

6. P. Rochas, J. C. Martin, Bull. Inst. Textil. France, 1959, № 83, 41.
7. Сюй Цзы-пин, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 4, 1474, 1962.
8. A. R. Goldfarb, J. Biol. Chem., 193, 397, 1951.
9. R. A. Ford, J. Colloid. Sci., 12, 271, 1957.
10. A. Lignoggi, A. Mele, V. Karrelli, J. Polymer Sci., 10, 510, 1953.
11. S. Ham, I. R. Platt, J. Chem. Phys., 20, 335, 1952.
12. B. G. Achhamer, F. W. Reinhardt, G. M. Kline, J. Appl. Chem., 1, 301, 1951.
13. В. П. Лаврищев, Диссертация, 1961.
14. Т. С. Мельник, И. И. Петровская, Ю. П. Третьяков, Химич. волокна, 1968, № 3, 8.
15. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
16. T. H. Steiger, J. Text. Res., 27, 459, 1957.

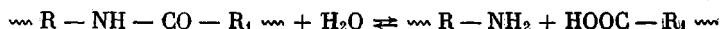
УДК 541.64:542.943

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ К ОКИСЛЕНИЮ

*B. K. Беляков*

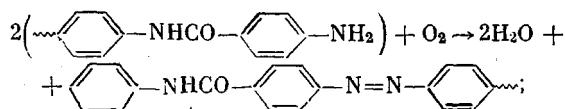
Изучение путей прогнозирования свойств полимеров на основании свойств исходных мономеров, на первый взгляд, может показаться мало перспективной задачей. Однако результаты проводимого автором этой статьи исследования влияния химического строения полиамидов и полигетероариленов на их термостойкость позволили установить закономерность, позволяющую достаточно надежно предсказать устойчивость полииамидов или полипиромеллитимидов к термоокислительным воздействиям на основании одного из свойств диамина, из которого предполагается синтезировать тот или иной полимер. Полученный результат может оказаться полезным как для исследователей, работающих в области термостойких полимеров, так и для химиков-органиков, занимающихся синтезом ди-, три- и тетрааминов.

В ароматических полиамидах при термических воздействиях интенсивно протекают гидролитические процессы распада амидной связи. При относительно низких температурах ( $\leq 340^\circ$ ) эти процессы вносят основной вклад в их деструкцию. При температуре порядка  $280^\circ$  происходит конденсация концевых групп, сопровождающаяся нарастанием молекулярного веса полимера. Учитывая это, можно полагать, что распад амидной связи в области температур реальных термических воздействий, с переработкой и эксплуатацией, носит равномерный характер



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

В атмосфере кислорода скорость термического разложения ароматических полииамидов должна резко увеличиться по следующим причинам: 1) из-за сильного нарушения равновесия вследствие интенсивного окисления аминогрупп по одному из известных механизмов, например с протеканием реакции



2) из-за уравнения скорости гидролиза за счет воды, образующейся при окислении аминогруппы; 3) из-за инициирования radicalных цепных процессов; 4) из-за катализа окислительных процессов парамагнитными продуктами, образующимися при окислении аминогруппы.

Конечно, можно было предполагать и возможность ингибирования термоокислительных процессов парамагнитными продуктами, однако результаты предыдущих исследований их влияния на деструкционные процессы в полиуретанах [1] и полимочевинах [2] позволили отклонить это предположение. К тому же исследование полии-*m*-фениленизофталамида с азогруппами в цепи, полученными окислительной поликонденсацией [3], показало, что скорость его окисления во много раз превосходит скорость окисления обычного полии-*m*-фениленизофталамида. Более того, введение небольшого количества полимера с азогруппами в цепи в исходный приводит к резкому ускорению его окисления.

Рассматривая все четыре процесса, приводящие к ускорению термического разложения полиамидов в атмосфере кислорода, нетрудно заметить, что степень проявления трех из них обусловлена скоростью окисления аминогрупп и только одного — соотношением скоростей инициирования и обрыва цепи. Можно полагать, что в рассматриваемой области температур (280—340°) основной вклад в ускорение термического разложения ароматических полиамидов в атмосфере кислорода вносят первый, второй и четвертый процессы. Следовательно, при прочих равных условиях наибольшей устойчивостью к термоокислительным воздействиям должны обладать полиамиды, полученные из наименее окисляющихся диаминов. Учитывая

**Основности диаминов ( $pK_a$ ) и скорости термоокислительной деструкции (v) полизофталимидов на их основе**

X в диамине 	$pK_a$ [4-6]	Химический сдвиг * м.д. [6]	v **, см³/г·мин
—SO <sub>2</sub> —	2,4; 1,4	5,96	2,1
—CO—	Нет данных	5,83	2,4
—S—	3,9; 2,6	5,16	4,3
—O—	4,8; 4,4	Нет данных	5,2
—CH <sub>2</sub> —	5,4; 4,2 Средняя 3,75	4,53 4,68	12,5 118,2

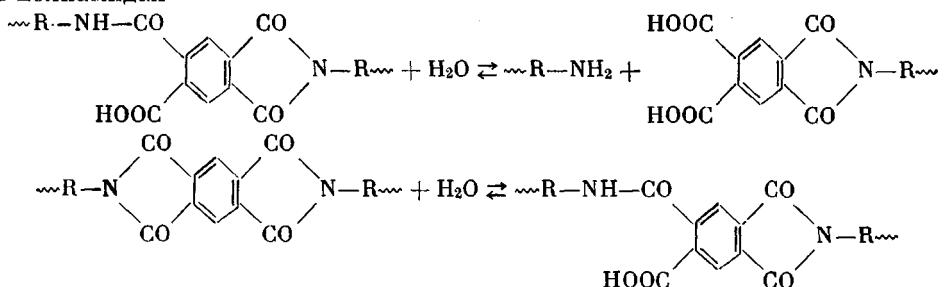
\* В работе [6] найдена корреляция между химическим сдвигом и основностью аминов.

\*\* Скорость образования CO<sub>2</sub> при термическом окислении полимеров (340°, давление кислорода 760 мм рт. ст.).

найденную в работе [3] корреляцию между основностью диаминов и скоростью их окисления, этот вывод можно свести к следующему: из низкоосновных диаминов должны получаться полиамиды с большей устойчивостью к термоокислительным воздействиям, чем из высокоосновных.

Справедливость этого вывода можно проиллюстрировать данными таблицы, из которой видно, что ряд по основности диаминов практически совпадает с рядом по скорости термоокисления полиамидов. Выпадание из ряда полидифенилметавизофталамида связано с наличием легко подверженного окислению метиленового мостика. В данном случае третий процесс — процесс цепного окисления — в этих условиях преобладает над остальными.

При термическом разложении полипиромеллитимидов 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 полиамидах



\* Обратимость реакции «гидролиз — циклизация» полигетероариленов является еще одной причиной невозможности их полной циклизации; другие причины изложены в [7].

Поэтому влияние основности диаминов на термоокислительную деструкцию полученных из них полипиромеллитимидов должно быть таким же, как и в случае ароматических полиамидов.

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

Существующие в литературе данные [7], характеризующие полисульфонамиды как полимеры с низкой устойчивостью к термоокислительным воздействиям, получены при исследовании в области высоких температур ( $400^{\circ}$ ). В данной же работе рассмотрено поведение полимеров при относительно низких температурах (ниже  $340^{\circ}$ ), при которых возможна переработка или эксплуатация полимерных материалов.

### Выводы

На основании рассмотрения процессов, протекающих в ароматических полиамидах и полипиромеллитимидах при термоокислении, и экспериментальных данных по кинетике их термического разложения в атмосфере кислорода установлено, что полимеры из низкоосновных диаминов должны обладать большей устойчивостью к термоокислительным воздействиям, чем из высокоосновных.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
7 V 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A10, 599, 1968.
2. В. К. Беляков, И. И. Букин, О. Г. Тараканов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 1585, 1971.
3. Н. С. Вач, Polymer Preprints, 8, 610, 1967.
4. К. Кабельниц, Е. Ф. Федорова, Н. В. Новожилова, Б. Г. Беленский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 181, 885, 1968.
5. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, Госхимиздат, 1962.
6. К. Kazuaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 12, 1603, 1969.
7. В. К. Беляков, И. В. Белякова, С. С. Медведь, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A13, 1739, 1971.