

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1981

УДК 541.64:546.226-325

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАМИДОВ И НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Лавренко П.Н., Окатова О.В., Мельников А.Б.

Термодеструкция макромолекул волокнообразующих полiamидов и гетероциклических полимеров в концентрированной H_2SO_4 является общим и необратимым процессом, ограничивающим возможности повышения температуры и концентрации кислоты в целях улучшения растворяющей способности растворителя без разрушения полимера. Проанализированы особенности химического строения полимеров, приводящие к понижению их термостабильности в сернокислотных растворах. На примере полiamидбензимидазола проиллюстрировано использование термодеструкции полiamидов в H_2SO_4 как способа контролируемого уменьшения длины макромолекул (в аналитических целях) без нарушения элементов химической структуры, ответственных за равновесную жесткость макромолекул в растворах.

Многие волокнообразующие синтетические полимеры, амидные и гетероциклические, характеризуются высокой термостойкостью в массе [1], тогда как сведения об их термостабильности в разбавленных растворах немногочисленны. Имеются, например, данные о стабильности поликаапропамида в 96- и 100%-ной H_2SO_4 [2] и о кинетике его гидролиза в 5%-ной HCl [3], поли-*n*-бензамида в 96%-ной H_2SO_4 , [4], поли-*m*-фениленизофтalamida в DMAA [5], поли-*n*-фенилентерефтalamida в 92–104%-ной H_2SO_4 [6–9] и его сополимеров с 4,4'-оксанилидтерефтalamидом [8], поли-4,4'-дифенилсульфонтерефтalamida в 94–102%-ной H_2SO_4 и в DMAA [5], полиакриламида в воде [10] и полигидразидов в 100%-ной H_2SO_4 [11].

В настоящей работе гидродинамическими методами исследована термодеструкция в разбавленных растворах (в основном в концентрированной H_2SO_4) ряда волокнообразующих полимеров, представленных в табл. 1, с целью изучения общности явления термодеструкции макромолекул в растворах. Последнее представляет интерес потому, что, во-первых, и повышение температуры и увеличение концентрации H_2SO_4 нередко используют для улучшения растворяющей способности растворителя [5, 6]; а, во-вторых, связь гидролитической устойчивости этих полимеров с химической структурой представляет самостоятельный научный и практический интерес [12].

Полимеры 4 и 9 (табл. 1) — промышленные образцы, полимер 1 синтезирован в ИНЭОС АН СССР, полимер 7 — в ИВС АН СССР, 8 — в ИПХ АН ГДР, 2, 3, 5, 6, 10 и 11 — в НПО «Химволокно»*. Более подробные сведения можно найти в соответствующих ссылках, например в обзоре [13]. Значения характеристических вязкостей полимеров приведены в табл. 1. Растворители — H_2SO_4 , DMAA и бензол марки ч.д.а.— использовали без дополнительной очистки, концентрацию H_2SO_4 контролировали титрованием и вискозиметрически.

О термодеструкции полимеров в растворах судили по изменению во времени приведенной вязкости раствора (рис. 1–3) и коэффициентов поступательной диф-

* Авторы благодарят А. Л. Русанова, М. М. Котона, Г. Райниша, Г. И. Кудрявцева, В. Д. Калмыкову и А. В. Волохину за предоставление полимерных образцов.

Таблица 1

Экспериментальные условия и скорость термодеструкции полиамидов и некоторых гетероциклических полимеров в разбавленных растворах

Полимер (обозначение)	Растворитель	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /с	c , г/дл	T°	Время уменьшения $\eta_{уд}/c$ наполовину, час
Полибензимидазо-фенантролин (I)	98%-ная H_2SO_4	2,0	0,50	26	∞
		2,0	0,50	110	150 *
		2,0	0,50	150	30
		2,0	0,50	200	0,5
		1,67	0,50	110	200 *
Полициклогексан-амид (II)	98%-ная H_2SO_4	0,9	0,50	110	34
Поли- <i>n</i> -фениленоксациазол (III)	98%-ная H_2SO_4	3,3	0,45	80	35 *
		3,3	0,45	110	3,4
		3,3	0,45	130	0,55
Поликапроамид (IV)	98%-ная H_2SO_4	1,27	1,28	110	0,70
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид (V)	98%-ная H_2SO_4	8,5	0,54	80	13
		8,5	0,54	95	3,4
		8,5	0,54	110	0,55
Полиамидбензимидазол (VI)	ДМАА	5,6	0,52	110	—
		4,6	0,43	80	30 *
		4,6	0,43	95	6
		4,6	0,55	110	0,55
		4,6	0,55	130	0,20
		4,6	0,55	150	<0,05
	100%-ная H_2SO_4	7,3	0,11–0,24	26	>1000
		7,3	0,15	60	70 *
		7,3	0,15	70	20
		7,3	0,15	80	3,1
		7,3	0,15	100	0,40
		7,3	0,15	150	<0,05
Поли- <i>N,N'</i> -диметил- <i>n</i> -фенилевтерефталамид (VII)	98%-ная H_2SO_4	1,0	1,00	110	1,2
Политетрафенилметан-терефталамид (VIII)	98%-ная H_2SO_4	1,34	2,66	110	0,40
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид (IX)	98%-ная H_2SO_4	0,85	0,50	80	12
		0,85	0,50	95	2,2
		0,85	0,50	110	0,25
		0,85	0,50	130	<0,05
Поли- <i>n</i> -бензамид (X)	98%-ная H_2SO_4	2,95	0,42	110	<0,01
		3,8 **	0,50	110	<0,01
Поли- <i>n</i> -амидгидразид (XI)	Бензол.	30	0,14	75	—
	98%-ная H_2SO_4	—	0,14	110	<0,01

* Значения получены экстраполяцией экспериментальных зависимостей $\eta_{уд}/c$ от времени до половины исходного $\eta_{уд}/c$.

** Значение $[\eta]$ в ДМАА при 25°.

фузии. Концентрации исходных растворов, температура и длительность прогревания указаны в табл. 1. Вязкость измеряли в капиллярных вискозиметрах Оствальда со средними значениями градиента скорости 56 и 91 c^{-1} (98%-ная H_2SO_4 , 26°), погруженных в термостат. Момент погружения принимали за начало отсчета времени. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,3^\circ$. Характеристики растворителей в процессе прогревания их при указанных температурах в герметичных сосудах не менялись (так, прогревание 98%-ной H_2SO_4 при 110° в течение 10 час практически не изменило времени текучести τ_0 кислоты в вискозиметре, а прогревание ДМАА при 195° в течение 200 час не изменило его τ_0 и $[\eta]$). Это обстоятельство позволило ис-

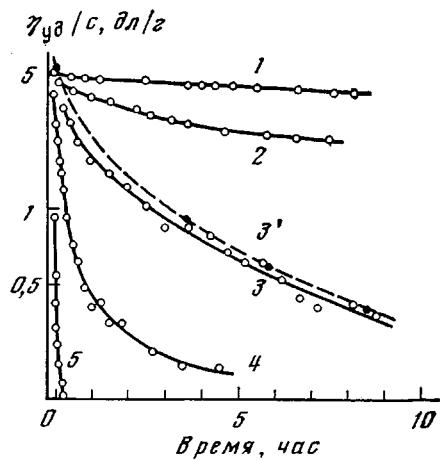
пользовать при изучении продуктов термодеструкции непрогретые растворители.

Коэффициенты поступательной диффузии макромолекул в H_2SO_4 измеряли на поляризационном диффузометре Цветкова [14] в специальной кювете по методике, описанной ранее [15, 16].

Изменение приведенной вязкости раствора η_{sp}/c во времени (рис. 1–3) при фиксированной температуре регистрировали непосредственно в термостате, «разрушая» очередную дозу одного и того же исходного раствора указанной в табл. 1 концентрации. Можно было бы следить и за уменьшением приведенной вязкости раствора, измеренной при комнатной температуре, после прогревания (при указанной температуре) различной продолжительности. Именно так получена на рис. 1 пунктирная кривая 3', не более, однако, информативная, чем кривая 3.

Из анализа зависимостей η_{sp}/c от времени следует, что уменьшение вязкости разбавленных растворов полиамидов при повышенных темпе-

Рис. 1. Уменьшение приведенной вязкости сернокислых растворов полиамидбензимидазола (98%-ная H_2SO_4) во времени при 80 (1), 95 (2), 110 (3), 130 (4) и 150° (5) (концентрация 0,13 г/дл); 3' — значения η_{sp}/c при 26° после прогревания при 110° различной продолжительности



турах является необратимым и общим процессом для всех исследованных полимеров. Скорость деструкции можно характеризовать временем, за которое η_{sp}/c уменьшается, например, наполовину (табл. 1). Экспериментальные данные показывают, что полибензимидазофенантролин (I), поликлогексанамид (II), и поли-n-фениленоксадиазол (III) в 98%-ной H_2SO_4 образуют растворы, стабильные как при комнатной, так и при повышенной температуре, начиная разрушаться лишь при температурах $>80^\circ$, причем скорость деструкции растет с увеличением температуры.

Поликапроамид (IV) в высококонцентрированной (~100%-ной H_2SO_4) медленно деструктирует во времени уже при комнатной температуре [2], а в 98%-ной H_2SO_4 ведет себя аналогично полимерам I–III.

Полиамидбензимидазол (VI) в 100%-ной H_2SO_4 деструктирует быстрее, чем в 98%-ной H_2SO_4 (табл. 1). При этом в 100% H_2SO_4 (в отличие от 98%-ной) растворы этого полимера нестабильны уже при комнатной температуре: при 26° за 900 час η_{sp}/c понижается с 8 до 5 дл/г. Ускорение разрушения молекул полиамидов с увеличением концентрации H_2SO_4 связывают с резким возрастанием концентрации $H_2S_2O_7$ по мере насыщения H_2SO_4 до 100% и выше [2, 17]. Как и полиамид IX, полиамидбензимидазол в ДМАА образует растворы, стабильные (в течение не менее 200 час) вплоть до 130°, а прогревание такого раствора при 195° приводит к выпадению полимера в осадок. На рис. 2 сравнение проводится при 110°.

Скорость разрушения поли-n-фенилентерефталамида (V) в 98%-ной H_2SO_4 быстро возрастает с повышением температуры $>80^\circ$ (табл. 1). Это согласуется с литературными данными, согласно которым полиамид V образует стабильные (в течение десятков суток) растворы в 92–104%-ной H_2SO_4 [6, 8, 9] не только при комнатной, но и при более высокой темпе-

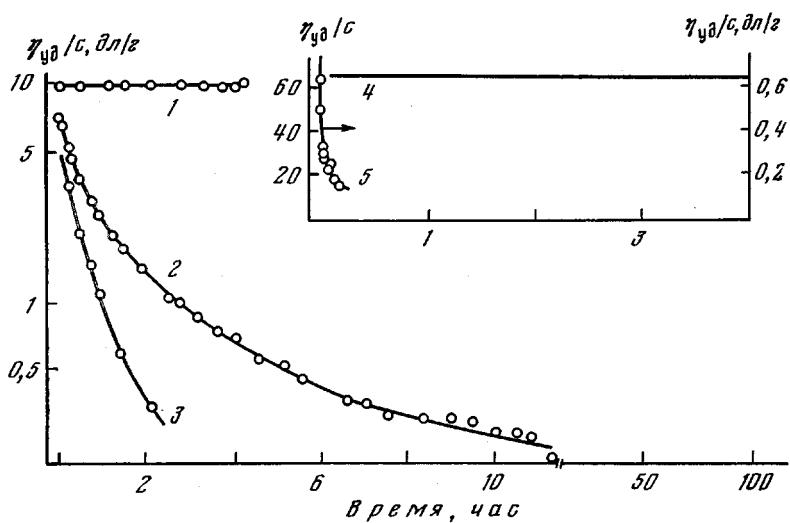


Рис. 2. Изменение во времени вязкости растворов полиамидобензимидазола (1–3) и полибутилизоцианата (4–5) в процессе термодеструкции в разных растворителях:
1 – ДМАА, $c=0,5 \text{ г/дл}$; 2 – 98%-ная H_2SO_4 , $c=0,13 \text{ г/дл}$; 3 – 100%-ная H_2SO_4 , $c=0,13 \text{ г/дл}$; 4 – бензол; 5 – 98%-ная H_2SO_4 , $c=0,14 \text{ г/дл}$; $T=110$ (1–3, 5) и 75° (4)

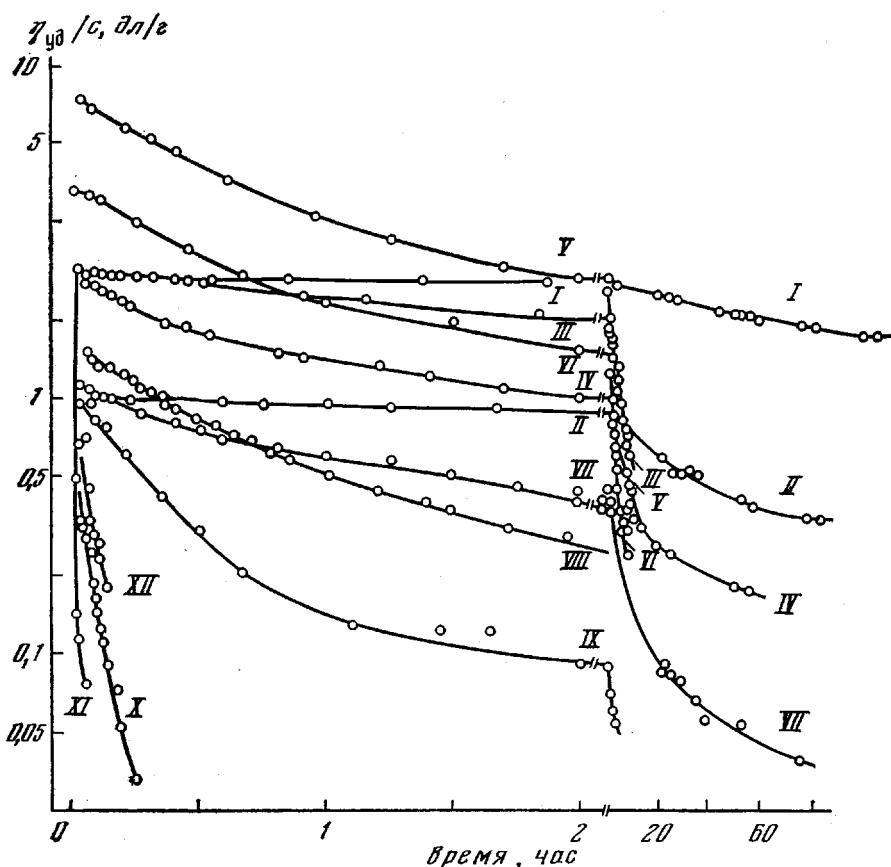


Рис. 3. Сравнение скорости уменьшения вязкости растворов (концентрация $0,5 \text{ г/дл}$) различных полимеров в 98%-ной H_2SO_4 при 110° ; номера кривых соответствуют обозначениям полимеров в табл. 1

ратуре. В 99,2%-ной H_2SO_4 он интенсивно термически разрушается при 120° [7]. Сополимеры полиамида V с 4,4'-оксанилидтерефталамидом разрушаются и в 98- и в 100%-ной H_2SO_4 , причем скорость разрушения увеличивается в олеуме и при повышении температуры [8]. В то же время поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамид практически не деструктирует в 94–102%-ной H_2SO_4 , а в DMAA выдерживает длительное прогревание при 130° [5].

Поли-*m*-фениленизофталамид (IX) в 98%-ной H_2SO_4 деструктирует аналогично полиамиду V. Сравнение скоростей разрушения этих полиамидов при равных η_{ud}/c указывает на меньшую термостабильность в растворе поли-*m*-фениленизофталамида, что согласуется с выводом работы [12] о большей устойчивости *пара*-изомеров полиамидов в сравнении с *мета*-изомерами. В отличие от свойств серникоислотного раствора, в разбавленном растворе в DMAA полиамид IX выдерживает длительное нагревание при 130° , а такое же нагревание концентрированного раствора ускоряет застудневание или выпадение полимера в осадок [5].

Поли-*p*-бензамид (X) в разбавленном растворе в 96%-ной H_2SO_4 при 20° не изменяет своих свойств в течение по крайней мере 10 суток [4], тогда как при 110° в 98%-ной H_2SO_4 за несколько минут он разрушается практически полностью (рис. 3). Термодеструкция этого полиамида в 98%-ной H_2SO_4 отличается от термодеструкции в концентрированном его растворе в DMAA с добавкой 3% хлористого лития, нагревание которого может инициировать химическое взаимодействие концевых групп макромолекул, приводящее к увеличению молекулярной массы последних [18].

Поли-*n*-амидгидразид (XI) в 98%-ной H_2SO_4 разрушается уже при 25° , а при 110° (рис. 3) деструктирует полностью практически за время установления температуры. Тем не менее при 0° он образует стабильные растворы даже в 100%-ной H_2SO_4 [11].

Полибутилизоцианат (XII) деструктирует в 98%-ной H_2SO_4 уже при комнатной температуре, а в бензоле выдерживает длительное нагревание без разрушения (рис. 2, кривые 4, 5). На рис. 3 представлены также кривые разрушения других представленных в табл. 1 полимеров.

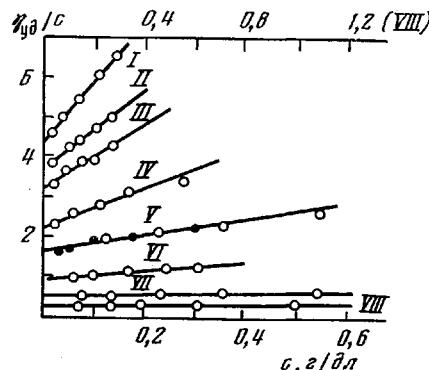
Таким образом, термодеструкция макромолекул исследованных полимеров в разбавленных растворах в H_2SO_4 является общим явлением, ограничивающим возможности повышения температуры и концентрации H_2SO_4 в целях улучшения растворяющей способности растворителя (без разрушения полимера). При этом полимеры деструктируют тем быстрее, чем выше температура и концентрация кислоты. При 150° менее чем за 1 час время течения в вискозиметре растворов полиамидов IV–XII в 98%-ной H_2SO_4 уменьшается практически до времени течения кислоты, т. е. полимеры разрушаются полностью.

Механизм разрушения связан несомненно с химической структурой макромолекул. Сравнение скорости уменьшения вязкости полимерных растворов во времени в одинаковых экспериментальных условиях (рис. 3, 98%-ная H_2SO_4 , 110° , концентрация 0,5 г/дл) позволяет заключить, что термостабильность полимеров в H_2SO_4 уменьшается в той же последовательности, в которой они расположены в табл. 1. Наибольшей устойчивостью в этих условиях характеризуются гетероциклический полимер I и полиамид II, наименьшей – полиамиды X–XII. Из табл. 1 следует, что к понижению термостабильности полимеров в растворе в 98%-ной H_2SO_4 приводят: 1) увеличение доли амидных групп в цепях макромолекул (сравнение полимеров I–XII); 2) замена *пара*-включения ароматического радикала в цепи полиамида на *мета*-присоединение (V, IX); 3) замещение атомов водорода в амидных группах *пара*-ароматического полиамида на метильные группы (V, VII, эффект несильный); 4) введение тетрафенилметановых групп в цепь *пара*-ароматического полиамида (V, VIII); 5) замена в цепи ароматического полиамида последовательности расположения амидных групп «голова к голове» на последователь-

ность «голова к хвосту» (V, X); 6) замена циклического алифатического радикала в цепи полиамида на линейный алифатический той же массы (II, IV); 7) замена линейного алифатического радикала в цепи полиамида на равный по массе ароматический (IV, X).

Сопоставление последовательности понижения термостабильности полимеров с их химической структурой свидетельствует о том, что преимущественно разрывы макромолекул полиамидов в концентрированной H_2SO_4 происходит по амидной связи, так как в такой же последовательности увеличивается относительная доля амидных групп в основной цепи молекулы (от 0 для полимеров I и III до 1 для полимера XII). Однако термодеструкция гетероциклических полимеров I и III, в структуре которых вообще нет амидных групп, не позволяет сделать вывод о разрыве цепей.

Рис. 4. Зависимость η_{ud}/c от концентрации при 26° для фрагментов термодеструкции полиамидбензимидазола в 98%-ной H_2SO_4 ; номера прямых соответствуют номерам фрагментов в табл. 2



лишь по амидной связи. Более того, содержащий амидные связи полимер II (рис. 3) разрушается медленнее, чем полиамид III (рис. 3), следовательно, разрывы молекул полиамидов по амидным связям сопровождаются и другими изменениями химической структуры. Трудно поэтому ожидать идентичности химической структуры макромолекул исходных образцов и продуктов термодеструкции.

В случае жесткоцепного полиамида VI можно предположить, например, раскрытие при деструкции имидазольных циклов, которое привело бы к образованию дополнительных единичных связей вращения и к увеличению степени свернутости молекулярных цепей в растворе, что эквивалентно уменьшению равновесной жесткости изолированных макромолекул [12] и могло бы быть зарегистрировано экспериментально.

В связи с этим гидродинамическими методами были исследованы продукты деструкции полиамида VI. Подвергая его раствор в 98%-ной H_2SO_4 воздействию температуры 110° различной продолжительности, получили восемь фрагментов, для которых в 98%-ной H_2SO_4 при 26° были измерены (рис. 4, кривые I-VIII) характеристические вязкости $[\eta]$, приведенные в табл. 2. На примере пятого фрагмента (нагревание в течение 80 мин при 110°) было показано, что $[\eta]$ фрагмента практически не зависит от концентрации исходного (прогреваемого) раствора. Так растворы в 98%-ной H_2SO_4 с концентрациями 0,13 и 0,55 г/дл, подвергнутые нагреванию указанной длительности, характеризовались одинаковыми значениями η_{ud}/c при равных c и, следовательно, $[\eta]$ (различно обозначенные точки на кривой V рис. 4). Для этих же фрагментов в 98%-ной H_2SO_4 при 26° были измерены коэффициенты поступательной диффузии макромолекул D и рассчитаны молекулярные массы $M_{Dn} = (A_0 T / \eta_0)^{3/2} / D^3 [\eta]$, где T - абсолютная температура, $\eta_0 = 0,19$ пас - вязкость 98%-ной H_2SO_4 (26°) при значении гидродинамической постоянной Цветкова - Кленина $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-10}$ эрг/град [9].

Из табл. 2 следует, что в данных условиях (98%-ная H_2SO_4 , 110°) молекулярную массу полиамида VI можно понизить до любой заданной величины.

личины, а характер изменения ее от продолжительности термодеструкции (рис. 5, кривая 2) свидетельствует об уменьшении скорости деструкции по мере уменьшения длины макромолекулы. Значения инкремента показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ фрагментов в 98%-ной H_2SO_4 (определенные из диффузионных интерферограмм) близки к этой величине исходного образца. Это свидетельствует о том, что оптические характеристики фрагментов термодеструкции и исходного образца практически одинаковы. Можно надеяться, что термодеструкция полиамидов в разбавленных рас-

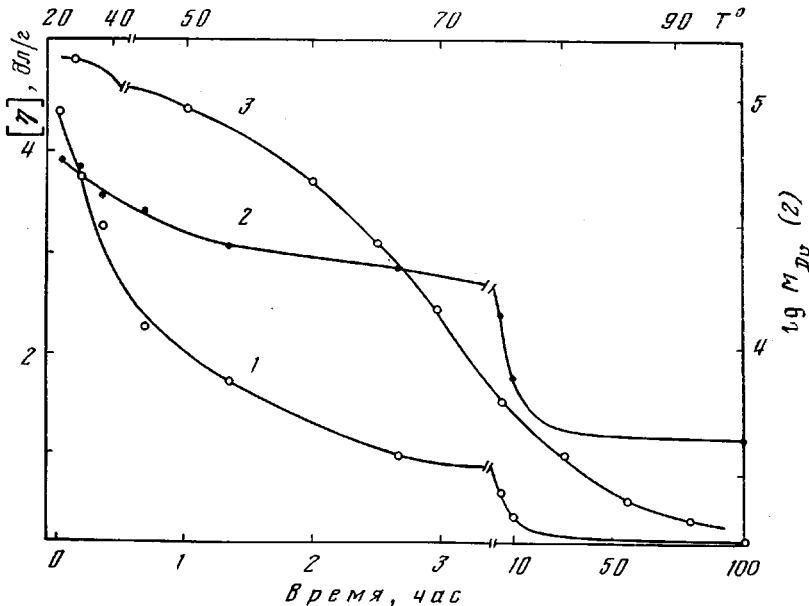


Рис. 5. Зависимость $[\eta]_{26^\circ}$ (1) и $\lg M_D$ (2) фрагментов термодеструкции полиамидбензимидазола при 110° в 98%-ной H_2SO_4 от длительности прогревания; 3 — зависимость $[\eta]$ продуктов термодеструкции от температуры прогревания при фиксированной его продолжительности в 200 час

творах может быть использована как способ контролируемого уменьшения длины полимерных молекул, представляющий практическую ценность для аналитических целей, если учесть трудности фракционирования этих полимеров.

Интересен также другой путь получения продуктов термодеструкции полиамидов — длительное прогревание растворов при различных темпера-

Таблица 2

Гидродинамические характеристики в 98%-ной H_2SO_4 (26°) фрагментов, полученных термодеструкцией полиамидбензимидазола в 98%-ной H_2SO_4 при 110°

Фрагмент	Продолжительность деструкции, мин	$[\eta] \cdot 10^{-2}, c \cdot m^3/g$	$D \cdot 10^7, c \cdot m^2/s$	$\frac{\Delta n}{\Delta c}, cm^3/g$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-3}, g/моль$
1	0	4,40	0,09	0,26	57
2	10	3,70	0,097	0,31	54
3	20	3,25	0,11	0,33	42
4	40	2,26	0,13	0,34	37
5	80	1,70	0,16	0,30	26
6	160	0,95	0,21	—	21
7	300	0,54	0,29	0,29	14
8	600	0,30	0,43	0,35	7,7
9	6130	0,04 ± 0,02	2,20	—	0,4

ратурах. На рис. 5 (кривая 3) представлено изменение $[\eta]$ фрагментов термодеструкции, полученных из одного исходного раствора ($c=1,0$ г/дл, 98%-ная H_2SO_4) прогреванием в течение 200 час при 50–90°. Можно ожидать, что подобный путь приводит к получению молекулярно более однородных полимерных продуктов, так как скорость разрушения макромолекул уменьшается с понижением их ММ, а насыщение зависимостей η_{sp}/c от времени (при фиксированной температуре) указывает на возможность достижения таких предельно малых длин макромолекул, дальнейшая деструкция которых при данной температуре практически не наблюдается.

В заключение авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за ценные замечания и дискуссию.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Кудрявцев, А. М. Щетинин, А. А. Конкин, Т. В. Дружинина, Б. А. Мухина, Термо-жаростойкие и негорючие волокна, «Химия», 1978.
2. J. H. Schaeffgen, C. F. Trivisonno, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4580, 1951.
3. H. T. Lokande, N. Bhattacharyya, J. Appl. Polymer Sci., 23, 275, 1979.
4. В. Н. Цветков, Г. И. Кудрявцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Э. Н. Захарова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., A18, 2212, 1976.
5. А. К. Диброва, А. М. Щетинин, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Химич. волокна, 1978, № 4, 9.
6. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1974, № 4, 26.
7. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A18, 590, 1976.
8. F. M. Silver, F. Dobinson, J. S. Ridgway, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 16, 2151, 1978.
9. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед., A21, 372, 1979.
10. W.-M. Kulicke, J. Klein, Angew. Makromolek. Chem., 69, 189, 1978.
11. P. W. Morgan, J. Polymers Sci.; Polymer Symp., 65, 1, 1978.
12. В. К. Беляков, В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, А. А. Кособуцкая, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., B15, 243, 1973.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. V.
15. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, К. С. Хохлов, Приборы и техника эксперимента, 1977, № 5, 208.
16. П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Высокомолек. соед., A19, 2640, 1977.
17. R. A. Cox, J. Amer. Chem. Soc., 96, 1059, 1974.
18. K. Sugamiya, S. Thampairoj, T. Komoto, T. Kawai, Polymer J., 10, 275, 1978.

THERMAL DEGRADATION OF POLYAMIDES AND SOME HETEROCYCLIC POLYMERS IN SULFURIC ACID SOLUTIONS¹

Lavrenko P. N., Okatova O. V., Mel'nikov A. B.

Summary

The thermal degradation of macromolecules of fiber-forming polyamides and heterocyclic polymers in concentrated H_2SO_4 is an irreversible process which limits the possibilities of enhancing of temperature and acid concentration to increase the solubility capacity of a solvent. The features of the chemical structure of polymers resulting in a decrease of their thermal stability in sulfuric acid solutions are analysed. An example of the usage of thermal degradation of polyamides in H_2SO_4 as a method of controlled decrease of the length of macromolecules (for analytical purposes) proceeding without degradation of elements of chemical structure responsible for the equilibrium rigidity of macromolecules in solutions is shown for polyamide benzimidazole.