

Таблица 4

Доля высокоэластической энергии  $A_{упр}$  в общей энергии деформирования  $A$  при различных скоростях деформирования

Образец	$A_{упр}/A$ при $v$ , мм/мин			
	2	20	100	200
Б-2	68	77	83	90
И-3	63	73	78	89

Можно предположить следующую схему разрушения экструдатов при деформировании вулканизированных эластомеров: в результате деформирования происходит постепенное накопление высокоэластической деформации; при достижении некоторого порогового значения происходит разрушение материала и накопленная энергия частично превращается в поверхностную энергию. Этот процесс при деформировании вулканизированных эластомеров происходит многократно по длине фильтры вплоть до выхода материала.

Таким образом, согласно предложенной схеме, величина образующейся поверхности должна увеличиваться с ростом числа элементарных актов разрушения, т. е. при увеличении кратности деформирования  $\lambda$  и при уменьшении пороговой величины деформации (определенной в данной работе при одноосном растяжении), и за счет увеличения доли высокоэластической составляющей в общей деформации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорфман И. Я., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 141.
2. Куняянц М. И., Дорфман И. Я., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1409.
3. Куняянц М. И., Крючков А. Н., Дорфман И. Я., Першин С. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 137.
4. Стереорегулярные каучуки. Ч. 2./Под ред. Солтмена У. М., 1981.
5. Крючков А. Н., Баранов А. О., Дорфман И. Я., Ерина Н. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1983.
6. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М., 1979. С. 324.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
14.02.89

УДК 541.64:536.4

(C) 1990 г. Ю. А. Федотов, В. А. Субботин, С. С. Гитис, Н. И. Зотова,  
В. Д. Герасимов, В. А. Маяцкий, Т. А. Солдатова, Л. А. Терехина

#### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГО- И ПОЛИАМИДОВ

Исследовано влияние природы концевых групп на термостабильность ароматических олиго- и полiamидов. Установлено, что наименьшей термостабильностью обладают амиды, содержащие карбоксильные группы в кислотной форме. Перевод карбоксильных концевых групп в солевую форму позволяет повысить устойчивость олиго- и полiamидов к высоким температурам. Наличие в полiamидах концевых аминных групп приводит при переработке к образованию сшивок.

В большинстве известных работ по термодеструкции ароматических ПА предполагается, что этот процесс связан в первую очередь с различными вариантами разрыва амидной связи [1, 2]. Этот начальный акт вызывает появление концевых групп, обуславливающих ускорение процесса, и приводит к значительному падению ММ полимера или к образованию сшитых структур [3].

Учитывая тот факт, что концевые группы в различных количествах, определяемых величиной ММ, изначально присутствуют в поликонденсационных полимерах, представлялось важным провести исследования их роли в процессе деструкции ароматических ПА.

Проведенные исследования с использованием методов ДТА и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и ПМР-спектроскопии позволили получить результаты, представленные в табл. 1.

На начальном этапе исследовали низкомолекулярные аналоги полиамидов – олигоамиды различного строения. Соединения были получены методом эмульсионной поликонденсации при различном соотношении мономеров: аминных (*o*-, *m*-, *p*-фенилендиаминов) и кислотных (дихлорангидридов изофтальевой и терефталевой кислот) по методике [4]. Спектры ПМР высокого разрешения растворов амидов регистрировали на спектрометре BS-497 фирмы «Tesla» на частоте 100 МГц при 28° в NN-диметилацетамиде квалификации ч. с содержанием воды ≤0,05%, при концентрации соединений 5 вес.%. Контроль за наличием свободных COOH-групп проводили по сигналу в области δ=4–6 м. д. Дополнительные исследования, проведенные на бензойных кислотах, показали, что в безводном DMAA сигнал карбоксильных групп в зависимости от строения кислоты находится в области 13–14 м. д. Это связано с существованием кислот в растворе в виде димерных ассоциатов, стабилизованных водородными связями [5]. Однако при введении небольших количеств воды в раствор DMAA их сигналы резко смещаются в область сильных полей (5–6 м. д.), возможно, вследствие разрушения димеров. Сигналы в этой области присутствовали и в спектрах ПМР исследуемых олигомеров с COOH-группами, содержащими до 10% несвязанной влаги, и не наблюдалось в продуктах, обработанных водным раствором щелочи и высущенных при 100–120°.

Сигналы амидных протонов в зависимости от природы концевых групп и строения олигомеров регистрировали в спектрах ПМР в области 10–11 м. д.

Термостабильность олигомеров оценивали совмещенными методами ДТА и ДТГ на дериватографе Q-1500D (фирма MOM, ВНР) в динамических условиях на воздухе [6]. В качестве инертного вещества использовали прокаленный до 1200° оксид алюминия. Скорость нагревания составляла 2,5 град/мин, вес исследуемых веществ 200 мг, чувствительность записей ДТА и ДТГ соответственно 250 и 500 мкВ. Температуру начала деструкции определяли по началу наклона кривой ДТГ, а температуру максимальной скорости деструкции – по минимуму на этой же кривой.

Изменение температуры начала и максимальной скорости различных по составу деструкции олигомеров с одним типом концевых групп, а также потеря веса при выбранных температурах подтверждают имеющиеся в литературе сведения о влиянии химического строения олигомеров на их термостабильность [3]. Для исследуемых олигомеров эти температуры поникаются в ряду изомерных (по центральному фрагменту) структур следующим образом: *пара*- > *мета*- > *орт*-, а потеря веса продуктов увеличивается в этом же ряду.

Интересно отметить, что в той же последовательности происходит уменьшение электронной плотности на связи N–C, о чем свидетельствует увеличение значений хим. сдвига амидного протона. Величина электронной плотности, как указано в работе [7], влияет на термостабильность амидной связи. Это представляется правомерным и для олигомеров. Так, при сравнении хим. сдвигов для аналогичных структур с концевыми карбокси- и аминогруппами можно видеть, что для олигомера 3 (табл. 1) с COOH-группами δ=10,64 м. д., а температура начала потери веса 290°, тогда как для образца 10 с NH<sub>2</sub>-группами δ=10,16 м. д., а температура начала потери веса повышается до 320°.

Однако электронная плотность на амидной связи не может являться единственным показателем, определяющим уровень термостабильности ароматических олигомеров и тем более полимеров. Этот показатель в значительной мере зависит от возможности протекания химических реакций с участием концевых групп, например, таких как ацидоз и аминолиз амидной связи или реакции декарбоксилирования.

В случае олигомеров с концевыми карбоксильными группами можно попытаться исключить указанные реакции путем перевода этих групп в солевую форму. Как следует из табл. 1, термостабильность олигомидов с концевыми группами COO-Na<sup>+</sup> гораздо выше, чем у исходных

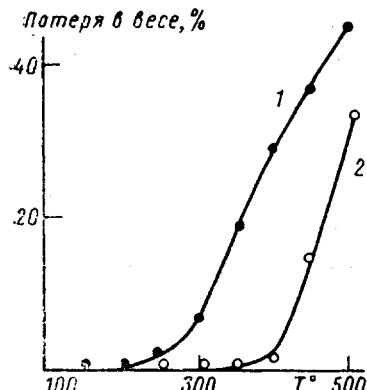


Рис. 1

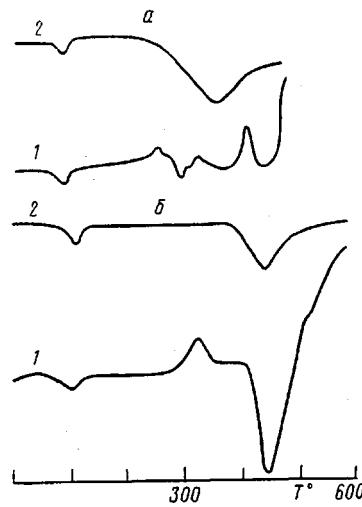


Рис. 2

Рис. 1. Потеря веса олигомеров с концевыми COOH-группами (1) и COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (2) при повышении температуры на воздухе

Рис. 2. Кривые ДТА (1) и ДТГ (2) олигомеров из *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофтальевой кислоты с концевыми COOH-группами (а) и COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (б)

соединений (рис. 1). Любопытно, что перевод карбоксильных групп в солевую форму приводит к некоторому увеличению электронной плотности на амидной группе. Однако этим трудно объяснить резкое увеличение термостабильности олигомеров.

Действительно, если сравнить дериватограммы соединений в кислой и солевой формах (рис. 2), то можно видеть, что начальные стадии деструкции для первых сопровождаются экзотермическим эффектом, тогда как для вторых — значительным эндотермическим эффектом в узком температурном интервале. По-видимому, в случае COOH-групп наблюдаемый эффект связан с химическими реакциями концевых групп. Замена активного протона этой группы на катион металла исключает эти реакции, и наблюдаемый при значительно более высоких температурах эндоэффект связан, по-видимому, с гомолитическим распадом амидных связей, приводящим к образованию радикальных продуктов, ускоряющих процесс термодеструкции.

Анилиды с аминогруппами характеризуются более высокими температурами начала потери веса по сравнению с аналогичными соединениями с карбоксильными группами. В случае *пара*-структур этот уровень достигает значений для анилидов без концевых групп (табл. 1). Объяснить это одним только эффектом увеличения электронной плотности на амидной группе и, тем самым, повышением ее термостабильности — трудно. Деструктивные процессы в этом случае вначале не связаны с потерей веса, т. е. идут без выделения газообразных и летучих продуктов. Об этом свидетельствуют результаты исследования влияния температуры переработки образцов ароматического полиамида фенилон С2, имеющих различные концевые группы (табл. 2), на его свойства.

При переработке методом прессования полимеров с концевыми карбоксильными группами происходит наибольшее падение ММ и максимальное понижение уровня прочностных свойств. ПА с концевыми аминогруппами имеет более высокие прочностные характеристики, но уже при 330° в полимере образуются спшивки, приводящие к потере его растворимости. С увеличением температуры переработки процессы взаимо-

Таблица 1

## Влияние строения олигоамидов на их термостабильность

Образец, №	Олигомер	Температура начала деструкции, °С	Температура мак- симальной скорости деструкции, °С	Потеря веса (%) при Т°		$\delta_{\text{NHCO}}$ , м. д.
				300	350	
1		240	355	17,0	37,0	10,80
2		290	385	2,0	19,0	10,65
3		290	320	6,0	28,0	10,70
4		425	487	0	2,1	10,55
5		300	345	3,0	17,1	10,64
6		445	490	0	1,0	10,50

Продолжение

Образец, №	Олигомер	Температура начала деструкции, °C	Температура мак- симальной скорости деструкции, °C	Потеря веса (%) при Т°		$\delta_{\text{NHCO}} \cdot$ м. д.
				300	350	
7		310	410	5,0	23,0	10,50
8		465	510	0	1,5	10,40
9		260	290	7,0	12,3	10,25
10		320	350	0	3,5	10,15
11		355	390	0	2,0	10,00
12		360	-	0	4,2	10,48
13		370	-	0	3,0	10,40

Таблица 2

Влияние температуры прессования образцов ароматического полiamида фенилона С2 с различными концевыми группами на характеристики пластмасс

$\eta_{уд}$ в $H_2SO_4$	Концевые группы		Падение $\eta_{уд}$ в $H_2SO_4$ , %	Ударная вязкость, МПа	Падение $\eta_{уд}$ в $H_2SO_4$ , %	Ударная вязкость, МПа
	тип	$c \cdot 10^{-5}$ , моль/г				
	при температуре переработки $T^\circ$					
			335		350	
1,30	-COOH	5,12	25,2	27,6	37,1	19,4
	-COONa	-	10,4	42,6	15,5	
1,27	-NH <sub>2</sub>	5,43	Не растворяется	50,0	Не растворяется	37,6

действия аминогрупп с амидной связью идут более интенсивно, снижая прочность пластмассы. При использовании фенилона С2 с карбоксильными группами, переведенными в солевую форму, удается получать пластмассу в диапазоне температур 330–350° с хорошо воспроизводимыми высокими показателями.

Таким образом, проведенные исследования показали, что свойства олиго- и полiamидов в значительной мере зависят от природы концевых групп. Полиамиды, содержащие концевые карбоксильные группы в солевой форме, обладают повышенной устойчивостью к высоким температурам по сравнению с полимерами, имеющими амино- и карбоксигруппы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. С. 258.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. 326 с.
3. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М., 1975. С. 107.
4. Соколов Л. Б., Федотов Ю. А., Зотова Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 105.
5. Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977. С. 304.
6. Уэнделандт У. Термические методы анализа. М., 1978. С. 189.
7. Болдузев А. И., Курганова М. Н., Терехина Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 2279.

Научно-производственное объединение  
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию  
20.02.89

Тульский государственный педагогический  
институт им. Л. Н. Толстого