

УДК 541.64 : 536.4 : 542.943

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ
ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ДИАМИНОВ РЯДА
ДИФЕНИЛМЕТАНА, НА ИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ**

О. Я. Федотова, В. И. Горюхов, В. В. Коршак

Исследована термическая деструкция политефталатамидов, полученных из первичных и вторичных диаминов. Показано, что замещенный политефталатамид значительно уступает по устойчивости к нагреванию незамещенным амидам. Исследована термическая деструкция предварительно окисленных политефталатамидов, и показано, что предварительное окисление полиамидов, имеющих метиленовую группу между фенильными ядрами, значительно повышает их термическую устойчивость в определенном интервале температур.

Широкое развитие химии и технологии полиамидов в последние годы дало толчок для интенсивного поиска новых представителей этого класса полимеров, обладающих повышенной термической устойчивостью [1–4]. В ряде работ [5–7] показано, что полиамиды из терефталевой кислоты и ароматических диаминов наиболее термостойки и в зависимости от строения диамина их можно расположить в ряд по мере возрастания устойчивости к разрушению в инертной среде: *n*-фенилендиамин > бензидин > 4,4'-диаминодифенилоксид > 4,4'-диаминодифенилметан > 4,4'-диаминодифенилкетон.

Снижение термической устойчивости полимеров при использовании для их синтеза 4,4'-диаминодифенилметана по сравнению с чисто ароматическими диаминами было показано и на других системах [8].

В [7] на основании данных по изменению вязкости в процессе прогревания в кислороде было показано, что гетерогруппы между фенильными ядрами по их способности снижать термостойкость располагаются в следующем порядке: $-\text{CH}_2-$ > $-\text{C}=\text{O}-$ > $-\text{O}-$.

Авторами работы [7] отдано предпочтение методу газовыделения перед термогравиметрическим методом при сравнении устойчивости полиамидов к термической и термоокислительной деструкции. На основании результатов исследования газовыделения в [7] показано, что устойчивость поли-4,4'-difенилметанизофталамида значительно снижается в кислороде по сравнению с газовыделением в вакууме, хотя по результатам потери веса в работе [7] наблюдали снижение скорости потери веса в кислороде по сравнению с потерей веса в вакууме.

Данная работа посвящена изучению влияния метиленовой группы на термическую устойчивость политефталатамидов, а также выяснению влияния предварительного окисления полиамидов на их термическую устойчивость.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты полиамиды, синтезированные на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и различных ароматических диаминов поликонденсацией на границе раздела фаз. В качестве органической фазы исполь-

Характеристики полиамидов, полученных на основе терефталевой кислоты

Полимер. №	Диамин	$\eta_{\text{пр}}$	Т, разлож., °C	Растворители	Выделение *, г-моль/осново-моль		E, ккал/моль	
					CO ₂	диамина	до окисления	после окисления
I	4,4'-Диаминодифенилметан	0,36	360	Конц. H ₂ SO ₄	1,3·10 ⁻²	5,6·10 ⁻³	36,6	20,6 ** 61,0
II	N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан	0,52	340 (плавление)	Хлороформ, ДМАА, ДМФА, конц. H ₂ SO ₄	2,0·10 ⁻²	2,1·10 ⁻³	38,4	21,0 *** 46,0
III	4,4'-Диаминодифенилоксид	0,38	380	Конц. H ₂ SO ₄	4,3·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	53,0	48

* Вакуум 400°, 30 мин.

** Значения получены в интервале температур 340—420 и 460—500° соответственно.

*** Значения получены в интервале температур 340—400 и 440—500° соответственно.

зован бензол. Концентрация реагирующих веществ составляла 0,05—0,2 г-моль/л в зависимости от типа использованного диамина.

Некоторые характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Газовыделение и поглощение кислорода изучали на установке, описанной в работе [9]. Навеска испытуемого образца 100 мг. Начальное давление кислорода в системе составляло 200 тор. Потерю веса изучали на приборе типа весов Мак-Бена, снабженного кварцевой пружиной. Степень разряжения при исследовании термопропада составляла 10⁻³ тор. Навеска образца от 50 до 100 мг. Газообразные продукты термоспада изучали с помощью газовой хроматографии на хроматографе ХЛ-6.

Выделившиеся диамины идентифицировали методом тонкослойной хроматографии и ИК-спектроскопии.

О степени термопропада полиамидов судили по потере в весе и газовыделению в процессе нагрева их в вакууме. За начало потери веса принимали потерю веса >5%. В процессе изучения термопропада политефталамидов было установлено, что начало потери веса в течение 180 мин, прогрева наблюдали у полиамида I при температуре выше 360°, у полиамида II — 340° и III — 380°.

Результаты и их обсуждение

Для сравнения интенсивности термопропада на рис. 1 приведены результаты измерений потери веса и газовыделения для политефталамидов при 400°. Потеря веса рассчитана согласно формуле

$$\delta P = \frac{\Delta P}{P_0} \cdot 100\%,$$

где P_0 — начальный вес образца; ΔP — убыль веса.

Начальный отсчет времени отвечает моменту установления заданной температуры. Обычно требуемая температура устанавливалась за первые 10 мин. За это время образец также теряет в весе, однако эти потери не превышали 5—8%. Принимая в качестве показателя термоустойчивости скорость газовыделения и потери веса (рис. 1), можно расположить полиамиды в порядке убывания их термической устойчивости: III>I>II.

Следует отметить, что основными низкомолекулярными продуктами термопропада полиамидов I и III являются соответствующие диамины и CO₂ (таблица). Значительная устойчивость полиамидов I и III по сравнению с полиамидом II обусловлена процессом структурирования, происходящим за счет межмолекулярного взаимодействия, что подтверждается потерей растворимости полиамидами I уже при 360°, а III — при 380°.

Наличие метильного заместителя при атоме азота препятствует образованию межмолекулярных спивок.

Неустойчивость полиамида II по сравнению с полиамидами I и III обусловлена лишь затруднением образования межмолекулярных спивок, как это наблюдается у полимеров I и III уже при 330–350° за счет наличия метильной группы у азота. Однако при более низких температурах (ниже 350°) полиамид II более устойчив, чем полиамиды I и III, если судить по количеству CO₂ и H₂O, выделяющихся из полимеров, что указывает на высокую устойчивость к гидролитическому распаду N-замещенных полиамидов. Алкилирование ароматических полиамидов снижает термическую устойчивость полимеров, так как дезалкилирование происходит раньше разрушения основной цепи полимера, что и выражается в нарастании газовыделения с ростом температуры. Такие же результаты относительно устойчивости алкилированного политетрафталамида были получены в работе [10]. Значительное количество метана в газообразных продуктах термораспада полипамида II указывает на отрыв при высоких температурах метильной группы от атома азота. Разница в скорости потери ве-

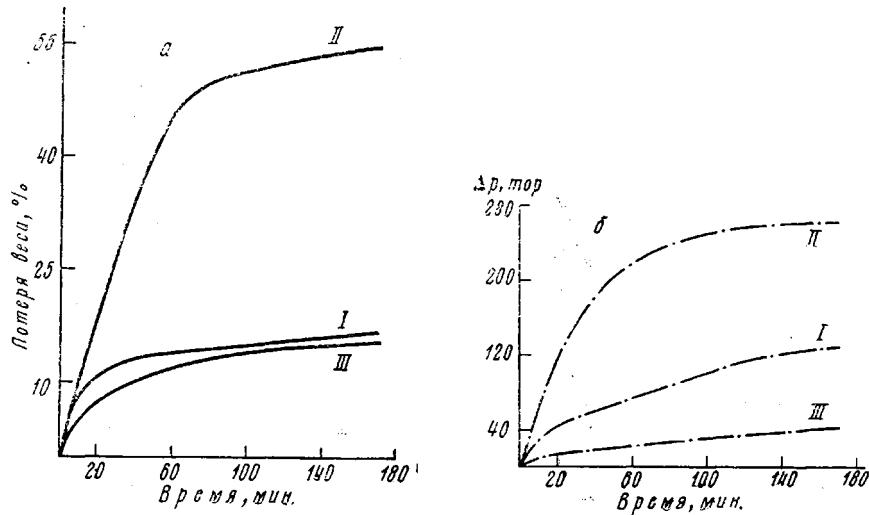


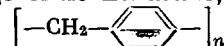
Рис. 1. Кинетические кривые потери веса (а) и газовыделения (б) при 360 и 400° в вакууме полипамида I–III

са в вакууме между полипамидами I и II значительно возрастает при температурах выше 400°.

Для исследуемых полипамидов были сняты также кинетические кривые потери веса в вакууме при различных температурах (рис. 2). Используя соотношение Аррениуса, определили энергию активации процесса термической деструкции E путем построения зависимости $\lg v$ от T^{-1} , так как скорость потери веса v пропорциональна константе скорости этой реакции (рис. 3). Значительная разница E полипамида III по сравнению с полипамидами I и II (таблица) указывает на ослабление энергетической устойчивости полипамидов, полученных на основе диаминодифенилметана и его производных.

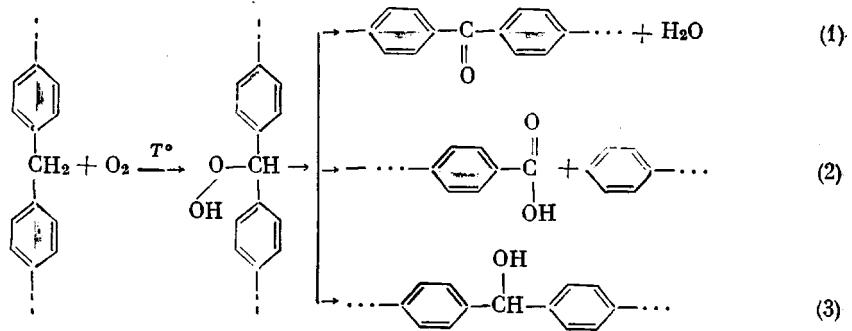
При изучении процесса окисления полипамидов I–III в атмосфере чистого кислорода при давлении 200 тор (что соответствует парциальному давлению кислорода в воздухе) показано (рис. 4, а), что полипамиды I и II окисляются значительно быстрее, чем полипамид III. Это обстоятельство объясняется наличием группы $-\text{CH}_2-$ в молекулярной цепи полипамидов I и II.

Основываясь на результатах работы [11], где было показано, что механизм термического окисления полибензола



пр-

ходит по следующей схеме:



можно считать, что аналогичные превращения имеют место и в случае окисления полиамидов I и II.

Доказательством окисления метиленовой группы является уменьшение интенсивности полосы 2924 cm^{-1} в ИК-спектрах полиамидов, что можно

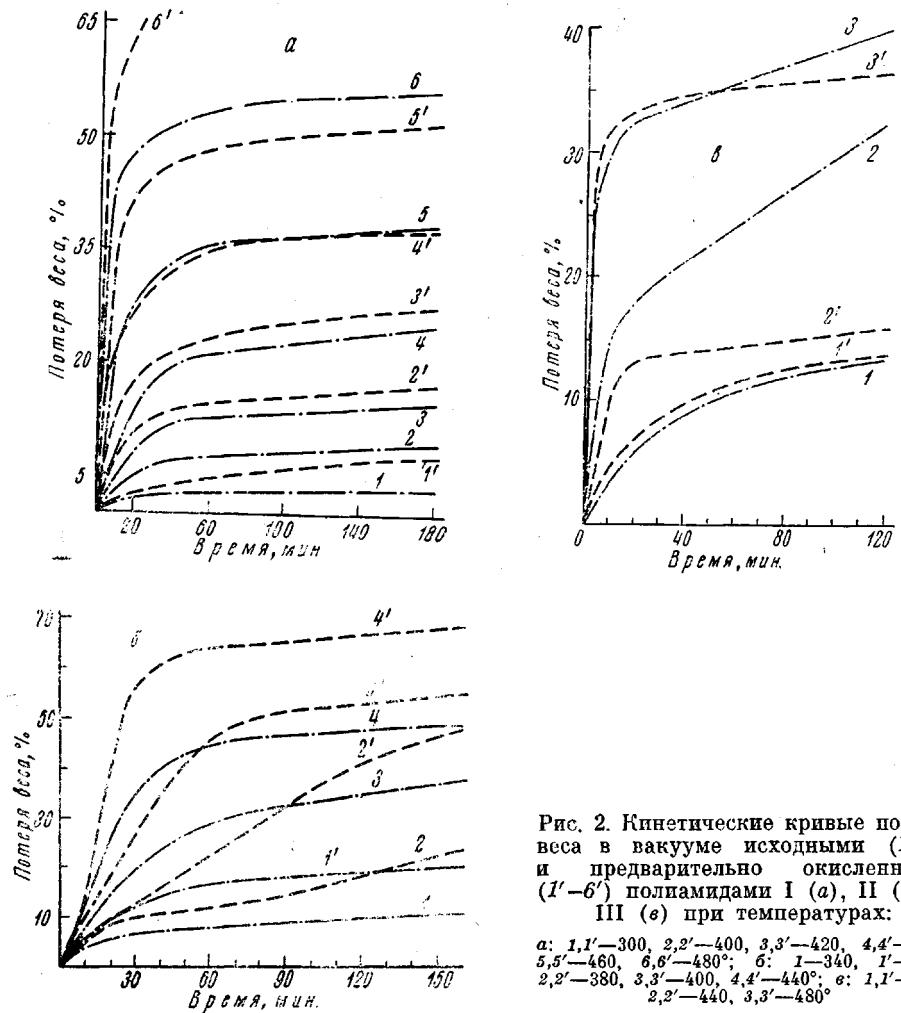


Рис. 2. Кинетические кривые потери веса в вакууме исходными (1–6) и предварительно окисленными (1'–6') полипамидаами I (а), II (б) и III (в) при температурах:

а: 1,1'-300, 2,2'-400, 3,3'-420, 4,4'-440, 5,5'-460, 6,6'-480°; б: 1-340, 1'-360, 2,2'-380, 3,3'-400, 4,4'-440°; в: 1,1'-400, 2,2'-440, 3,3'-480°

в окисленных полипамидаах I и II считать следствием превращения групп $-\text{CH}_2-$ в группы $-\text{CH}-$ и C=O , а также значительное выделение воды. По уравнению (2) должна образовываться карбоновая кислота, имеющая характерную полосу поглощения в области 1700 cm^{-1} ($-\text{C=O}$ карбоксиль-

ной группы). В ИК-спектрах окисленных полиамидов I и II появления этой полосы поглощения не наблюдалось. Однако выделение большего количества CO_2 в процессе термоокисления полиамидов I и II, чем при термическом распаде, дает косвенное указание на вероятность уравнения (2).

Наряду с окислением метиленовой группы происходит также окисление амидной связи, на что указывает значительная степень окисления полиамида III (рис. 4, a).

Для выяснения влияния предварительного окисления ароматических полиамидов на их последующую термическую устойчивость полиамиды

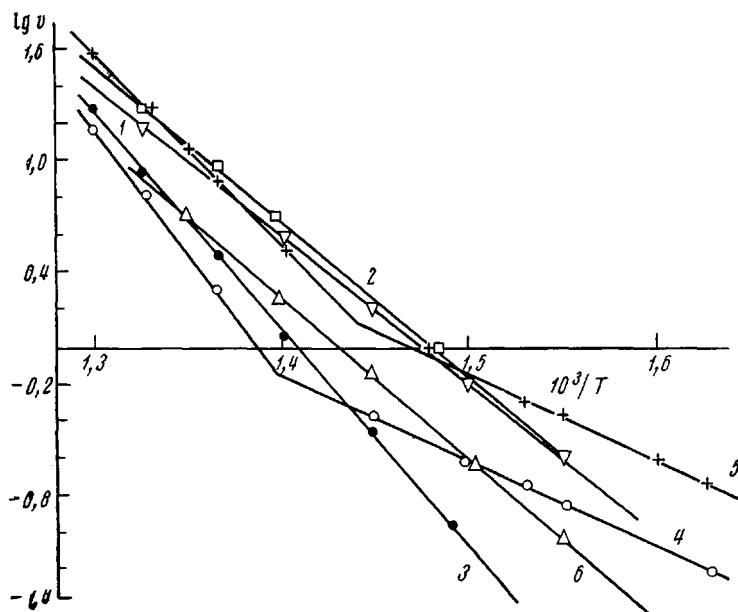
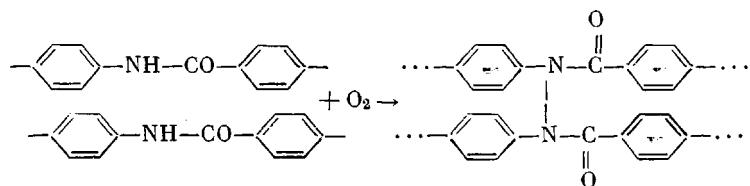


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости распада полiamидов I (1, 4), II (2, 5) и III (3, 6) от обратной температуры до (1-3) и после окисления (4-6)

I-III были подвергнуты окислению при 240° в течение 120 мин. При 240° окисление амидной группы очень незначительно (рис. 4, a).

В процессе окисления полиамидов наблюдалось изменение цвета (полиамиды I и II слегка желтели, а полиамид III приобретал фиолетовую окраску). Изменение цвета, а также появление незначительного количества нерастворимой в конц. H_2SO_4 фракции в случае образцов I и III указывает на возможность межмолекулярного окисления по амидным связям



При 240° в вакууме появления нерастворимой фракции в полиамидах не наблюдалось.

Сравнивая кинетические кривые потери веса полиамидами в вакууме до и после окисления (рис. 1, 4) видно, что образцы I и II приобретают после их предварительного окисления более повышенную термическую устойчивость.

В случае полиамида III скорость потери веса в вакууме окисленного образца несколько возрастает при 440° , а при 480° становится сопротивима со скоростью распада неокисленного полиамида. Полученные данные указывают на значительную роль окисления метиленовой группы между фенильными ядрами для повышения термической устойчивости полiamидов.

Значительная разница в энергиях активации термораспада окисленных образцов (таблица) указывает на различный механизм термораспада полiamидов при разных температурах. По-видимому, наличие гидроперекисных групп в окисленных полiamидах оказывает катализитическое действие на

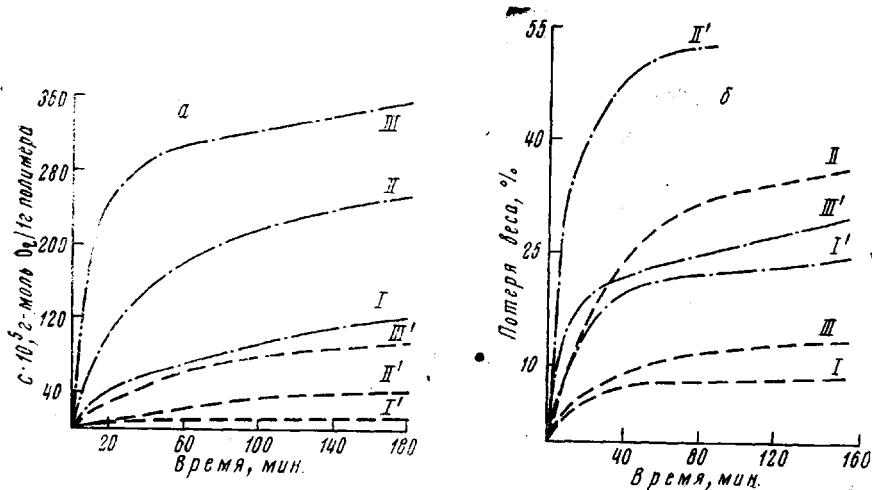
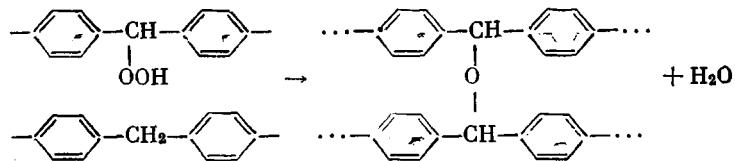


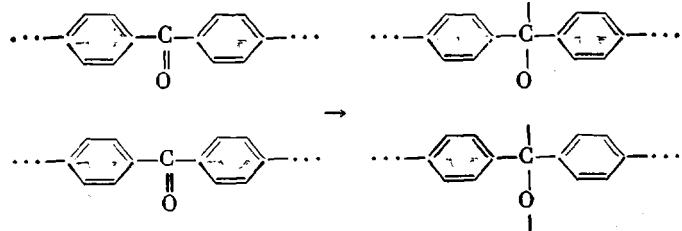
Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и потери веса предварительно окисленных полiamидов (б):
а: I—III—300, I'—III'—240°; б: I—III—440, I'—III'—400°

процесс термораспада, чем и обусловлена низкая энергия активации в интервале 360 – 440° . На катализитическое действие перекисных групп указывается в ряде работ [12–16].

При температурах выше 460° , по-видимому, происходит структурирование полiamидов с образованием эфирных межмолекулярных спивок. При этом реакция структурирования протекает при взаимодействии непосредственно гидроперекисной группы с метиленовой, минуя образование кетонной группы, так как энергетически это более выгодно



На такое превращение указывает значительное понижение энергии активации термораспада у полiamидов I, II в интервале температур 340 – 420° . Если бы процесс структурирования происходил за счет раскрытия кетонной связи, то это приводило бы к реакции



и повышению энергии активации в интервале температур 360–440°, а не к ее снижению.

Значительное ослабление межмолекулярного взаимодействия за счет наличия метильного заместителя при азоте у полиамида II затрудняет развитие значительного количества межмолекулярных связей, что сказывается на энергии активации терморазрушения. Снижение энергии активации термораспада окисленного полиамида III по сравнению с энергией активации неокисленного образца указывает на каталитическое действие предварительно окисленной амидной связи на процесс термораспада (таблица).

Метод газовыделения, примененный в работе [7], является неприемлемым для изучения термоокислительной деструкции не только для полиамидов, но и для других полимеров, так как кислород как окислитель и дегидрирующий агент способен вызвать значительное газовыделение, не нарушая значительно общей длины макроцепи, особенно в начальный период окисления. Кроме того, значительное количество газообразных продуктов распада может образоваться за счет окисления летучих продуктов распада полимера, что также искажает картину процессов, происходящих в макроцепи.

На основании термогравиметрического метода, используемого в [17, 18], трудно сделать определенные выводы о процессах, происходящих с полимером при нагревании в кислороде, и сравнить устойчивость полимеров в зависимости от их строения, так как исследование деструкции проводили в процессе динамического нагрева при значительной скорости подъема температуры 10 град/мин. Если же проводить изучение потери веса при изотермическом нагревании, то обнаруживается значительная разница в устойчивости полимеров в зависимости от их строения. Использование дополнительных данных, таких, как определение влияния давления кислорода на скорость потери веса, определение доли растворимой фракции, изменения молекулярного веса, может уточнить представление о степени разрушения полимера.

В заключение можно отметить, что предварительное окисление метиленовой группы между фенильными ядрами значительно повышает термоустойчивость полиамидов.

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

Поступила в редакцию
16 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
2. P. W. Morgan, пат. США 2708617, 1967; J. Polymer Sci., 40, 289, 1959.
3. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Ю. П. Брысик, Н. Ф. Пугачевская, Высокомолек. соед., 2, 899, 1960.
4. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 2, 1020, 1960.
5. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 2, 698, 1960.
6. Г. И. Куряевцев, Л. Ф. Балаклейцева, А. М. Щетинин, Л. В. Чижурина, Высокомолек. соед., A10, 2205, 1970.
7. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гигис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., A12, 610, 1970.
8. S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 383, 1963; 67, 474, 1964.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
10. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Б. М. Коварская, Пласт. массы, 1967, № 1, 14.
11. L. H. Lady, J. J. Kesse, R. E. Adams, J. Appl. Polymer Sci., 3, 71, 1960.
12. Н. Н. Семенов, Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения, «Знание», 1969.
13. J. Mayo, Polymer Preprints, 8, 11, 1967.
14. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964, стр. 11.
15. В. В. Коршак, Сб. Кинетика и механизм образования макромолекул, «Наука», 1968, стр. 127.
16. К. Ингольд, Успехи химии, 33, 1107, 1964.
17. T. Naragan, Zakshmi, C. Marvel, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1113, 1967.
18. S. Nishizaki, A. Fukami, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 383, 1965.