

УДК 541.64:536.4

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

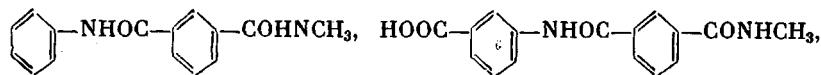
*Болдузев А. И., Курганова М. Н., Терехина Л. А.*

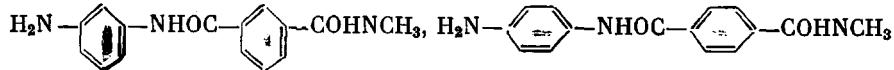
В рамках полуэмпирического метода МЧПДП/З проведена квантовохимическая оценка влияния концевых групп на прочность связей в амидной группе, рассмотрена термодинамическая возможность протекания реакций при гетеролитическом распаде ароматических полiamидов. Расчетные данные сопоставлены с экспериментом по термической деструкции поли-*m*-фенилинизофталамида и амидов, моделирующих элементарное звено этого полимера. Показано, что амид с концевыми аминными группами обладает большей термостойкостью, чем амид с концевыми карбоксильными группами; концевые группы участвуют в реакциях, приводящих к образованию воды и нерастворимых продуктов. В исследуемом интервале температур основную роль играет гетеролитический распад амидной группы.

При деструкции ароматических полiamидов (ПА) протекают гомолитические и гетеролитические реакции распада амидной группы [1]. Одной из основных гетеролитических реакций является гидролиз амидной связи, так как вследствие наличия полярных групп ПА всегда содержат влагу. Эта реакция приводит к уменьшению ММ полимера и ухудшению его механических свойств [2]. Концевые группы макромолекулы могут участвовать в реакциях аминолиза и ацидолиза амидной связи, оказывающих влияние на изменение ММ [3], а также в реакциях конденсации с амидной группой. Предполагается, что именно последняя реакция приводит к образованию разветвлений и сшивок в полимере при температурах ниже температуры разложения [4].

Гомолитические радикальные процессы вследствие их сравнительно большой энергии активации начинают играть основную роль в деструкции ПА при более высоких температурах [1, 2]. Важнейшим фактором, определяющим устойчивость молекулы к действию тепла, является прочность химических связей. Для ПА экспериментальных данных по прочности связей в амидной группе нет, расчетные данные неоднозначны [1, 5, 6]. При объяснении механизма деструкции ПА исходят из возможности радикального распада всех связей амидной группы [1, 2, 7, 8]. В то же время выяснение преимущественного направления распада позволило бы направленно синтезировать ПА повышенной стабильности для конкретных условий эксплуатации. Поэтому в настоящей работе в рамках полуэмпирического метода МЧПДП/З [9] проведена квантовохимическая оценка влияния концевых групп на прочность связей в амидной группе, рассмотрена термодинамическая возможность протекания реакций при гетеролитическом распаде молекул с целью установления влияния концевых групп на деструкцию амидов. Расчетные данные сопоставлены с экспериментом по термической деструкции поли-*m*-фенилинизофталамида и амидов, моделирующих элементарное звено этого полимера.

Расчеты для амидов





выполняли с оптимизацией молекулярной геометрии по стандартной процедуре минимизации Дэвидона – Флетчера – Пауэлла [10, 11]. В приведенных соединениях анализировали амидную группу, непосредственно примыкающую к фенилу с различными заместителями ( $R=H$ ,  $m$ -COOH,  $m$ - и  $n$ -NH<sub>2</sub>).

Прямой расчет энергии гомолитической диссоциации связей через энталпии образования исходной молекулы и образующихся радикалов в данном случае не осуществим по причине отсутствия самосогласования при расчете радикалов. Поэтому при оценке относительной устойчивости связей к разрушению использовали полученные в процессе расчета молекул их квантовохимические характеристики.

В качестве меры кратности связей использовали индекс связи Уайберга  $W_{(A-B)}$  [12]

$$W_{(A-B)} = \sum_i^A \sum_j^B P_{ij},$$

где  $P_{ij}$  – элемент матрицы плотности.

Известно, что кратность связи коррелирует с ее энергией. Следовательно, индексы  $W_{(A-B)}$  могут служить мерой прочности связи A–B [13, 14]. Однако их абсолютная величина не отражает действительного распределения по прочностям отдельных связей внутри молекулы, поэтому сравнивать между собой можно только индексы аналогичных связей в ряду однотипных соединений. Оценить роль отдельных связей можно путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных для ряда амидов разного строения. Сравнение в ряду однотипных соединений справедливо и для другой характеристики прочности связи A–B – двухцентровой составляющей разбивания полной энергии молекулы  $E_{(A-B)}$  [15].

В табл. 1 представлены исследованные амиды. Их сушили в течение 2 ч при 120° в вакуумном шкафу (остаточная влажность 0,1%). Деструкцию проводили в запаянных ампулах объемом 41 см<sup>3</sup> в течение 20 мин. Содержание воды определяли по методу Фишера с точностью  $\pm 0,02\%$ , количество концевых групп – потенциометрическим титрованием с точностью  $\pm 0,02\%$ .

Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки Silufol и систему растворителей гексан : ацетон : петролейный эфир : бензол : метанол : аммиак = 2 : 4 : 1 : 1 : 0,1 : 0,04. Обнаружение проводили облучением УФ-светом.

Термогравиметрический анализ в изотермических условиях осуществляли с использованием весов Мак-Бена. Чувствительность кварцевой пружины 1,0–1,5 мг/мм.

Наличие окиси углерода в продуктах деструкции поли-*m*-фениленизофталамида при 340 и 370° (табл. 2) указывает на протекание при этих температурах гомолитических процессов распада амидной связи. Так как прочность химических связей является важнейшим фактором, определяющим устойчивость молекулы к действию тепла, с помощью квантовохимических методов провели оценку влияния концевых групп на прочность связей в амидной группе.

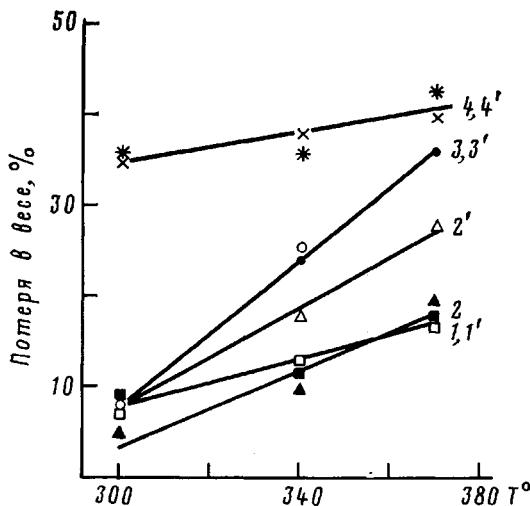
Представленные в табл. 3 значения индексов связи  $W_{(A-B)}$  и двухцентровых составляющих полной энергии молекулы  $E_{(A-B)}$  свидетельствуют о влиянии концевых групп на прочность всех связей в амидной группе. Однако полное совпадение экспериментальных данных по потере массы (рисунок) с влиянием концевых групп на прочность связи N–C<sub>1</sub> позволяет считать, что основной распад амидной группы при действии высоких температур идет по связи N–C<sub>1</sub>. Действительно, потеря веса образца амида с концевыми аминными группами меньше, чем амида без концевых групп, а аминогруппа, согласно квантовохимическому расчету, упрочняет связь N–C<sub>1</sub> амидной группы, причем аминогруппа в *n*-положении оказывает более сильное влияние, чем в *m*-положении. Карбоксильная группа ослабляет эту связь. Симметрично с изменением прочности амидной связи изменяется и заряд  $q_{PH}$  на заместителе у атома азота амидной группы.

С помощью квантовохимических расчетов проанализирована также относительная термодинамическая возможность протекания реакций при гетеролитическом распаде молекул. В соответствии с работами [1–4] рассчитаны энталпии реакций гидролиза, аминолиза, ацидолиза амидной связи и взаимодействия последней с концевыми группами (табл. 4). Сравнение тепловых эффектов реакций (1)–(5) показывает реальность протекания в ПА гидролиза, аминолиза и ацидолиза даже при относительно низких температурах, причем ацидолиз протекает легче, чем аминолиз.

Таблица 1

## Характеристики исследованных амидов

Амид	Формула	$T_{пл}$
Бис-( <i>m</i> -аминофенил)анилид изофталевой кислоты (I)	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	288–290
Бис-( <i>n</i> -аминофенил)анилид терефталевой кислоты (II)	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	308–309
Бис-( <i>m</i> -карбоксифенил)анилид изофталевой кислоты (III)	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	Не плавится
Бис-(бензапилид)анилид изофталевой кислоты (IV)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_5$	—
Бис-(бензоил)анилид <i>m</i> -фенилендиамина (V)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_5$	240
Бис-(фенил)анилид изофталевой кислоты (VI)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_5$	250



Потери веса при деструкции амидов на воздухе (1-4) и в аргоне (1'-4'). 1, 1' – амид II; 2, 2' – I; 3, 3' – IV; 4, 4' – III

Конденсация концевых и амидных групп возможна только при действии высоких температур.

Методом тонкослойной хроматографии в продуктах деструкции амива I идентифицирован *m*-фенилендиамин, амида II – *n*-фенилендиамин, амида V – анилин, амида VI – *m*-аминобензалид, которые могут образоваться как при гидролизе амидной связи, так и при аминолизе (в случае амидов с концевыми группами).

При деструкции амидов с концевыми группами как в аргоне, так и на воздухе наблюдается выделение воды (табл. 5); при деструкции амидов без концевых групп выделения воды не обнаружено. Образование воды при деструкции амидов с концевыми группами в аргоне может быть

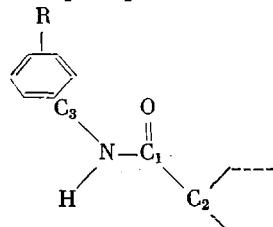
Таблица 2

Выделение летучих продуктов при термической деструкции в аргоне поли-*m*-фениленизофталамида

T°	Содержание летучих продуктов, г/кг полимера			H <sub>2</sub> O : CO
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
320	–	0,1	3,8	–
340	0,05	0,3	4,0	80
370	0,55	1,6	4,9	8,9

Таблица 3

Квантовохимические характеристики связей в амидной группе



R	W <sub>(N-C<sub>1</sub>)</sub>	-E <sub>(N-C<sub>1</sub>)</sub> / <sub>эВ</sub>	W <sub>(N-C<sub>2</sub>)</sub>	-E <sub>(N-C<sub>2</sub>)</sub> / <sub>эВ</sub>	W <sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)</sub>	-E <sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)</sub> / <sub>эВ</sub>	q <sub>PhR</sub>
H	1,1031	17,976	0,9452	15,200	0,8904	15,407	0,1149
-COOH	1,0980	17,934	0,9441	15,140	0,8945	15,444	0,1027
-NH <sub>2</sub>	1,1036	17,995	0,9519	15,431	0,8906	15,442	0,1160
-n-NH <sub>2</sub>	1,1266	18,159	0,9372	14,977	0,8895	15,289	0,1265

следствием реакции концевых групп с водородом амидной группы. В результате этой реакции увеличивается ММ и уменьшается растворимость (табл. 6). Очевидно, что концевые группы играют определяющую роль в образовании нерастворимых продуктов. После прогревания предварительно высушенного амида, не имеющего концевых групп, при 320° нерастворимые продукты не обнаружены, в то время как после прогревания этого же амида с влажностью 1,7% нерастворимые продукты появились уже при 300°. Следовательно, они образуются в результате реакции концевых групп, получающихся при гидролизе.

Выделение воды, по-видимому, связано с образованием нерастворимых продуктов. После деструкции при 280° бис-(*m*-карбоксифенил)анилида изофталевой кислоты вода не образуется и нерастворимых продуктов нет. Начиная с 300° появляется вода и нерастворимые продукты (табл. 5, 6). Для этого амида выделение воды может происходить и в результате реакции карбоксильных групп между собой с образованием ангидрида или кетона.

Нужно отметить, что при деструкции амидов с концевыми аминными группами важную роль играют реакции окисления. Для бис-(*m*-аминофенил)анилида изофталевой кислоты образование нерастворимых продуктов наблюдается только на воздухе, что приводит, по-видимому, к уменьшению величины потери веса по сравнению с деструкцией в аргоне; для бис-(*n*-аминофенил)анилида терефталевой кислоты нерастворимых продуктов на воздухе образуется больше, чем в аргоне.

Таким образом, на основании квантовохимического расчета и проведенного эксперимента показана важная роль концевых групп в деструкции амидов. Во-первых, они влияют на прочность связи в ближайшей амидной группе, а следовательно, на скорость протекания гомолитических процессов распада, во-вторых,— участвуют в реакциях, приводящих к образованию воды и к ускорению деструкции путем гидролиза. Об относительном вкладе гомолитических и гетеролитических процессов в термическую деструкцию ПА можно судить по данным табл. 2. Из таблицы видно, что в исследуемом интервале температур воды выделяется значительно

Таблица 4

Расчетные значения энталпий реакций

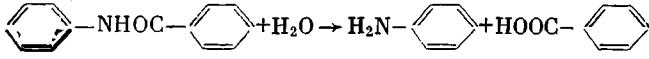
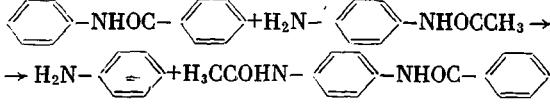
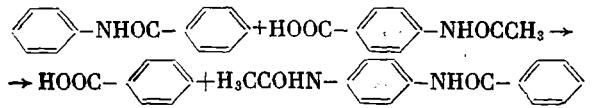
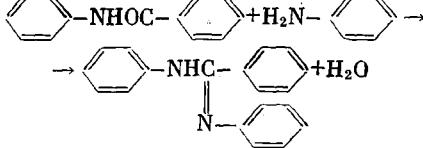
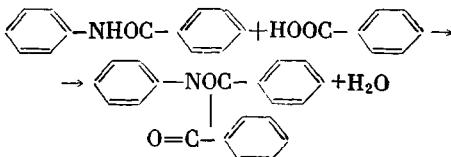
Реакция, №	Уравнение реакции	$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль
1		-19,2
2		-1,7
3		-18,9
4		+82,3
5		+100,7

Таблица 5

## Выделение воды при деструкции амидов

T°	Количество воды (%), выделяющейся при деструкции амида					
	III		I		аргон	воздух
	аргон	воздух	аргон	воздух		
280	0,08	0,45	—	—		
300	0,72	1,02	—	—		
340	2,24	2,19	0,78	1,10		
370	2,50	3,18	—	—		

Таблица 6

## Содержание нерастворимых продуктов деструкции амидов

T°	Количество нерастворимых продуктов (%) при деструкции амида							
	I		II		III		IV *	
	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон
280	0	0	15	10	0	0	0	0
300	28	0	30	14	2	16	36	34
340	42	0	43	28	12	60	27	34

\* Содержание остаточной влаги в амиде IV 1,7%. В высшенном до остаточной влажности 0,1% образце нерастворимые продукты не обнаружены.

больше, чем окиси углерода, т. е. основную роль играет гетеролитический распад. Однако при увеличении температуры от 320 до 370° соотношение этих продуктов меняется, возрастает доля окиси углерода, что указывает на возрастающую роль гомолитического распада при повышении температуры. Поэтому в исследуемой области температур наибольшей термической стабильностью будут обладать ПА с блокированными концевыми группами. В случае температур, при которых определяющим становится гомолитический распад амидной связи, следует использовать ПА с концевыми аминными группами.

## ЛИТЕРАТУРА

- Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 107.
- Кособуцкая А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Владимир: Всесоюзно-исслед. ин-т синтетических смол, 1973, 45 с.
- Smith S. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, p. 459.
- Краснов Е. П., Аксенова В. П., Харьков С. Н. В кн.: Волокна из синтетических полимеров. М.: Химия, 1980, с. 31.
- Степаньян А. Е., Папулов Ю. Г., Краснов Е. П., Кураков Г. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2033.
- Дорофеева И. Б., Кособуцкий В. А., Тараканов О. Г. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, № 4, с. 56.
- Chatfield D. A., Einhorn J. N., Mickelson R. W., Futrell J. H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 5, p. 1367.
- Ehlers G. F. L., Fisch K. R., Powell W. R. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, № 12, p. 3511.
- Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 6, p. 1285.
- Fletcher R., Powell M. J. D. Computer J., 1963, v. 6, № 1, p. 163.
- Davidon W. C. Computer J., 1968, v. 11, № 3, p. 406.
- Wiberg K. B. J. Chem. Soc. Tetrahedron, 1968, v. 24, № 3, p. 1083.
- Кокарев В. Н., Вышинский Н. И., Масленников В. П., Абронин И. А., Жидомиров Г. М., Александров Ю. А. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 4, с. 9.
- Барановский В. И., Седова О. В., Иванова Н. В. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, № 3, с. 549.
- Fischer H., Kollmar H. Theor. Chem. Acta, 1970, v. 16, № 3, p. 163.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
27.III.1983

**INFLUENCE OF END GROUPS ON THERMODEGRADATION  
OF AROMATIC POLYAMIDES**

*Bolduzev A. I., Kurganova M. N., Terekhina L. A.*

**S u m m a r y**

The quantum-chemical evaluation of influence of end groups on the strength of bonds in the amide group has been performed and the thermodynamic possibility of proceeding of reactions during heterolytical degradation of aromatic polyamides has been studied. The calculation data are compared with experiment on thermal degradation of poly-*m*-phenylene isophthalamide and amides simulating its recurring unit. Amide with end amine groups is shown to have the higher thermal stability, than amide with end carboxyl groups. End groups participate in reactions resulting in formation of water and unsoluble products. In the temperature range under study the most importance has the heterolytical decay of the amide group.