

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИИМИДОВ**

***B. K. Беляков, A. A. Кособуцкая, I. B. Белякова,
M. B. Козлова, L. B. Соколов***

В работах [1, 2] было показано, что при деструкции ароматических полиамидов (ПА) с гетерогруппами в цепи их устойчивость к термоокислительным воздействиям определяется не столько скоростью первичных актов распада, сколько интенсивностью протекания вторичных процессов. Этот вывод, по-видимому, в равной мере можно отнести и к полициромеллитимидам (ППИ). Исходя из этого, следует считать, что несмотря на обилие информации по деструкции ароматических ПА и ППИ [3], существующие в литературе данные не могут служить основой для выбора полимерных материалов применительно к реальным условиям эксплуатации, так как большинство этих данных является результатом исследований в вакууме или инертной атмосфере. Поэтому мы сочли целесообразным исследовать кинетику термоокислительной деструкции ряда ПА и ППИ в широком интервале температур.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили: изомерные ароматические ПА, ряд ПА с гетерогруппами в цепи и аналогичный ряд ППИ (табл. 1).

Синтез полимеров проводили по методикам, описанным в [4, 5]. Окислительную поликонденсацию аминогрупп в ароматических ПА осуществляли по методу, предложенному в [6]. После окисления полимеры тщательно отмывали от пиридина и CuCl, затем переосаждали из серной кислоты и снова промывали. Кинетику термоокислительной деструкции изучали по потере в весе в изотермических условиях и по выходу газообразных продуктов деструкции (CO , CO_2 , SO_2). В первом случае использовали весы Мак-Бена, во втором — хроматограф ЛХ-8М. Предварительные исследования показали, что кинетические данные образования окислов углерода лучше всего коррелируют с изменением молекулярного веса полимеров и их физико-механических свойств в процессе термоокислительной деструкции. Поэтому все выводы об относительной устойчивости полимеров основаны на результатах, полученных хроматографическим методом. Однако для полноты картины и возможности подведения баланса по продуктам приводятся результаты и термогравиметрических измерений.

Энергии активации процесса рассчитывали из максимальных скоростей реакции.

Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) измеряли с помощью ЭПР-спектрометра РЭ-1301. В экспериментах, поставленных для выяснения соответствия кинетических закономерностей процессов газовыделения, поглощения кислорода и накопления ПМЦ, разложение полимера проводили непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Одновременно с записью ЭПР-спектров регистрировали выход окислов углерода и поглощение кислорода газохроматографическим методом. Для проведения этих опытов ЭПР-спектрометр был оборудован специальной термостатирующей системой, позволяющей поддерживать в резонаторе температуру до 400° .

Результаты и их обсуждение

В ароматических ПА при термических воздействиях интенсивно протекают гидролитические процессы распада амидной связи. При относительно низких температурах ($\sim 350^\circ$) эти процессы вносят основной вклад в их

деструкцию. При $\sim 280^\circ$ имеет место конденсация концевых групп, сопровождающаяся нарастанием молекулярного веса полимера. Учитывая это, можно полагать, что распад амидной связи в области температур реальных термических воздействий, связанных с переработкой и эксплуатацией, носит равновесный характер



Однако протекание ряда вторичных реакций, основными из которых являются дезаминирование и декарбоксилирование концевых групп и взаимодействие концевых групп с амидной связью, может привести к нарушению равновесия.

Таблица 1

Исследованные полимеры

Поли- мер, №	Название полимера	Обозначение	η_{lg}^*
1	Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	П-Т	3,38
2	Поли- <i>n</i> -фениленизофталаамид	П-И	1,35
3	Поли- <i>m</i> -фенилентерефталамид	М-Т	1,10
4	Поли- <i>m</i> -фениленизофталаамид	М-И	1,14
5	Поли-4,4'-дифениленизофталаамид	А-Б	0,44
6	Поли-4,4'-дифенилсульфидизофталаамид	А-С	1,05
7	Поли-4,4'-дифенилоксидизофталаамид	А-О	0,80
8	Поли-4,4'-бензофенонизофталаамид	А-СО	1,29
9	Поли-4,4'-дифенилметанизофталаамид	А-CH ₂	0,50
10	Поли-4,4'-дифенилсульфонизофталаамид	А-SO ₂	1,65
11**	Поли-4,4'-дифениленпиромеллитимид	И-В	0,81
12	Поли-4,4'-дифенилсульфидпиромеллитимид	И-С	0,34
13	Поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимид	И-О	1,16
14	Поли-4,4'-бензофенонпиромеллитимид	И-СО	0,26
15	Поли-4,4'-дифенилсульфонпиромеллитимид	И-SO ₂	0,24
16	Поли-4,4'-дифенилметапиромеллитимид	И-CH ₂	1,24
17	Поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамид	4,4'-SO ₂ -Т	4,97
18	Поли-3,3'-дифенилсульфонизофталаамид	3,3'-SO ₂ -И	3,13
19	Поли-3,3'-дифенилсульфонтерефталамид	3,3'-SO ₂ -Т	2,99

* η_{lg} — логарифмическая вязкость полимеров. Для ПА измерена в концентрированной серной кислоте, для полиимидов измерена на стадии полиамиокислот в диметилацетамиде.

** Условия циклизации в вакууме: полимер 11—230—360°, 4 часа, полимеры 12—16—230—330°, 4 часа.

Следовательно, влияние химического строения ароматических ПА на их термическую устойчивость в рассматриваемом температурном интервале обусловлено, с одной стороны, влиянием R и R₁ на гидролитическую стойкость амидной связи, а с другой стороны, их влиянием на процессы декарбоксилирования и дезаминирования.

В атмосфере кислорода скорость термического разложения ароматических ПА может резко увеличиться вследствие сильного нарушения равновесия за счет интенсивного окисления аминогрупп по одному из известных механизмов, например с образованием азогрупп; увеличения скорости гидролиза за счет воды, образующейся при окислении аминогрупп; инициирования радикальных цепных процессов и катализа окислительных процессов парамагнитными продуктами, образующимися при окислении аминогрупп.

Конечно, можно было предполагать и возможность ингибирования термоокислительных процессов парамагнитными продуктами, образующимися в результате окисления аминогрупп, однако результаты предыдущих исследований их влияния на деструкционные процессы в полиуретанах [7] и

полимочевинах [8] позволили отклонить это предположение. К тому же исследование поли-*m*-фениленизофталамида с азогруппами в цепи, полученного окислительной поликонденсацией [6], показало, что скорость его окисления во много раз превосходит скорость окисления обычного М-И (рис. 1). Более того, снижение температуры опыта с 340 до 300° практически не сказывается на скорости процесса, т. е. он протекает почти с нулевой энергией активации. При более низких температурах процесс мало-воспроизведим: в некоторых опытах полимер загорается при напуске кислорода в систему при 150°, в других же — не загорается при подъеме температуры вплоть до 300°.

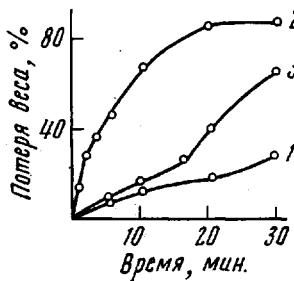


Рис. 1

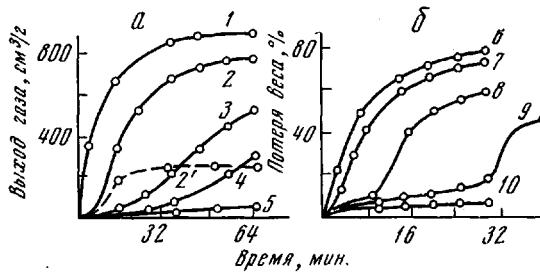


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика термоокислительной деструкции исходного (1), окисленного (2) и смеси исходного с 2% окисленного полимера 4 (3)

Рис. 2. Кинетика накопления окислов углерода (а) и потери веса (б) полимера 3 в атмосфере кислорода при 442 (1); 428 (2, 2'); 410 (3, 9); 400 (4); 370 (5); 440 (6); 430 (7); 420 (8) и 362° (10); 2' — накопление CO

Интересно отметить, что окисление полимера резко ускоряется при введении в него небольшого количества окисленного поли-*n*-фениленизофталамида (рис. 1).

Таким образом, полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение о катализе термоокислительных процессов в ароматических ПА продуктами, образующимися в результате окисления аминогрупп.

Учитывая, что при термическом разложении ароматических ПА протекают и гомолитические процессы распада макромолекул, можно было предположить, что образующиеся свободные радикалы в атмосфере кислорода смогут участвовать в реакциях цепного окисления. При этом, конечно, не исключена возможность зарождения цепей по би- или тримолекулярному механизму [9], т. е. при непосредственном взаимодействии молекул кислорода с полимером. В обоих случаях кинетические кривые термоокислительной деструкции ароматических ПА должны иметь S-образный вид, характерный для автокатализических процессов, что и подтверждают результаты, представленные на рис. 2.

При 440° индукционный период вырождается, так как он становится соизмеримым со временем установления температуры в системе и временем отсчета. Аналогичное вырождение имеет место при снижении давления кислорода (рис. 3) из-за того, что период индукции становится больше времени наблюдения. Видимо, это обстоятельство и привело авторов [10] к ошибочному выводу об отсутствии автокатализа при термическом разложении ароматических ПА в атмосфере кислорода и к отрицанию возможности развития в них цепных радикальных процессов.

Конечно, S-образность кинетических кривых сама по себе еще не доказывает протекание цепных радикальных процессов распада, так как она может быть обусловлена такими причинами как саморазогрев системы вследствие экзотермических эффектов (тепловое воспламенение); образование в процессе деструкции продуктов, катализирующих распад и развитие цепных радикальных процессов.

Измерения показали, что экзотермические эффекты вызывают повышение температуры образца всего на несколько градусов, а так как максимальная скорость деструкции во многих полимерах в десятки раз превышает скорость деструкции в индукционном периоде, то наблюдаемую S-образность кинетических кривых нельзя объяснить только развитием экзотермических процессов, хотя их и следует учитывать при полном описании процесса.

На роли второго процесса следует остановиться подробнее. Выше было показано, что продукты, образующиеся в результате окисления аминогрупп при реакции окислительной конденсации, катализируют процесс термоокислительной деструкции ароматических полиамидов. Однако следует учитывать, что своеобразие окислительных процессов в полиамидах, содержащих азогруппы, может быть обусловлено как парамагнитными центрами (ПМЦ), связанными с развитием системы сопряжения, так и с азогруппами как таковыми, поскольку они обладают протоноакцепторными свойствами и, вследствие этого, по-видимому, способны инициировать реакции цепного окисления.

Некаталитическое окисление аминогрупп атмосферным кислородом может протекать по иному механизму, без образования азогрупп. В этом случае кинетические исследования полимеров, содержащих такого рода продукты, могут помочь выяснить вклад каждой из выше названных причин.

На рис. 4 представлены результаты исследования полимера 9 и модельного соединения 4,4'-дифенилендибензамида. Следует обратить внимание на два обстоятельства: во-первых, на несовпадение периодов индукции процессов накопления ПМЦ и образования газообразных продуктов деструкции, и, во-вторых, на практически полное совпадение кинетических кривых для исходного полимера и полимера, предварительно окисленного, содержащего в значительной концентрации парамагнитные центры. На основании результатов, представленных на рис. 4, можно сделать ряд выводов.

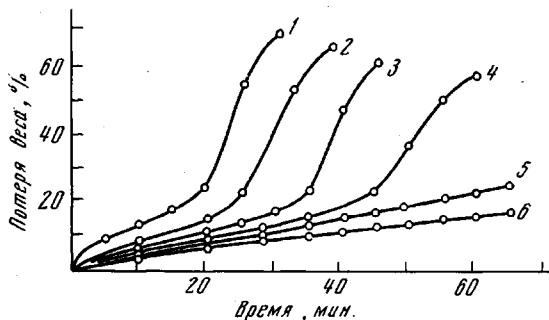


Рис. 3. Влияние давления кислорода (P) на характер кинетических кривых потери веса полимером 17 при $P_{O_2} = 750$ (1); 700 (2), 600 (3), 400 (4), 300 (5) и 200 (6) мм. рт. ст.

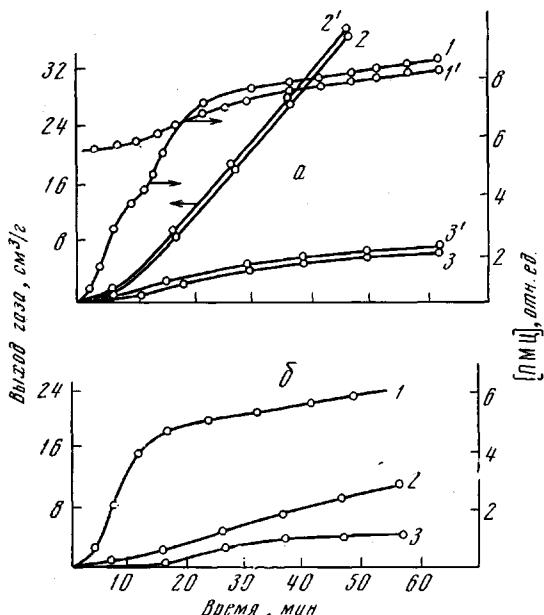


Рис. 4. Кинетика накопления ПМЦ (1), CO_2 (2) и CO (3) в поли-4,4'-дифенилензофталамиде (а) и в 4,4'-дифениленбензамиде (б) при 410° для исходного полимера (1-3) и полимера, окисленного за 24 часа до опыта в течение 45 мин. при 410° (1'-3')

лимера 9 и модельного соединения 4,4'-дифенилендибензамида. Следует обратить внимание на два обстоятельства: во-первых, на несовпадение периодов индукции процессов накопления ПМЦ и образования газообразных продуктов деструкции, и, во-вторых, на практически полное совпадение кинетических кривых для исходного полимера и полимера, предварительно окисленного, содержащего в значительной концентрации парамагнитные центры. На основании результатов, представленных на рис. 4, можно сделать ряд выводов.

При окислении ароматических ПА образуются стабильные ПМЦ, сохраняющиеся в течение длительного времени, и нестабильные. Первые по своей природе аналогичны таковым в полимерах с системой сопряжения и являются π-радикалами, вторые являются σ-радикалами.

Парамагнитные центры, связанные с развитием системы сопряжения, не являются причиной наблюдаемого автокатализа и практически не влияют на развитие процесса. Именно поэтому не совпадают индукционные периоды процессов накопления ПМЦ и образования газообразных продуктов деструкции. Поэтому же окисленный поли-4,4'-дифениленизофталамид, содержащий значительную концентрацию ПМЦ (~60% от концентрации максимально достижимой в условиях опыта), распадается с той же скоростью и с тем же периодом индукции, как и исходный полимер.

Автокатализ обусловлен развитием радикальных цепных процессов. Именно поэтому в окисленном полимере автокатализ начинается сразу, как только начинают образовываться σ-радикалы.

Окислительные процессы в исследованном ряду полимеров сопровождаются вспышками, внешние похожими на холоднопламенные вспышки в цепных радикальных процессах [11], а в одном из них (полимер 9) имеется область отрицательного температурного коэффициента, наблюдавшаяся обычно в цепных процессах с вырожденными разветвлениями.

Анализ продуктов деструкции показал, что при термоокислении ароматических ПА в основном образуются вода и окислы углерода. Азотсодержащих продуктов не обнаружено. Расчет показывает, что выход воды, как правило, превышает 50% от общей потери в весе, что значительно больше того количества, которое может образоваться при дегидрировании всех амидных связей. Из ИК-спектров исходных и окисленных ароматических ПА установлено, что амидные связи в условиях опыта сохраняются в значительной концентрации. Следовательно, при термоокислительной деструкции ароматических ПА вода образуется в основном в результате окислительных процессов, протекающих с участием атомов водорода ароматических колец.

Выход окислов углерода уже при 400° во многих полимерах превышает то количество, которое может образоваться при окислении всех амидных связей. Следовательно, источником CO, CO₂ являются не только амидные связи, но и ароматические кольца. Поскольку термический распад ароматических колец при такой температуре идет с неизмеримо малой скоростью, то нельзя считать, что образование окислов углерода является результатом окисления продуктов термического распада. Полученные результаты можно объяснить только в том случае, если признать, что термоокислительная деструкция ароматических фрагментов в цепи ПА является цепным радикальным процессом. Механизм этого процесса, по-видимому, аналогичен механизму окисления бензола при высоких температурах [12]. Возможно, что процесс идет через стадию образования и распада эндоперекисей.

Казалось бы наличие относительно высоких начальных скоростей в периоде индукции (рис. 2, б), не характерных для цепных радикальных процессов, противоречит полученному выводу. Однако следует иметь в виду, что уже при рассматриваемых температурах паряду с окислением интенсивно протекают гидролитические процессы. Скорость их, довольно высокая даже в инертной атмосфере, существенно повышается из-за появления в зоне реакции воды, образующейся в результате окисления. Естественно, в этом случае проявление развития цепного процесса на кинетических кривых можно зафиксировать не тогда, когда скорость этого процесса станет измеримой, а лишь после того, как она станет больше скорости параллельно протекающего гетеролитического процесса.

При изучении термоокислительной деструкции ППИ были получены аналогичные результаты (табл. 2). Поэтому все изложенные выше выводы

Таблица 2

Результаты исследования продуктов термоокислительной деструкции ПА
(410°, 30 мин.) и ППИ (440°, 30 мин.) *

Полимер, №	Выход окислов углерода				Потеря в весе			Поглощение кислорода	
	CO	CO ₂	α'	k	W ₂	W _п	k	см ³ /г	%
	см ³ /г	см ³ /г							
1	13	14	14	3,5	4	6,7	3,4	11	2
2	88	159	131	21,7	42	55,2	8,5	139	20
3	90	149	127	31,2	41	16,1	2,7	249	37
4	22	23	24	1,2	7	13,5	1,0	—	—
5	77	124	141	50,2	34	10,7	3,5	152	21
6	115	173	222	12,0	48	21,5	1,3	301	41
7	138	163	222	22,0	49	29,3	1,9	223	32
8	19	37	43	1,4	10	12,5	1,1	33	5
9	115	476	432	24,0	108	35,0	2,8	668	104
10	93	89	151	3,0	29	29,4	2,1	288	39
11	32	19	21	4,8	8	5,4	2,7	215	32
12	64	70	60	13,9	22	5,8	3,2	73	11
13	128	313	188	45,1	77	13,2	5,1	202	29
14	34	70	45	8,8	18	6,5	2,7	89	12
15	208	380	252	85,3	101	15,0	10,7	280	39
16	22	6	14	2,3	4	12,4	3,5	39	6

* α — степень превращения, рассчитанная по выходу окислов углерода на элементарное звено полимера, %; k — отношение выхода продуктов деструкции в атмосфере кислорода к выходу их в вакууме; W₂ — потеря в весе за счет газообразных продуктов деструкции (CO + CO₂), %; W_п — полная потеря в весе, %.

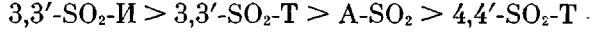
о характере термоокислительных процессов в полиамидах можно в равной мере отнести и к ППИ.

Приступая к изложению результатов исследования термостойкости ПА и ППИ в связи с их химическим строением, прежде всего остановимся на влиянии изомерии замещения в ароматических ПА на их устойчивость к термоокислительным воздействиям.

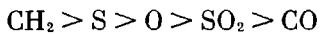
Из рис. 5, а, г, ж видно, что как по образованию окислов углерода, так и по полной потере в весе при ~410° в атмосфере кислорода наиболее устойчивым является полимер 1. Изомерные ему ароматические ПА по их устойчивости к термоокислительным воздействиям располагаются в ряд



В полидифенилсульфонамидах влияние изомерии замещения несколько иное (рис. 5, б, д). Их устойчивость к окислению меняется в следующем порядке:



На рис. 5, в, з, е приведены данные по кинетике термоокислительной деструкции ряда ПА на основе дифениловых мономеров. Из предыдущего и этого рисунков видно, что замена фениленового фрагмента на дифенилевый в молекулярной цепи приводит к повышению термостойкости ПА. При введении между ядрами дифенилового мономера гетерогрупп устойчивость полимера к термоокислительным воздействиям понижается в следующем порядке:



Сопоставляя полученные результаты (рис. 5) с результатами вискозиметрических измерений, приведенными в предыдущих работах [1, 2], и результатами исследования изменения физико-механических свойств

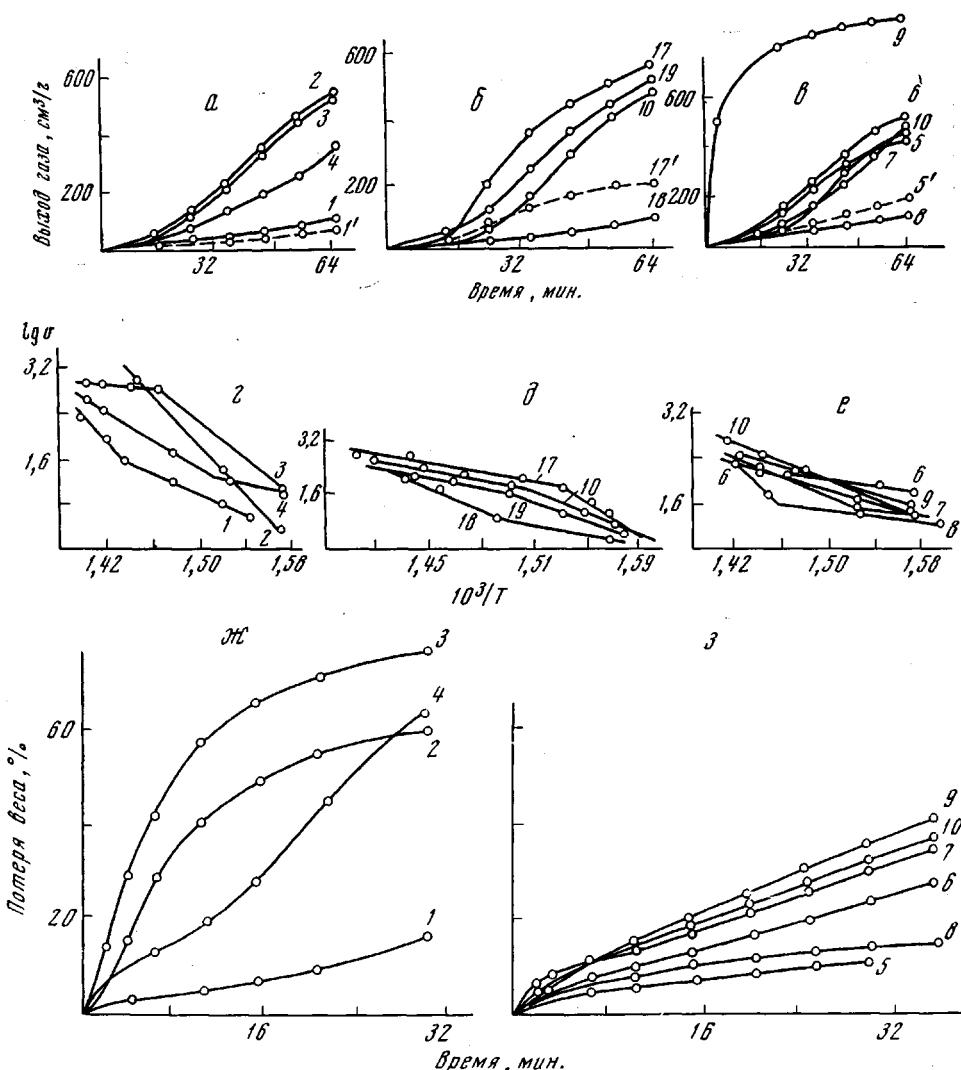


Рис. 5. Кинетика накопления окислов углерода (*a* — *e*) и потери веса (*f*, *g*) в атмосфере кислорода при 410° (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) и в широком интервале температур (*e* — *e*) изомерных ароматических ПА (*a*, *b*, *c*), полисульфонамидов (*b*, *d*) и ПА с гетерогруппой в цепи (*e*, *f*, *g*). Здесь и на рис. 6 цифры у кривых — номера полимеров в табл. 1; 1', 5' и 17' — накопление СО

пленок после термоокисления [13], нетрудно заметить, что они не согласуются.

Для того, чтобы разобраться в создавшемся противоречии, обратимся вновь к рассуждениям, изложенным в начале статьи.

Рассматривая все четыре процесса, приводящие к ускорению термического разложения ПА в атмосфере кислорода, нетрудно заметить, что степень проявления трех из них обусловлена скоростью окисления аминогрупп и только одного — скоростями инициирования и развития цепи. Можно полагать, что в рассматриваемой области температур (280—340°) основной вклад в ускорение термического разложения ароматических ПА в атмосфере кислорода вносят первый и второй процессы. Третий процесс, хотя и имеет место, но из-за больших индукционных периодов (больших времени наблюдения, принятого в данной работе), удельный вес его мал. Следовательно, при прочих равных условиях наибольшей устойчивостью к термоокислительным воздействиям должны обладать ПА, полученные из наименее окисляющихся диаминов. Учитывая найденную в работе [14]

Таблица 3

Основности диаминов (pK_a) и скорости термоокислительной деструкции v полизоофталамидов на их основе

Диамины	pK_a [15, 16]	Хим. сдвиг * [16], м. д.	V^{**} , $\text{см}^3/\text{г}/\text{мин}$
4,4'-Диаминодифенилсульфон	2,4; 1,4	5,96	0,21
4,4'-Диаминобензофенон	—	5,83	0,24
4,4'-Диаминодифенилсульфид	3,9; 2,6	5,16	0,43
Бензидин	4,8; 3,4	—	0,52
4,4'-Диаминодифениловый эфир	5,4; 4,2	4,53	1,25
4,4'-Диаминодифенилметан	Средняя 3,75	4,68	11,82

* В работе [16] найдена корреляция между хим. сдвигом и основностью аминов.

** Скорость образования CO_2 при термическом окислении полимеров (340° , давление кислорода 760 мм рт. ст.).

Таблица 4

Результаты исследования термоокислительной деструкции ароматических ПА и ППИ в широком интервале температур за 60 мин. прогрева

Полимер, №	340°		370°		E_1 * ккал/моль	E_2 ** ккал/моль
	α , %	$\text{CO} + \text{CO}_2$, $\text{см}^3/\text{г}$	α , %	$\text{CO} + \text{CO}_2$, $\text{см}^3/\text{г}$		
1	9	16	27	51	72	32
2	21	39	56	105	61	61
3	10	22	44	82	60	60
4	17	32	42	80	58	31
5	28	41	82	117	73	29
6	26	34	199	258	39	10
7	68	92	265	360	31	31
8	14	18	—	—	48	48
9	525	716	707	966	10	10
10	20	24	94	111	43	21
11	7	18	17	41	31	67
12	3	7	6	13	34	87
13	9	20	24	58	36	36
14	5	12	14	32	44	44
15	46	109	46	109	23	23
16	4	8	7	14	41	80

* E_1 — низкотемпературный участок до перегиба.

** E_2 — высокотемпературный участок после перегиба.

корреляцию между основностью диаминов и скоростью их окисления, этот вывод можно свести к следующему: из низкоосновных диаминов * должны получаться ПА с большей устойчивостью к термоокислительным воздействиям, чем из высокоосновных. Справедливость этого вывода можно проиллюстрировать данными табл. 3.

Из таблицы видно, что ряд по основности диаминов практически совпадает с рядом по скорости термоокисления ПА. Выпадение из ряда полидифенилметанизоофталамида связано с наличием легко подверженного окислению метиленового мостика. При этом третий из приведенных выше процессов — процесс цепного окисления — в этих условиях преобладает над остальными.

* Исключением, по-видимому, будут нитрозамещенные диамины.

В этом же плане несезынтересно сравнить окисление изомерных полифениленамидов (табл. 4). Ряд по их устойчивости при 340° следующий:



Если положение первого и третьего членов ряда не требует объяснений, то положение второго и последнего — иначе, чем меньшей окисляемостью *m*-фенилендиамина по сравнению с окисляемостью *n*-фенилендиамина, не объяснить. Действительно, в обоих полимерах приблизительно одинаковое межмолекулярное взаимодействие (у обоих т. пл. 470°), почти одинаковое внутримолекулярное взаимодействие (даже у полимера 3 несколько слабее*) и почти одинаковая устойчивость к гидролизу**.

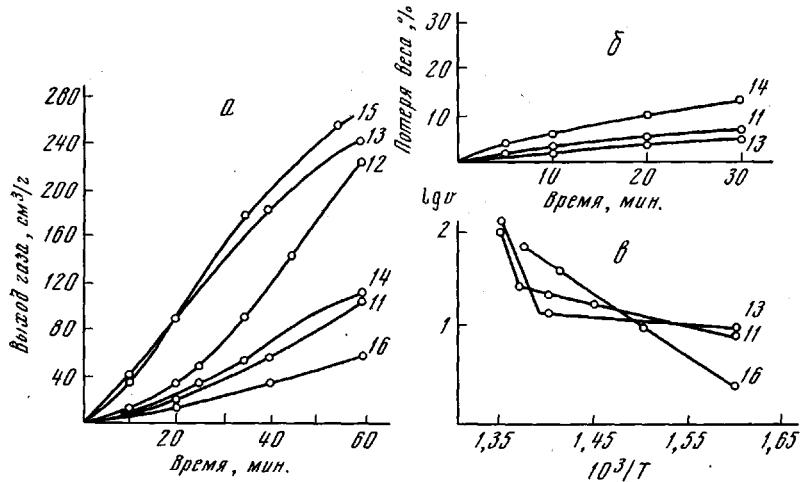


Рис. 6. Кинетика накопления окислов углерода (α, β) и потери веса (β) при 440° (α, β) и в широком интервале температур (β) ППИ в атмосфере кислорода

Следовательно, различие их устойчивости к термоокислительным воздействиям можно связать только с различием в основности исходных диаминов.

При термическом разложении ППИ из-за наличия значительной концентрации незациклизованных звеньев, с одной стороны, и из-за возможности гидролиза имидного цикла ***, с другой, в области относительно низких температур протекают процессы, аналогичные процессам в ПА. Поэтому влияние основности диаминов на термоокислительную деструкцию полученных из них ППИ должно быть таким же, как и в случае ароматических ПА. Полученные данные (табл. 4, рис. 6) подтверждают этот вывод.

Поскольку основность диаминов определяется дефицитом электронной плотности неподеленной пары у атома азота, то введение сильных электроноакцепторных групп между ядрами дифениловых мономеров должно приводить к повышению устойчивости ароматических ПА и ППИ к термоокислению.

При относительно высоких температурах (400° и выше) корреляция между скоростью окисления ПА и основностью исходных диаминов несколько нарушается. Это происходит по следующим причинам. Во-первых,

* Оценивали по положению длинноволновой полосы поглощения в полимере по сравнению с бензанилидом.

** Оценивали по изменению вязкости раствора полимера в процессе его прогрева в H_2SO_4 .

*** Обратимость реакции «гидролиз — циклизация» полигетероариленов является еще одной причиной невозможности их полной циклизации. Другие причины изложены в [17].

ПА из низкоосновных диаминов разлагаются, как правило, с большей энергией активации, чем ПА из высокоосновных диаминов (табл. 4), поэтому при повышении температуры скорость разложения первых становится больше скорости разложения вторых. Во-вторых, при повышении температуры все большую роль начинают играть радикальные цепные процессы окисления, которые несколько меняют наблюдаемую картину.

Последнее обстоятельство, по-видимому, должно играть менее значительную роль, поскольку электронные эффекты, обусловливающие снижение основности диаминов, должны приводить одновременно к дезактивации свободных радикалов, образующихся при разложении полиамидов на основе этих диаминов.

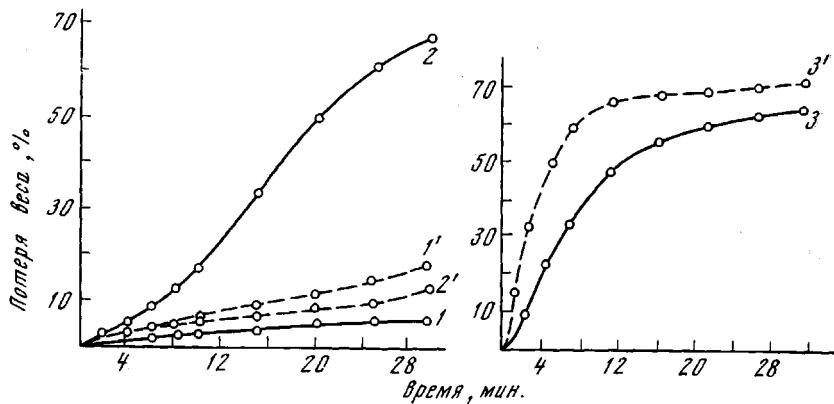


Рис. 7. Кинетика термоокислительной деструкции полимеров (1–3) 1 (1, 1'), 10 (2, 2') и 4 (3, 3') и волокон из них (1'–3') при 412°

Резюмируя вышеизложенное, можно прийти к выводу: для повышения термоокислительной устойчивости ароматических полиамидов необходимо использовать диамины, содержащие электроноакцепторные группы. Но, по-видимому, этот вывод можно расширить и на кислотный фрагмент макромолекулы. Действительно, введение электроноакцепторных групп в кислотный фрагмент макромолекулы также должно приводить к дезактивации образующихся свободных радикалов, а значит к снижению скорости окисления полимера.

Различие рядов по устойчивости ароматических полиамидов при различных температурах приводит к необходимости дифференцированного подхода к выбору полимера, предназначенного к различным условиям эксплуатации. Так, изделия, предназначенные для длительной эксплуатации при 200–250°, целесообразнее формовать из полиамидов с SO₂, CO-мостиками в цепи, в то время как изделия, во время эксплуатации которых возможно хотя бы кратковременное повышение температуры до 370° и выше, нужно изготавливать из ароматических полиамидов без мостиковых групп, таких как поли-4,4'-дифениленизо-(тере)-фталамид или поли-n-фенилентерефталамид.

Интересно отметить, что и в случае влияния кислорода по механизму, предложенному в [18], введение электроноакцепторных групп между ядрами дифениловых мономеров должно приводить к повышению устойчивости к окислению ароматических ПА на их основе, поскольку при этом повышается энергия синглет-триплетного перехода.

Из сравнения кинетики термоокислительной деструкции ПА и ППИ аналогичного строения видно, что замена ПА на ППИ позволяет поднять температуру эксплуатации полимерных материалов всего на 20–30°. Учитывая особенности синтеза ППИ и получения изделий из них, можно прийти к выводу, что ароматические ПА во многих случаях могут успешно конкурировать с ППИ.

В заключение следует заметить, что в данной работе проведена оценка термоокислительной стойкости полимеров. Кинетика разложения изделий из них (волокон, пленок, покрытий, пластмасс) может оказаться значительно отличающейся от приведенной в данной работе. Это и понятно: в процессе получения изделия, с одной стороны, может изменяться надмолекулярная структура полимеров, с другой стороны, могут вноситься технологические примеси, способные ускорять деструкционные процессы, и, кроме того, может изменяться соотношение процессов термического и термоокислительного характера из-за различной доступности кислороду массы полимерного материала.

Для иллюстрации изложенного выше приведем данные по кинетике термоокисления ряда ПА и волокон на их основе (рис. 7).

Из рисунка видно, в процессе получения волокна из поли-*m*-фениленизофталамида и поли-*n*-фенилентерефталамида устойчивость полимера к термоокислительным воздействиям снижается. В случае поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамида наблюдается обратная картина. Можно полагать, что уменьшение термостойкости волокна по сравнению с термостойкостью полимера связано с внесением каких-то технологических примесей, в то время как повышение его термостойкости — с формированием более упорядоченной надмолекулярной структуры полимера.

Выводы

1. Установлено, что термоокислительная деструкция ароматических полимеров и полипиромеллитимидов протекает с самоускорением, обусловленным развитием цепных радикальных процессов.

2. Найдено, что основными продуктами термоокислительной деструкции в исследованном ряду полимеров являются окислы углерода и вода.

3. Проведена оценка термоокислительной стойкости полиамидов и полипиромеллитимидов различного химического строения. Установлено, что полимеры из низкоосновных диаминов обладают большей устойчивостью к термоокислительным воздействиям, чем из высокоосновных. Показана целесообразность введения между ядрами дифениловых мономеров электроноакцепторных групп с целью повышения устойчивости полимеров к окислению.

4. Показано, что устойчивость полимеров и волокон из них к термоокислительным воздействиям существенно различаются, что обусловлено изменением надмолекулярной структуры полимеров в процессе формования и термофиксации волокна, а также внесением в полимер технологических примесей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
16 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособудская, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. М. Иванова, С. С. Гитис, Высокомолек. соед., A12, 610, 1970.
2. В. К. Беляков, А. А. Кособудская, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерин, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., A12, 2270, 1970.
3. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
4. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
5. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимины — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 10.
6. И. Л. Котляревский, М. П. Терпугова, Э. К. Андреевская, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1854.
7. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A10, 599, 1968.
8. В. К. Беляков, И. И. Букин, О. Г. Тараканов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 1585, 1971.
9. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 4, 53, 1963.

10. В. В. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, Вестник технико-экономич. информации, 1964, № 12, 13.
 11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
 12. Д. И. Метелица, Успехи химии, 40, 1175, 1971.
 13. K. Kuze, Sh. Miwa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
 14. H. C. Bach, Polymer Preprints, 3, 610, 1967.
 15. К. К. Калынинъш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
 16. K. Kuze, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 72, 1603, 1969.
 17. В. К. Беляков, И. В. Белякова, С. С. Медведь, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А13, 1739, 1971.
 18. А. Б. Блюменфельд, Н. Я. Валецкая, Б. М. Коварская, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., Б14, 403, 1972.
-