

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИАМИДОВ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ бис-(*n*-АМИНОФЕНИЛ)МЕТАНА**

***Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Щербакова Л. М.,
Носова Г. И.***

Методами ТГА и ДТА в окислительной атмосфере исследованы пленкообразующие полиамиды, синтезированные на основе производных бис-(*n*-аминофенил)метана и ряда хлорангидридов дикарбоновых кислот. Показана зависимость термостабильности исследованных полiamидов от химического строения исходных мономеров и найдено, что наибольшую термостабильность показывают полиамиды, содержащие дифенилоксидные группы в основной цепи. Установлено заметное влияние растворителя на температурные характеристики полiamидов.

Исследование термостабильности ароматических и гетероциклических полимеров в зависимости от химического строения реагентов, образующих макромолекулу, позволяет целенаправленно вести синтетические работы по созданию новых термостойких полимеров. В этом направлении интересными оказались работы по синтезу полиимидов [1], а затем и полiamидов [2] на основе производных бис-(*n*-аминофенил)метана. Отличительной чертой этих полимеров явилась растворимость в распространенных органических растворителях. В работе [2] показано, что полиимиды на основе производных бис-(*n*-аминофенил)метана обладают хорошей термостабильностью, и на их примере определены некоторые зависимости термостабильности от химического строения диамина и диангидрида.

Представлялось интересным исследовать влияние химического строения производных бис-(*n*-аминофенил)метана в ряду ароматических полiamидов, синтезированных по методу, использованному в работе [2].

Термостабильность полiamидов определяли по температурным и термогравиметрическим характеристикам, полученным в ходе динамического ТГА совместно с ДТА на дериватографе со скоростью подъема температуры 4,5 град/мин; навеска 50 мг в виде свернутой пленки толщиной 40 мкм, тигель керамический, инертное вещество Al_2O_3 , скорость тока воздуха 50 см³/мин. В таблице представлены данные термогравиметрического анализа двадцати образцов полiamидов, синтезированных из шести диаминов, являющихся производными бис-(*n*-аминофенил)метана (данные по растворимости и некоторые прочностные характеристики этих полiamидов приведены в работе [2]). Необходимо отметить, что температурные характеристики T_0 , T_5 , T_{10} (температуры начала, 5- и 10%-ной потери веса соответственно) измерены для тех участков кривой ТГА, которые отражают деструкцию основной цепи полимера. В связи с этим введен еще один показатель P_0 — потеря веса до температуры T_0 , связанный с процессом удаления из пленки растворителя и в некоторой степени характеризующий взаимодействие растворителя с полимером. Величины потерь веса в интервалах 300–400° (P_1), 400–500° (P_2) и 500–600° (P_3) дают возможность сравнивать скорости деструкции различных образцов полiamидов по всему температурному спектру.

Для иллюстрации общей картины окислительной термодеструкции исследованных полiamидов на рис. 1 приведены кривые ТГА и ДТА ряда полiamидов, полученных на основе бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана (ПАМФ). Если проследить за термодеструкцией этой серии образцов по кривым ТГА, то можно отметить три стадии. На первой (до температу-

Некоторые характеристики термоокислительной деструкции пленок полиамидов

Полиамиды на основе		Обозначение полиамида	Потери массы, %				Температуры, °С			
диамина	дихлорангидрида кислоты		<i>P</i> ₀	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂	<i>P</i> ₃	<i>T</i> ₀	<i>T</i> ₅	<i>T</i> ₁₀	<i>T</i> ₁₀₀
бис-(<i>n</i> -аминофенил) метан	терефталевой	ПАФ-1	8	8	30	30	320	390	410	780
	изофталевой	ПАФ-2	10	6	21	27	310	370	420	850
	4,4'-дикарбоксилифенилоксида	ПАФ-3	9	5	15	28	320	400	425	840
бис-(<i>n</i> -аминофенил) диметилметан	терефталевой	ПАДМ-1	5	2	19	38	360	430	450	660
	изофталевой	ПАДМ-2	7	4	18	38	330	410	430	690
	4,4'-дикарбоксилифенилоксида	ПАДМ-3	4	4	20	36	330	420	440	680
бис-(<i>n</i> -аминофенил) метилфенилметан	себациновой	ПАДМ-4	3	19	40	21	270	340	370	700
	терефталевой	ПАМФ-1	2	4	20	56	360	410	440	660
	изофталевой	ПАМФ-2	6	2	15	33	350	430	470	710
бис-(<i>n</i> -аминофенил) дифенилметан	4,4'-дикарбоксилифенилоксида	ПАМФ-3	1	2	18	42	350	420	450	660
	себациновой	ПАМФ-4	3	8	28	44	280	370	410	680
	терефталевой	ПАДФ-1	8	13	11	27	310	370	390	800
бис-(<i>n</i> -аминодифенилокси) диметилметан	изофталевой	ПАДФ-2	5	4	14	49	320	410	450	680
	4,4'-дикарбоксилифенилоксида	ПАДФ-3	5	3	14	38	350	420	460	700
	себациновой	ПАДФ-4	3	6	28	33	300	390	420	700
бис-(<i>n</i> -аминофенокси) дифенилметан	терефталевой	ПАДМО-1	3	5	22	61	340	400	430	600
	изофталевой	ПАДМО-2	15	36	7	32	350	420	450	650
	4,4'-дикарбоксилифенилоксида	ПАДМО-3	5	0	18	56	385	450	470	660
	терефталевой	ПАДФО-1	15	8	14	59	210	260	290	550
	4,4'-дикарбоксилифенилоксида	ПАДФО-2	13	9	14	24	240	300	340	660

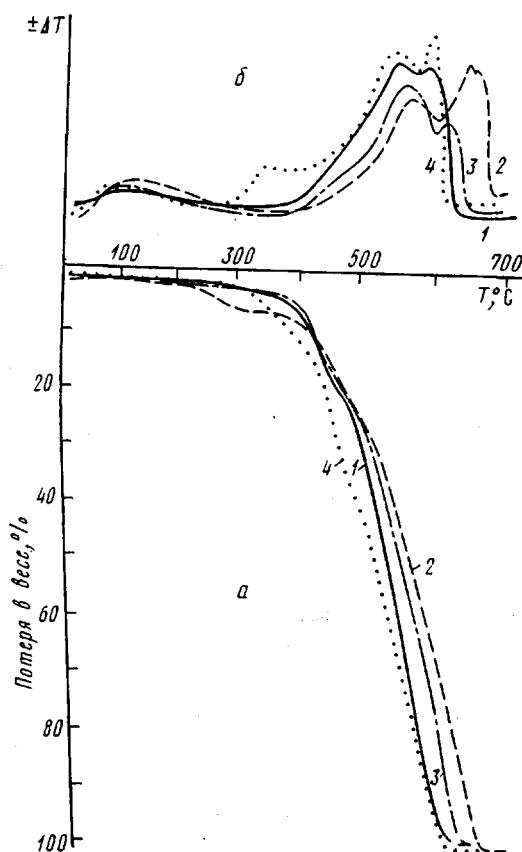


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) полиамидов на основе бис-(*n*-аминофенил)метилфенилметана (ПАМФ):
1 – ПАМФ-1, 2 – ПАМФ-2, 3 – ПАМФ-3, 4 – ПАМФ-4

ры 200–220°) происходит потеря 1–2 вес.%, связанная с удалением сорбированных на полимере низкомолекулярных продуктов; на второй (от 200 до 300–340°), особенно заметной для ПАМФ-2, происходит удаление остатков амидных растворителей, связанных со структурой полимера и сохраняющихся в нем до довольно высоких температур [3–6]. На этой стадии в зависимости от химической структуры дихлорангидрида потеря веса составляет от 3 до 7%. Третья стадия отражает процессы термодеструкции самого полиамида, характеризующиеся постепенным нарастанием выделения летучих продуктов распада и ускорением весовых потерь. Температура начала этих процессов (третьей стадии) по существу является величиной T_0 и находится в области 350°, за исключением полиамида ПАМФ-4. В конце третьей стадии происходит окончательное разложение полиамида с полным улетучиванием продуктов деструкции (при температуре T_{100}). Третья стадия включает в себя несколько последовательных и налагающихся друг на друга процессов, что подтверждается одновременно зафиксированными по кривым ДТА тепловыми эффектами и различием в скоростях весовых потерь по данным величин P_1 , P_2 и P_s . Эти качественные и количественные показатели позволяют сделать заключение об относительной термостабильности исследованных полимеров в зависимости от их химического строения. Так, на примере ряда ПАМФ (рис. 1 и таблица) видно, что наименее термостабильностью обладает ПАМФ-4, синтезированный на основе алифатической кислоты. На кривой ДТА полиамида ПАМФ-4 хорошо заметен

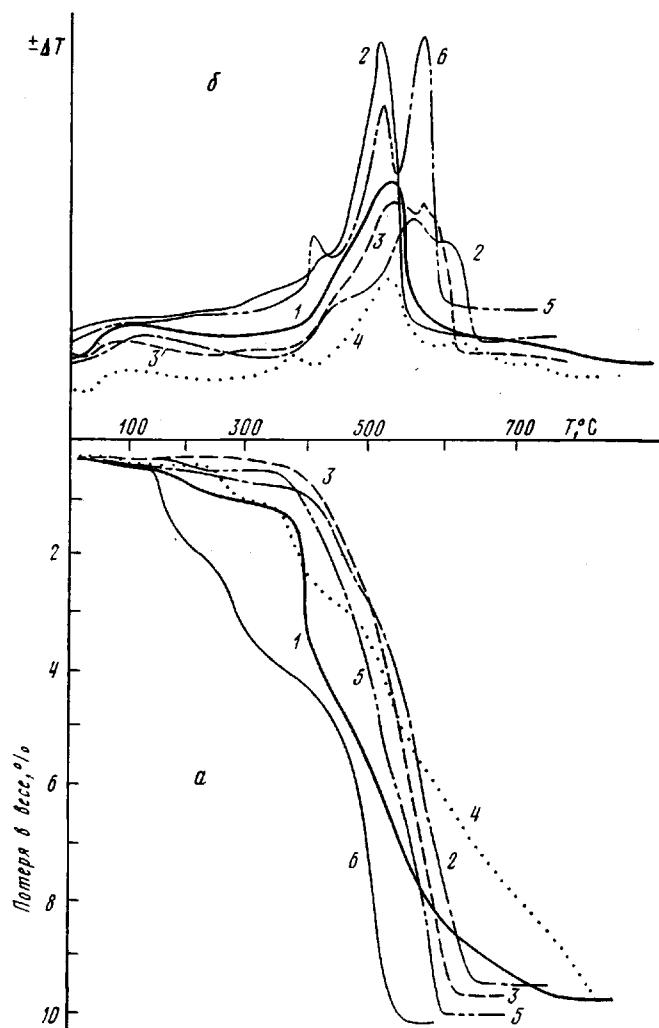


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) образцов полиамидов на основе терефталевой кислоты: 1 – ПАФ-1, 2 – ПАДМ-2, 3 – ПАМФ-1, 4 – ПАДФ-1, 5 – ПАДМО-1, 6 – ПАДФО-1

экзоэффект в интервале температур 280–430° с максимумом при 335°; этот эффект прослеживается и на других полиамидах – производных себациновой кислоты, являясь характерным отличием от полностью ароматических полиамидов. Замена алифатических звеньев на ароматические приводит к естественному росту термостабильности полиамидов, заметному по увеличению T_g и понижению P_1 , P_2 и P_3 . Сравнения данных по термостабильности полиамидов серии ПАМФ между собой не дает возможности представить четкого ряда термостабильности, как это можно сделать при сравнении с алифатическим полиамидом. Однако если проанализировать полученные температурные характеристики всех исследованных в настоящей работе полиамидов, то можно сделать следующие обобщения. Полиамиды на основе 4,4'-дикарбоксифенилоксида в большинстве образцов показывают лучшую термостабильность; менее стабильны полиамиды на основе терефталевой кислоты и еще менее – изофталевой. Но необходимо отметить особенность термодеструкции полиамидов на основе изофталевой кислоты, связанную с наибольшим количеством растворителя, удерживаемого этим полиамидом. Другой осо-

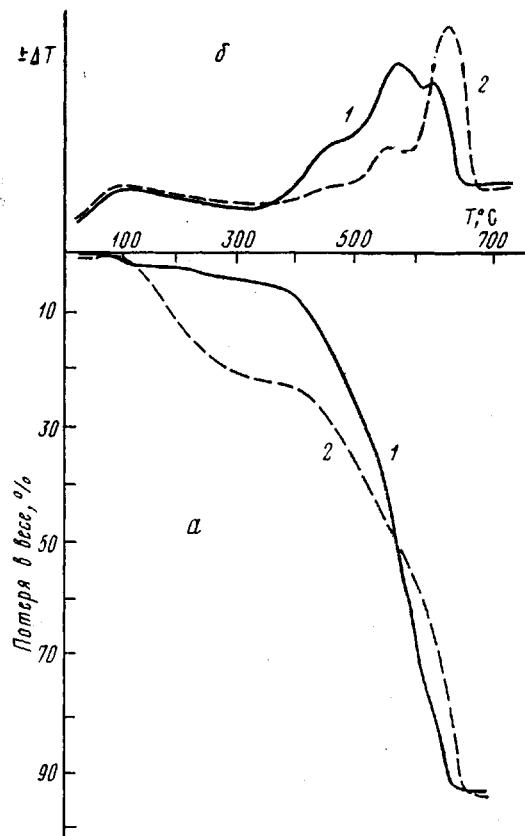


Рис. 3. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) пленок ПАДМ-1, полученных из раствора в диметилацетамиде (1) и в N-метилпирролидоне (2)

бенностю полизофталамидов является заметно меньшая скорость деструкции при температурах выше 500° по сравнению с другими полиамида-ми. Очевидно, указанные особенности связаны с нарушением симметрии элементарного звена полиамида при наличии в нем *m*-замещенных бензольных колец, причем наиболее заметен этот эффект на образце ПАМФ-2, в котором и диамин имеет несимметричный заместитель.

Лучшая термостабильность полиамидов с дифенилоксидными звеньями в цепи, по сравнению с чистыми фенильными заместителями, обусловлена более высокой термостабильностью дифенилоксида по сравнению с бензолом, что показано ранее при исследовании модельных соединений [7]. Это подтверждается данными по термостабильности ПАДМО-3, содержащего дифенилоксидные звенья как в диамине, так и в диангидриде.

Для определения вклада структуры заместителей *bis*-(*n*-аминофенил)-метана в термостабильность полиамидов на рис. 2 приведены кривые ТГА и ДТА полиамидов, синтезированных на основе всех исследованных производных *bis*-(*n*-аминофенил)метана и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Приведенные результаты показывают, что в данной серии можно выделить три полиамида (ПАДМ, ПАМФ и ПАДМО), термостабильность которых заметно выше, чем у остальных полиамидов, причем, если проводить сравнения по всем исследованным образцам, то термостабильность образцов серии ПАДМО несколько выше. Что касается ПАМФ, то, несмотря на достаточно высокое значение T_g , этот полимер обнаруживает значительную потерю веса в интервале 350–500°, и только после этой температуры начинает заметно сказываться влияние фенильных заме-

стителей на скорость деструкции в высокотемпературной области. ПАФ по термостабильности сравним с ПАДФ до 370–380°, но затем его деструкция резко ускоряется, что, очевидно, связано с наличием незамещенных атомов водорода в дифенилметане. Введение в диамин кислорода, связанного с четвертичным алифатическим атомом углерода (ПАДФО), приводит к резкому ухудшению термостабильности полиамида.

Как указано ранее [8], на термические и механические характеристики полиимидов существенное влияние оказывает растворитель, который достаточно прочно связан с макромолекулами. Такое же влияние амидных растворителей наблюдается и на исследованных в настоящей работе образцах полиамидов, содержащих остатки ДМАА, который удаляется в широком интервале температур в зависимости от химической структуры полиамида. Но влияние растворителя и его природы оказывается не только на начальных стадиях нагревания полиамида. Заметное изменение картины термодеструкции и основных температурных характеристик под влиянием растворителя происходит в течение всего процесса термодеструкции полиамида.

На рис. 3 приведены кривые ТГА и ДТА образца ПАДМ-1, приготовленного из раствора в ДМАА и в N-метилпирролидоне. Кроме различий в потере веса до 350–360°, вызванной различием в температурах испарения растворителей и разной степенью сольватации, в дальнейшем наблюдается различие в скорости деструкции после 400° и в тепловых эффектах, сопровождающих этот процесс. Эти различия свидетельствуют об активном влиянии растворителя на структуру полиамида; природа этого влияния, причины ее вызывающие и изменение структуры полимера под действием растворителя в различных условиях являются предметом дальнейшего изучения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что растворимые полиамиды, полученные на основе производных *bis*-(*n*-аминофенил)метана, обладают высокой термостабильностью, особенно при наличии в цепи полимера дифенилоксидных звеньев. Введение несимметричных заместителей в *bis*-(*n*-аминофенил)метан приводит к увеличению карбонизованного остатка.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1977

Литература

1. Н. А. Глухов, М. М. Когон, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., A17, 1930, 1975.
2. Н. А. Глухов, М. М. Когон, О. С. Леднева, Г. И. Носова, Л. М. Щербакова, Г. Н. Федорова, Высокомолек. соед., A19, 231, 1977.
3. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак, М. И. Ильинко, Высокомолек. соед., A15, 1502, 1973.
4. О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Е. И. Нестерова, Высокомолек. соед., A15, 80, 1973.
5. Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Федорова, Л. М. Щербакова, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2335, 1975.
6. Ю. Н. Сазанов, Л. В. Красильникова, Л. М. Щербакова, J. Appl. Polymer Sci., 11, 801, 1975.
7. Ю. Н. Сазанов, Л. А. Шибаев, Thermochim. acta, 15, 43, 1976.
8. Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Г. Н. Федорова, Thermochim. acta, 17, 119, 1976.

THERMAL STABILITY OF THE POLYAMIDES BASED
ON *bis*-(*n*-AMINOPHENYL)METHANE DERIVATIVES
Sazanov Yu. N., Fedorova G. N., Shcherbakova L. M., Nosova G. I.

Summary

The film-forming polyamides synthesized on the basis of the derivatives of *bis*-(*n*-aminophenyl)methane and a number of dicarboxylic acids chloroanhydrides have been investigated using the methods of thermal gravimetry and differential thermal analysis in oxidative atmosphere. The dependence of the thermal stability of the polyamides investigated on the chemical structure of the initial monomers has been shown and it has been found that the most thermal stability have polyamides containing di-phenyl oxidic groups in the main chain. It has been found that the solvent effects considerably on the temperature characteristics of polyamides.