

УДК 678.86:536.4

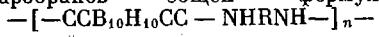
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИАМИДО-*m*-КАРБОРАНОВ

**В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова,  
Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес**

Ранее был описан синтез полиамидо-*m*-карборанов из дихлорангидрида *m*-карбоникарбоновой кислоты и различных ароматических и алифатических диаминов [1].

Данная работа посвящена исследованию термостойкости этих полиамидо-*m*-карборанов на воздухе и в инертной атмосфере методами динамического термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии.

Рис. 1. Кривые динамического ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин полиамидо-*m*-карборанов общей формулы



Значения R: 1 — *n*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 2 — *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; 3 — *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — O — *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

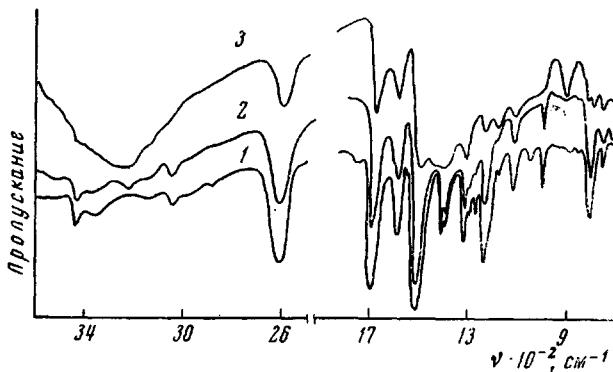
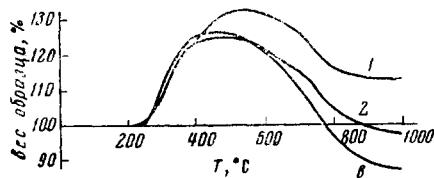


Рис. 2. ИК-спектры *n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниламида:

1 — исходный полимер, 2 — прогретый в вакууме  $3 \cdot 10^{-3}$  мм при 250° в течение 1 часа; 3 — прогретый на воздухе при 250° в течение 1 часа

При изучении термоокислительной деструкции полиамидо-*m*-карборанов методом ТГА на воздухе оказалось, что все они начинают прибавлять в весе уже при 230—250° (рис. 1).

Увеличение веса продолжается до 450—550°, достигая 25—33%, после чего у всех полимеров начинается потеря в весе.

В ИК-спектрах исходных полимеров наблюдаются полосы, характеризующие поглощение как органической части полимера, так и карборанового ядра.

ИК-спектр пленки исходного поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниламида (рис. 2) содержит полосу  $2600\text{ cm}^{-1}$ , соответствующую валентным В—Н колебаниям карборанового ядра [2]. Наличие вторичной амидной группировки в полимере подтверждается полосами в области  $3400$ — $3300\text{ cm}^{-1}$  (колебания связанный NH-группы), полосами  $\sim 1700$ ,  $\sim 1520$  и  $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$  (так называемые «амидные полосы»). В спектре этой же пленки, прогретой на воздухе при  $250^\circ$  в течение часа (рис. 2, кривая 3),

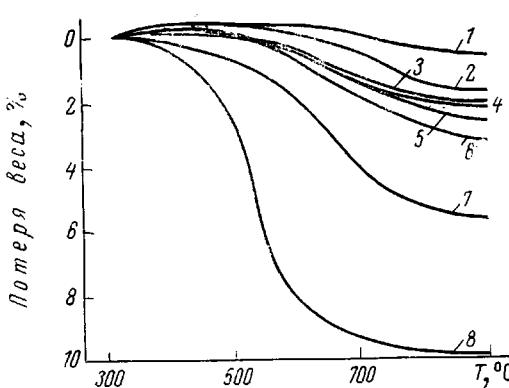


Рис. 3. Кривые динамического ТГА полиамидо-*m*-карборанов при нагревании в атмосфере гелия со скоростью повышения температуры  $5\text{ град/мин}$

Значения R в аминной компоненте полиамидо-*m*-карборанов: 1 —  $n\text{-C}_6\text{H}_5$ ; 2 —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-n-C}_6\text{H}_4$ ; 3 —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-n-C}_6\text{H}_4$ ; 4 —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S-n-C}_6\text{H}_4$ ; 5 —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-n-C}_6\text{H}_4$ ; 6 —  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-n-C}_6\text{H}_4\text{-O-n-C}_6\text{H}_4$ ; 7 — полiamид на основе  $4,4'$ -диамино-3,3'-диметилдифенилметана; 8 —  $(\text{CH}_2)_6$

появляются сильные полосы поглощения в области  $\sim 3270$  и  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям группы В—ОН [3].

На основании этого можно предположить, что увеличение веса полимеров при нагревании их на воздухе вызвано взаимодействием карборанового ядра с влагой и кислородом воздуха, которое сопровождается, по-видимому, частичным разложением органической части полимера.

При температурах выше  $450$ — $550^\circ$  потеря в весе полиамидо-*m*-карборанов происходит, вероятно, за счет интенсивного разложения органической части полимера и дегидратации борной кислоты до борного ангидрида. При нагревании до  $1000^\circ$  все полиамидо-*m*-карбораны почти полностью превращаются в борный ангидрид, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные по сравнению веса остатка полимера после нагревания на воздухе до  $1000^\circ$  с рассчитанным весом  $\text{B}_2\text{O}_3$ , который образуется при полном окислении полимера

Исходный диамин	$4,4'$ -диамино- дифенил	$4,4'$ -диамино- дифенилоксид	<i>n</i> -фенилен- диамин
Вес остатка после нагревания полимера на воздухе до $1000^\circ$ , %	97,5	87,8	112,5
Количество $\text{B}_2\text{O}_3$ , образующегося при полном окислении полимера, % от веса исходного полимера	91,5	87,5	114,4

При изучении термической деструкции полиамидо-*m*-карборанов методом ТГА в инертной атмосфере было показано, что большинство исследованных ароматических полиамидо-*m*-карборанов при нагревании до  $900^\circ$  теряют в весе не более 3% (рис. 3, кривые 1—5).

Введение в ароматическую часть полимера боковых метильных групп увеличивает потери в весе при  $900^\circ$  до 5,8% (рис. 3, кривая 7).

Замена ароматической части полиамидо-*m*-карборана на алифатическую приводит к увеличению потери в весе до 10% (рис. 3, кривая 8).

Следует отметить закономерный рост потерь веса ароматических полиамидо-*m*-карборанов при  $900^\circ$  (от 0,7 до 5,8%) при увеличении органической части полимера.

С целью изучения термоокислительной стойкости полиамидо-*m*-карборанов пленку полиамида из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина подвергали термической обработке в вакууме 2–5·10<sup>-2</sup> мм до 250, 300, 500, 700 и 1000° со скоростью 8–10 град/мин.

Пленка полимера, прогретая в вакууме до 250°, сохраняет свои механические свойства, растворимость в органических растворителях, исходную приведенную вязкость и цвет. Спектр ее (рис. 2, кривая 2) почти не изменяется по сравнению со спектром исходной пленки, лишь полосы, со-

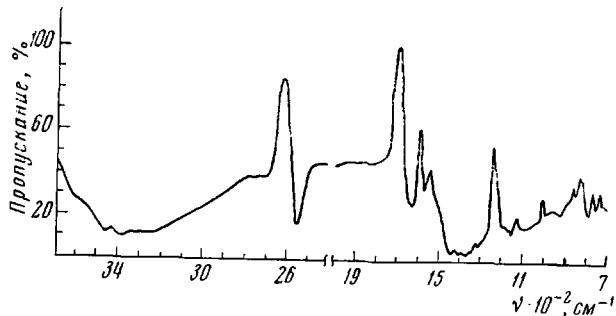


Рис. 4. Дифференциальный спектр пленки поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниламида, прогретой в вакууме 3 · 10<sup>-3</sup> мм при 300° в течение 1 часа (для сравнения использована пленка исходного полимера)

ответствующие амидной группе, несколько уменьшаются по интенсивности.

Однако уже при нагревании до 300° пленка желтеет и частично теряет растворимость в органических растворителях.

Элементарный состав полимера, прогретого до 300°, мало отличается от элементарного состава исходного полимера.

При более высоких температурах пленка полиамидо-*m*-карборана становится хрупкой, чернеет и полностью теряет растворимость в органических растворителях. С увеличением температуры меняется и элементарный состав пленки, в которой значительно снижается содержание водорода (с 5,54 до 1,08%). ИК-спектры прогретых пленок, полученные дифференциальным методом, также свидетельствуют о том, что заметные изменения в структуре полимера начинаются при 300°.

Типичный пример дифференциального спектра приведен на рис. 4. При получении этого спектра в спектрометр помещали пленку поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниламида, прогретого до 300°, а в луч сравнения — пленку исходного полимера.

Как видно из рис. 4, в спектре происходит уменьшение интенсивности полос поглощения карборанового ядра (~ 2600 см<sup>-1</sup>) и появляется полоса поглощения ~ 2560 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям В—Н в производных дикарбаундекаборана [4]. Уменьшается интенсивность полос поглощения, характерных для амидной группы (1700, 1520 и 1200 см<sup>-1</sup>) и бензольного кольца (1600 см<sup>-1</sup>).

В спектре появляется также сильное поглощение в области 3500–3200 и 1450–1300 см<sup>-1</sup>, которое может быть обусловлено наличием в полимере борной кислоты. С увеличением температуры до 500° все указанные изменения в ИК-спектрах усиливаются.

На основании изложенных выше данных можно считать, что при нагревании выше 300° в вакууме в структуре полиамидо-*m*-карборанов начинают происходить изменения, которые сопровождаются выделением водорода, превращением карборанового ядра в анион дикарбаундекаборана, исчезновением NH-групп и некоторым окислением полимера (появление OH-групп в ИК-спектрах прогретых пленок).

Полиамидо-*m*-карбораны после нагревания в вакууме становятся более устойчивыми к термоокислительной деструкции, чем до нагревания. Криевые ТГА пленок этих полимеров при нагревании на воздухе (рис. 5) показывают, что даже предварительная термообработка до 300° смешает

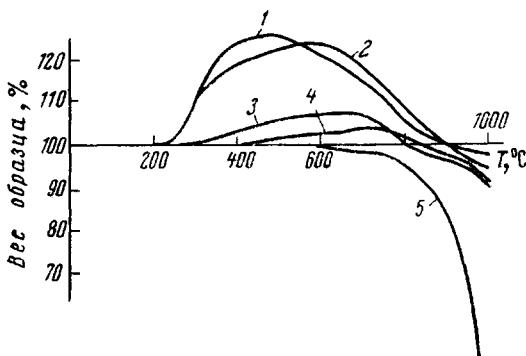


Рис. 5. Кривые динамического ТГА полииамидо-*m*-карборанов, предварительно прогретого в динамическом режиме в вакууме. Кривые сняты при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин:

1 — исходный полимер, 2 — прогрет до 300, 3 — 500, 4 — 700 и 5 — до 1000°.

ется на его поведении на воздухе при высоких температурах. Этот полимер не теряет в весе до 600°. При нагревании до 750° потери веса не превышают 2%, и лишь при более высоких температурах скорость потери веса возрастает, достигает 20% при 900°; далее полимер быстро разлагается.

### Экспериментальная часть

Условия получения полимеров и их характеристики описаны в [1].

Динамический термогравиметрический анализ проводили на электронных термовесах В-60 фирмы «Дам» (Франция) на воздухе и в атмосфере гелия. Скорость нагревания 5 град/мин, навеска полимера 20 мг.

ИК-спектры были получены на двухлучевом спектрометре UR-20 в области 400—3700 см<sup>-1</sup>. В качестве образца использовали пленки полимера, полученные из раствора в тетрагидрофуране поливом на пластику КБг.

Для того, чтобы более точно обнаружить изменения, происходящие с пленкой полимера при нагревании, использовали дифференциальный метод. Для этого были приготовлены две пленки полимера одинаковой толщины, спектры которых полностью компенсируются при помещении одной из них в луч сравнения.

Далее одну из этих пленок нагревали и использовали в качестве образца, а неизмененную — помещали в луч сравнения. При этом перо прибора на тех участках, где поглощение отсутствует, выводили на середину шкалы; полосы, интенсивность которых уменьшилась в прогретом полимере, высывались вверх, а полосы, соответствующие колебаниям вновь появившихся структурных единиц — вниз.

### Выводы

1. Методом динамического термогравиметрического анализа установлено, что полиамидо-*m*-карбораны начинают изменяться на воздухе при 230—250°, постепенно превращаясь при более высоких температурах в борный ангидрид.

2. Ароматические полиамидо-*m*-карбораны обладают высокой термостойкостью в инертной атмосфере и теряют в весе при нагревании до 900° не более 6%.

3. Предварительная термообработка полиамидо-*m*-карборанов в вакууме значительно повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 I 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.
  2. Л. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 5, 1046, 1968.
  3. F. Miller, C. Wilkins, Analyt. Chem., 24, 1253, 1952.
  4. M. Hawthorne, D. Young, P. Garret, D. Owen, S. Schwerin, F. Tebbe, P. Wegner, J. Amer. Chem. Soc., 90, 863, 1968.
- 

## AN INVESTIGATION OF THE STABILITY OF POLYAMIDO- $\mu$ -CARBORANES

*V. V. Korshak, V. G. Danilov, L. G. Komarova, N. I. Bekasova,  
L. A. Leites*

### Summary

IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis showed that polyamido- $\mu$ -carboranes oxidize at 230°—250° C gradually forming boric anhydride if heated in the presence of air. Polyamido- $\mu$ -carboranes are very thermostable in an atmosphere of an inert gas and they decrease no more than 6% in weight while being heated to 900° C. Preliminary heat treatment of these polymers under vacuum increases their thermooxidative degradation stability.

---