{B}}$ H_2SO_4 , 20°	$T_{\text{пл.}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разл.}}$, $^{\circ}\text{C}$	Растворители
I	Полидифенил- метанфумар- амид	0,18	Разлагается не пла- вясь	230	Конц. H_2SO_4
II	Полидифенил- метан-N,N'- диметилфу- марамид	0,48	160—170	280	Хлороформ, ДМФА, ДМАА, ДМСО *
III	Полидифенил- метантере- фталамид	0,48	Разлагается не пла- вясь	280	Конц. H_2SO_4
IV	Полидифенил- метан-N,N'- диметилтере- фталамид	0,60	265—264	340	Хлороформ, ДМФА, ДМАА, ДМСО

* ДМФА — диметилформамид, ДМАА — диметилацетамид, ДМСО — диметилсульфоксид.

(1600 и 1510 cm^{-1}). Нами были рассчитаны оптические плотности D полос поглощения, характерных для амидных связей, имидных циклов, а также двойной связи, относительно оптической плотности полосы поглощения ароматического ядра (1510 cm^{-1}) (рис. 2).

В связи с тем, что оптическая плотность является функцией концентрации в исследуемом соединении, можно рассматривать изменение оптической плотности, как изменение концентрации.

На рис. 2 видно, что концентрация амидных групп у полиамидов I и II сначала незначительно растет с повышением температуры, а затем падает, причем для полиамида I максимум концентрации амидных групп наблюдается при 220° , а для полиамида II — при 300° .

Возрастание концентрации амидных групп можно связать с взаимодействием концевых аминных и кислотных групп, что подтверждается также изменением вязкости полиамидов, прогретых в тех же условиях (табл. 2).

Таблица 2

Изменение $\eta_{\text{пр}}$ в процессе нагревания полиамидов

Поли- амид	$\eta_{\text{пр}} (\text{dl/g})$ в процессе нагревания со скоростью 2 град/мин при температурах, $^{\circ}\text{C}$							
	исход- ная	130	150	200	250	300	350	400
I	0,18	0,26	0,30	0,35	н. р.*	н. р.	н. р.	н. р.
II	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,34	0,30	0,16

* н. р — нерастворим.

Уменьшение концентрации амидных групп происходит в результате разрушения полиамидов: в случае незамещенного полиамида I наблюдается структурирование, а в случае замещенного полиамида II — резкое падение молекулярного веса.

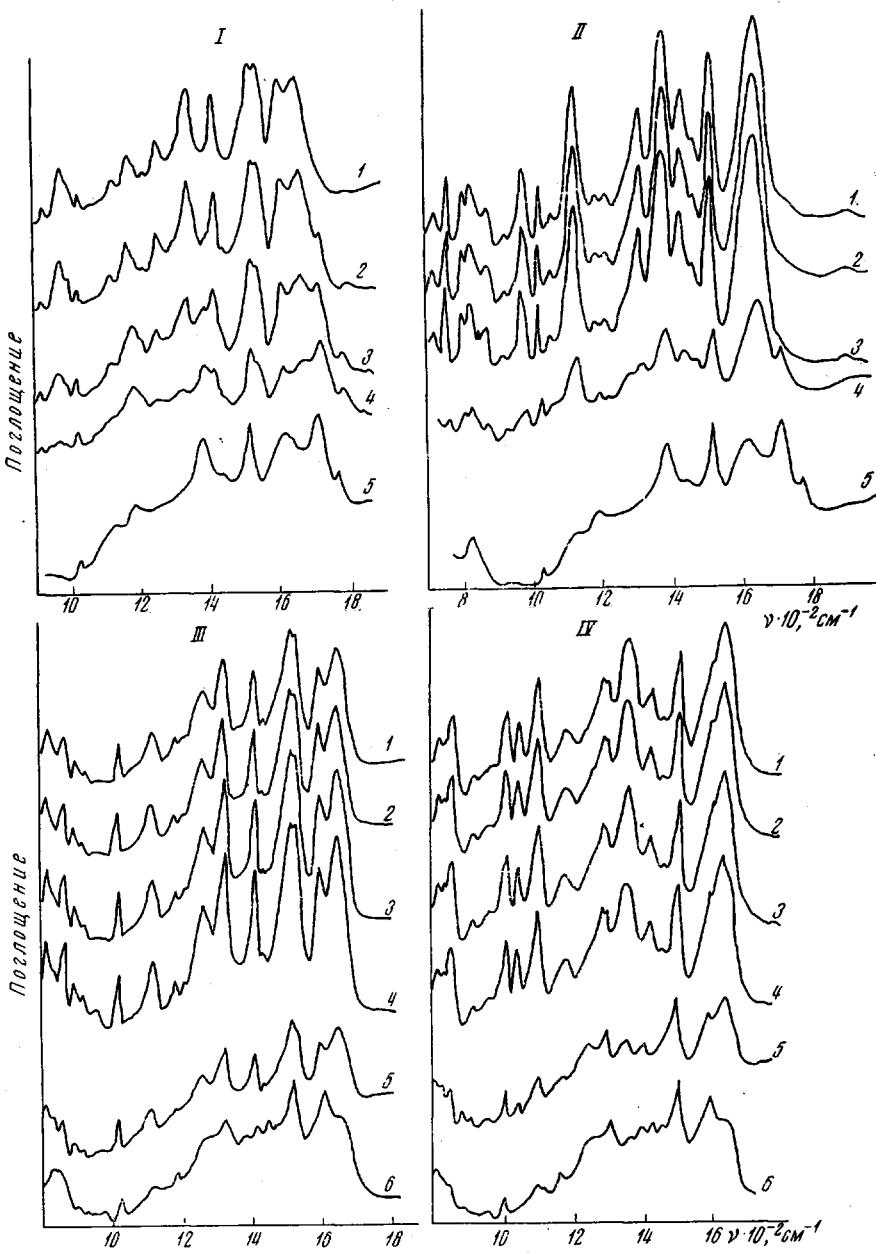


Рис. 1. ИК-спектры полиамидов I—IV исходных (1) и прогретых в вакууме со скоростью 2 град/мин до 250 (2), 300 (3), 350 (4), 450 (5) и 500° (6)

Известно, что на ранних стадиях разрушение насыщенных полипамидов [9] происходит преимущественно по гидролитическому механизму, причем вода может образоваться за счет межмолекулярного взаимодействия амидных связей, взаимноориентированных относительно друг друга водородными связями.

Структурирование полипамида I можно также объяснить и раскрытием двойной связи, что подтверждается уменьшением ее концентрации (рис. 2). Однако уменьшение концентрации двойных связей возможно также и за счет взаимодействия концевых аминогрупп с двойной связью [5], что приведет к возрастанию молекулярного веса полимера.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термораспада полиамидов
 $\times 10^3$ (г-моль/осново-моль)

Продукты	Полиамид I					Полиамид II			
	Температура, °C								
	250— 300	300— 350	350— 400	400— 450	450— 500	300— 350	350— 400	400— 450	450— 500
H ₂	0,02	0,02	10	1,7	6,4	0,93	1,4	9	10
CO	—	—	—	—	2,1	1,4	9	11	280
CH ₄	—	—	0,68	5,9	15	0,32	14	80	220
C ₂ H ₆	—	—	—	0,51	0,75	—	0,68	1,3	1
C ₂ H ₄	—	—	—	—	—	14	56	110	—
CO ₂	41	65	91	71	43	84	145	90	41

Продукты	Полиамид III				Полиамид IV			
	Температура, °C							
	300— 350	350— 400	400— 450	450— 500	300— 350	350— 400	400— 450	450— 500
H ₂	—	0,075	1	22	0,11	3,6	6	30
CO	—	—	—	—	—	—	40	200
CH ₄	—	0,82	2,1	6,6	—	0,22	40	150
C ₂ H ₆	—	—	—	—	—	—	4	5,1
CO ₂	—	—	—	—	—	—	14	50
C ₂ H ₄	5,6	8	102	100	2,4	17	120	80

У полиамида II межмолекулярное взаимодействие затруднено наличием метильных групп в боковой цепи, что препятствует образованию межмолекулярных связей в процессе нагревания и приводит к падению вязкости. Уменьшение концентрации амидных групп у полиамидов I и II, связанное с их гидролитическим разрушением, доказывает также анализ газообразных продуктов термораспада, представленный в табл. 3.

Основным газообразным продуктом деструкции полиамидов I и II вплоть до полного распада является CO₂, образующийся в результате разложения карбоксильных групп, возникших при омылении амидной связи [10].

Интересно отметить, что заметное разрушение политетрафталамидов начинается при температурах на 50° выше, чем соответствующих им полифумарамидов (рис. 1, табл. 3). Это обусловлено повышенной устойчивостью к гидролитическому распаду амидной связи, связанной с ароматическими ядрами, а также более высоким пределом температур декарбоксирования ароматических кислот.

У полиамидов I и II при 250 и 370° появляются полосы поглощения в области 1380, 1780 в дублете с 1720 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связей C—N и CO в имидном цикле (рис. 2). В работе [11] было показано появление имидных циклов в процессе нагревания полиамида, синтезированного из янтарной кислоты и гексаметилендиамина. Нами обнаружено, что с повышением температуры концентрация имидных циклов резко возрастает (у полиамида I — в пределах до 375°, а полиамида II — до 400°), а затем падает вплоть до 500°. Появление полос поглощения, характерных для имидных циклов, у политетрафталамидов не наблюдается даже при прогревании их вплоть до 500° (рис. 1).

Результаты ИК-спектроскопии, а также анализ газообразных твердых и жидких продуктов термораспада полифумарамидов позволяют представить механизм их распада в зависимости от температуры прогревания.

При нагревании полиамида I до 220° начинается процесс структуриро-

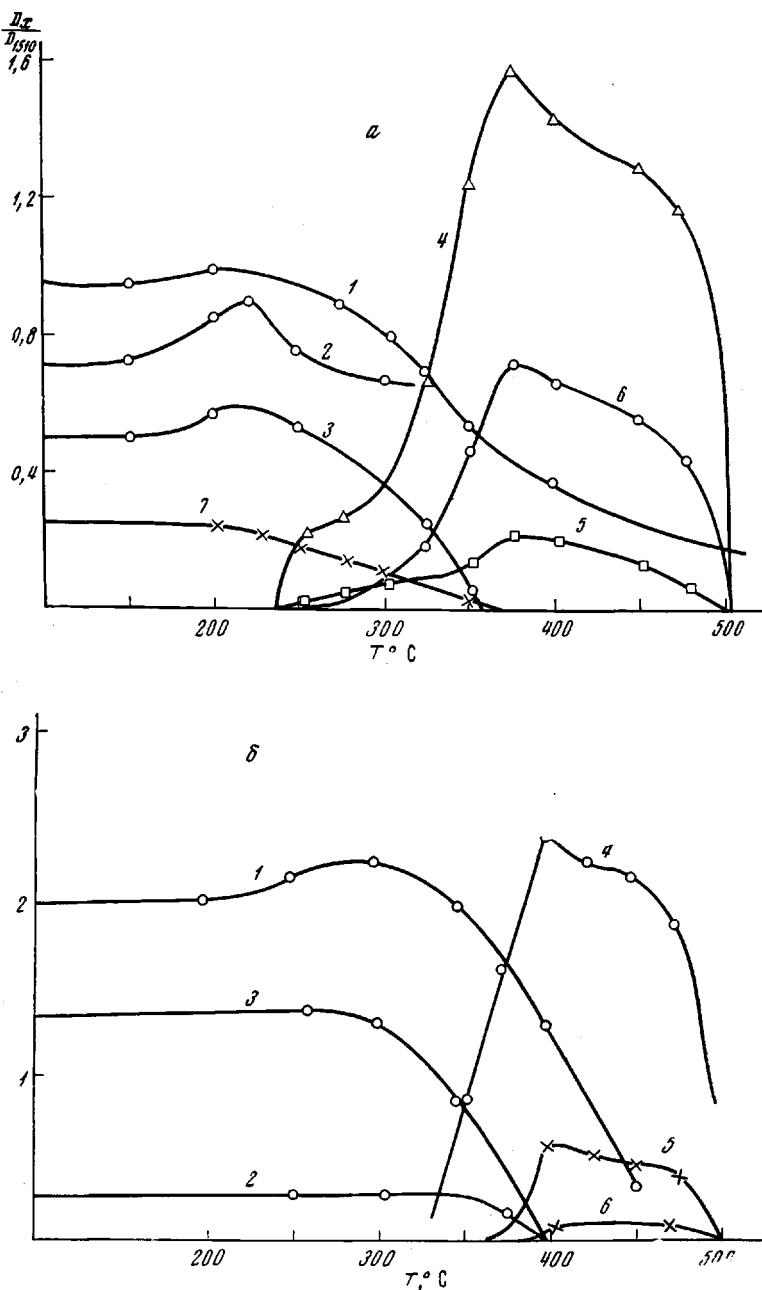


Рис. 2. Изменение относительной оптической плотности в зависимости от температуры прогревания для полиамидов I (а) и II (б):

а: 1 — 1530; 2 — 1650; 3 — 1340; 4 — 1720; 5 — 1780; 6 — 1380; 7 — 980 cm^{-1} ;
б: 1 — 1640; 2 — 980; 3 — 1380; 4 — 1720; 5 — 720; 6 — 1780 cm^{-1}

вания его с выделением воды и гидролиз амидных групп, уменьшение концентрации которых подтверждается изменением оптической плотности полос поглощения 1530, 1650 и 1340 cm^{-1} . Часть образовавшихся при гидролизе карбоксильных групп разлагается с выделением CO_2 (табл. 3).

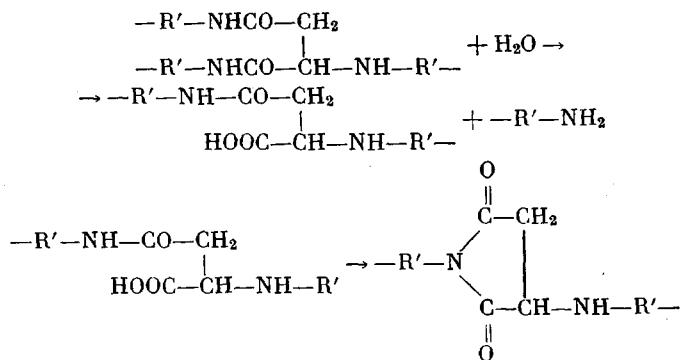
При этом на холодной стенке сосуда оседает незначительное количество 4,4'-диаминодифенилметана; максимальное количество его выделяется при 240° . В интервале $240\text{--}250^\circ$ количество выделяющегося диамина падает до нуля.

Уменьшение концентрации двойных связей, а также прекращение выделения диамина при нагревании полиамида I выше 240° указывает на возможность взаимодействия амина с двойной связью.

Этот вывод подтверждается также исследованием изменений элементного состава полиамида I в процессе прогревания его в вакууме.

Так, при 250° количество азота по отношению к кислороду несколько падает, что связано с удалением диамина, а затем при более высоких температурах возрастает за счет выделения CO₂ и прекращения выделения диамина.

При 250° начинается циклизация с образованием имидных циклов (появление полос поглощения 1380, 1780, 1720 см⁻¹, 720 см⁻¹).



Приведенные реакции возможны только при указанной последовательности в связи с тем, что при *транс*-конфигурации полифумарамида невозможно образование имидных циклов. Возможность циклизации возникает только после образования производных янтарной кислоты.

Интересно при этом отметить, что в продуктах термораспада полиамида I заметное выделение воды (до 3 вес.%) наблюдалось лишь при температуре выше 250°. Это также подтверждает характер кривых газовыделения полиамида I (рис. 3, a), где отчетливо видны спады, наличие которых обусловлено конденсацией выделившейся при циклизации воды на холодных стенах реакционного сосуда. Часть выделившейся при имидизации воды способствует гидролитическому распаду полиамида и дальнейшему образованию имидных циклов, чем и вызвана высокая скорость их образования (рис. 2). При 375° достигается максимальная концентрация имидных циклов: повышение температуры вызывает их распад, резко ускоряющийся по мере приближения к 500°. До 450° разрушение имидного цикла происходит, видимо, за счет гидролиза его водой, образовавшейся при внутримолекулярных реакциях остатков амидных групп.

Появление значительного количества CO в газообразных продуктах реакции при температурах, близких к 500° (табл. 3), указывает на разрушение имидного цикла за счет декарбонилирования [11].

Разрушение полиамида II протекает по иному механизму в связи с наличием метильного заместителя при атоме азота. Молекулярный вес полиамида II при нагревании до 300° постепенно возрастает, что хорошо иллюстрируется увеличением приведенной вязкости (табл. 2), а также возрастанием концентрации амидных групп (рис. 2). После нагревания выше 300° концентрация амидных групп резко падает в связи с уменьшением молекулярного веса, а также выделением CO₂. При 300° начинается также отрыв метильной группы, на что указывает не только уменьшение интенсивности полосы поглощения 1380 см⁻¹, характерной для метильной группы, но также и выделение метана (табл. 3).

Важно отметить, что наличие метильной группы при атоме азота затрудняет гидролитическое разрушение полиамида, о чем можно судить по незначительному выделению CO₂. Наряду с этим наблюдается сдвиг

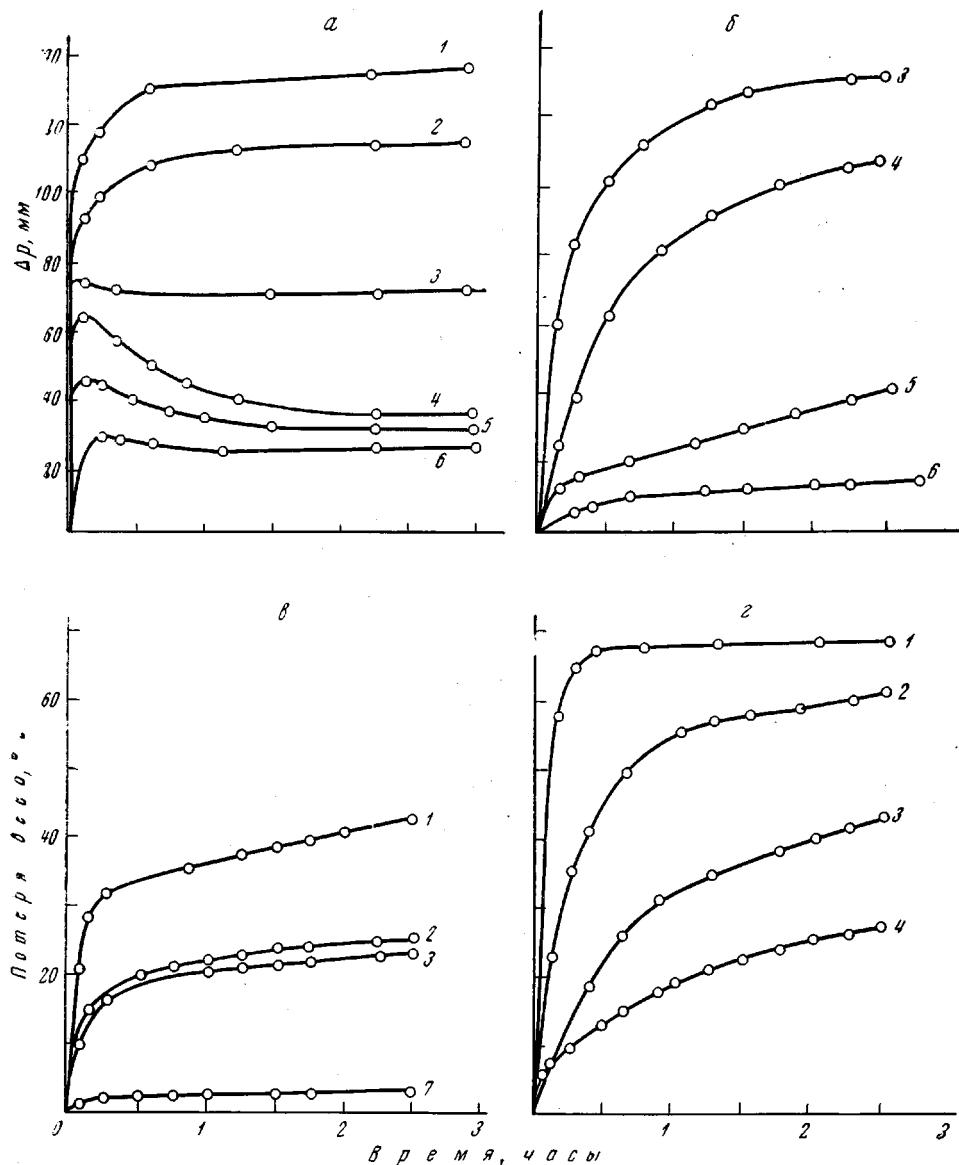
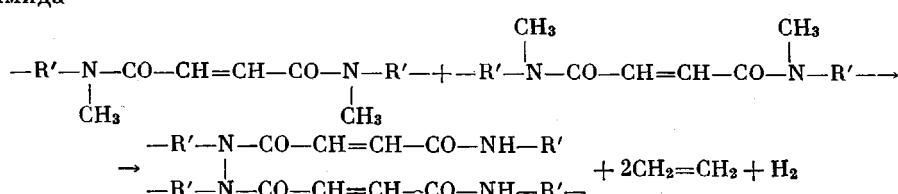


Рис. 3. Кинетические кривые газовыделения (а, б) и потери веса (с, д), полученные при прогревании в вакууме до 340 (1), 320 (2), 300 (3), 280 (4), 260 (5), 240 (6) и 200° (7) полиамидов I (а, с) и II (б, д)

начальной температуры распада полиамида II на 80° по сравнению с полиамидом I и отсутствие взаимодействия двойных связей вплоть до 350°.

При 350° наряду с отрывом метильной группы от атома азота происходит отрыв метильной группы с образованием этилена и незамещенного амида



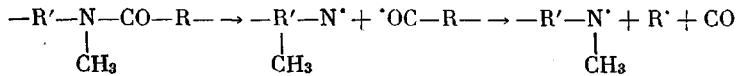
На такой механизме распада замещенного полиамида указывает появление значительного количества этилена в интервале температур 350–400° и почти полное совпадение ИК-спектров полиамидов II и I в интервале температур 400–450°.

В результате гидролитического распада образовавшегося незамещенного амида появляются свободные аминные и карбоксильные группы, а затем при 350° и имидные циклы, что возможно лишь при наличии первичного амина. Дальнейшие реакции с образованием имидных циклов, видимо, не отличаются от реакций, приведенных для полиамида I. Как видно из рис. 2, появление полосы поглощения 1720 см⁻¹ наблюдается при 300°, а полосы поглощения 1780 и 720 см⁻¹ – только при 350°. Известно, что полоса поглощения 1720 см⁻¹ является необходимым, но недостаточным признаком появления имидного цикла, так как она характеризует также наличие карбоксильных групп. Значительная скорость выделения CO₂ при распаде полиамида II (табл. 3), а также резкое возрастание интенсивности полосы поглощения 1720 см⁻¹ в интервале температур 300–400° указывают на значительную концентрацию карбоксильных групп в этих условиях. Образование имидных циклов в полиамиде II подтверждает появление комплекса полос поглощения 720, 1780 и 1720 см⁻¹, что наблюдается при температурах выше 350°, т. е. когда происходит значительное разрушение полимера (рис. 3, б, г). Интересно также отметить, что энергии активации, рассчитанные на основании кинетических кривых газовыделения и потери в весе, в обоих случаях равны 49 ккал/моль. Этот факт, а также резкое падение молекулярного веса полиамида II в интервале 300–400° (табл. 2) указывает на более слабое межмолекулярное взаимодействие, чем у полиамида I.

Концентрация двойной связи в полиамиде II не изменяется вплоть до 350° (рис. 2). После нагревания выше 350° концентрация двойной связи убывает с возрастающей скоростью при повышении температуры. Это, в свою очередь, также служит подтверждением предположения, что исчезновение двойной связи связано с взаимодействием ее с аминной группой, так как аминная группа появляется только при температурах выше 350°.

При сравнении состава газообразных продуктов термораспада полифумаримидов и политетрафталамидов очевидно, что значительное выделение CO₂ у первых наблюдается при температурах на 50° выше, чем у вторых. Кроме того значительная скорость выделения CH₄, связанная с отрывом метильной группы от атома азота, наблюдается у полиамида II в интервале 350–400°, а у полиамида IV – при 400–450° (табл. 3, рис. 1). Все это приводит к выводу, что политетрафталамиды обладают повышенной устойчивостью к гидролитическому и радикальному распаду за счет своего строения и большей жесткости макроцепи.

Интересно также отметить появление CO в газообразных продуктах замещенных полиамидов при высоких температурах, что нельзя, особенно в случае полиамида IV, приписать разрушению имидного цикла. Появление CO обусловлено преимущественно радикальным распадом замещенных полиамидов, протекающему по следующей схеме:



Наличие метильного заместителя при атоме азота затрудняет протекание гидролитического распада амидной связи.

У всех полиамидов при повышении температуры возрастает выделение водорода, что обусловлено карбонизацией и конденсацией ароматических ядер особенно при высоких температурах; это подтверждает также и значительная концентрация парамагнитных частиц у полиамидов I и III при 500°, достигающая 10¹⁹ спин/г.

Экспериментальная часть

Полиамиды были получены поликонденсацией ароматических диаминов с дихлорангидридами кислот на границе раздела фаз. Концентрация реагирующих веществ в случае первичного диамина была 0,05 моль/л; в случае вторичного диамина — 0,2 моль/л.

Полученные полиамиды промывали горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции и до отсутствия реакции на ион Cl-. Затем полиамиды отмывали от непрореагированных мономеров экстракцией растворителями или переосаждением из растворов и высушивали в вакууме при 80° до постоянного веса. Характеристики исследованных полиамидов представлены в табл. 1.

Изучение изменений, происходящих в полиамидах методом ИК-спектроскопии, проводили с помощью спектрометра UR-10. Образцы для анализа готовили в виде таблеток с КBr с 1—2%-ным содержанием анализируемого вещества. Вязкость растворов полиамидов определяли при помощи вискозиметра Оствальда — Пинкевича при 30° и концентрации полиамида в серной кислоте 0,5%. Время истечения растворителя составляло ~ 100 сек. Газообразные продукты термораспада исследовали на хроматографе XL-6; длина колонки, заполненной силикагелем, 2 м. Диамин, выделяющийся из полиамида I, был идентифицирован методами тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии и по температуре плавления.

Кинетику потери веса изучали на установке типа весов Мак-Бена, снабженной кварцевой пружиной.

Выводы

1. Показано, что при нагревании полифумарамидов наблюдается появление имидных циклов, причем в случае замещенного при азоте полифумарамида это происходит при температуре на 100° выше, чем у незамещенного.

2. Исследованы низкомолекулярные продукты термораспада полифумариламидов, а также изменения молекулярного веса и элементного состава. Предложены механизмы распада замещенного и незамещенного полифумарамидов в зависимости от температуры нагрева.

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

Поступила в редакцию
7 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, С. П. Брысина, Высокомолек. соед., 2, 875, 1960.
2. Г. С. Колесников, А. С. Малошицкий, Высокомолек. соед., 2, 1119, 1960.
3. О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, И. П. Лосев, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 196; Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
4. А. В. Токарев, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 6, 850, 1964.
5. L. H. Flett, W. H. Gardner, Maleic anhydride derivatives, N. Y., 1952.
6. M. Frankel, J. Ziwschitz, J. Amiel, J. Amer. Chem. Soc., 75, 330, 1959.
7. J. Kovacic, R. W. Hein, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1187, 1959.
8. О. Я. Федотова, Е. И. Чубисова, Г. С. Колесников, В. И. Горюхов, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A12, 26, 1970.
9. И. В. Кемербик, К. Кросс, В. Гроль, Химия и технол. полимеров, 1961, № 4, 53.
10. В. Б. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 4, 1761, 1962.
11. S. D. Bruck, Polymer, 5, 435, 1964; 6, 49; 319, 1965.

STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATION OF UNSATURATED POLYAMIDES UNDER THE ACTION OF HIGH TEMPERATURES

O. Ya. Fedotova, V. I. Gorokhov, G. S. Karetnikov,
V. V. Korshak

Summary

The changes occurring in polyfumaramides, substituted at the nitrogen atom, or unsubstituted, obtained from binuclear aromatic diamines have been studied by IR-spectroscopy. It is shown that upon heating imide rings appear in polyfumaramides. On the basis of an investigation of the low-molecular decomposition products and also of the change in molecular weight and elementary composition, a mechanism of thermal decomposition of polyfumaramides depending on the heating temperature is suggested. The thermal stability of polyfumaramides is compared with that of polyterephthalamides. The thermal decomposition of polyterephthalamides starts at the temperatures by 50% higher than that of polyfumaramides.