

Выводы

1. Обменной реакцией между дилитий-*m*-карбораном и *bis*-(хлоралкилсилил)-*m*-карбораном получен новый тип карборанкремнийорганических олигомеров — олигосилил-*m*-карборан. Синтезированные соединения, идентифицированные с помощью ИК-спектров и элементарного анализа, представляют собой вязкие жидкости с молекулярным весом 800—1100, растворимые в большинстве органических растворителей.

2. Изучение фракционного состава олигомеров показало, что интервал дисперсности по молекулярным весам находится в области 600—1300.

3. Исследование термической и термоокислительной деструкции показало, что синтезированные олигосилил-*m*-карбораны начинают интенсивно разлагаться на воздухе при температуре ~ 400°, а в атмосфере инертного газа — при 500°.

Поступила в редакцию
23 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Papetti, B. B. Schoeffler, A. P. Grey, T. L. Haying, J. Polymer Sci., A9, 1623, 1964.
2. И. Д. Саришвили, М. В. Соболевский, Ю. С. Никитин, Г. И. Нестровая, А. А. Ефремова, Ж. прикл. химии, 44, 1894, 1971.

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С КИСЛОРОДНЫМ МОСТИКОМ В ЦЕПИ

*В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, Л. Б. Соколов,
В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов*

Для улучшения некоторых свойств термостойких полимеров, связанных с их переработкой, широко используют введение в полимерную цепь «шарнирного» кислородного мостика. В предыдущем сообщении [1] на примере полидифенилоксидофталамида нами было показано, что ароматические полиамиды такого типа обладают относительно высокой термостойкостью. Настоящее исследование посвящено изучению влияния изомерной формы мономерных звеньев на термостойкость полимеров.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был ряд изомерных ароматических полиамидов с кислородным мостиком в цепи (табл. 1). Синтез всех исследованных полимеров проводили в растворе в диметилацетамиде [2]. Методика изучения термического разложения полимеров в вакууме и атмосфере кислорода приведена в [1].

Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики термического разложения ряда ароматических полиамидов с кислородным мостиком в цепи показало, что кинетические кривые газовыделения в координатах давление — время для всех полимеров, кроме полимера 8 (табл. 1), по характеру аналогичны наблюдаемым для других ароматических полиамидов с гетерогруппой в цепи

Таблица 1

Характеристики исследования полимеров и процесса их деструкции *

Полимер, №	Строение элементарного звена полимера	η_1	v	$\alpha, \%$	$E, \text{ккал/моль}$		Вакуум		Кислород		$T_{\text{разм}}$, °C
					1	2	η_2	P_1	η_3	P_2	
1	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	0,40	0,116	9,6	19	38	0,51	0	0,7	24,0	500
2	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	0,56	0,433	19,0		51	0,76	0	0,12	80,0	280
3	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	1,1	1,45	41,8		71	0,46	66,0	—	—	—
4	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	1,20	1,59	37,2		—	0,19	62,2	—	—	—
5	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	0,26	0,80	12,5		14	0,43	0	0,57	21,2	475
6	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	0,74	0,985	33,7		45	1,28	0	0,5	60,0	280
7	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(Oc2ccc(NC(=O)c3ccc(C(=O)c4ccc(O)cc4)cc3)cc2)cc1-</chem>	0,90	0,257	30,0	19	68	1,05	0	0,96	40,0	470
8	<chem>-NH-C(=O)c1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(Oc3ccc(NC(=O)c4ccc(C(=O)c5ccc(O)cc5)cc3)cc2)cc1)-</chem>	0,45	2,87	71,0		48	0,66	0	0,59	—	320

* η_1 — логарифмическая вязкость исходного полимера в концентрированной серной кислоте; η_2 и η_3 — логарифмические вязкости растворимой части полимеров в концентрированной серной кислоте после прогревания в течение 30 мин. при 320° в вакууме и атмосфере кислорода соответственно; v — скорость газоизделения в вакууме при 420° (относительные единицы); α — степень превращения, рассчитанная по выходу газообразных продуктов деструкции за 30 мин. прогревания в вакууме при 420°; E_1 и E_2 — эффективные энергии активации термического разложения полимеров в вакууме в области низких и высоких температур соответственно, рассчитанные из максимальных скоростей процесса; P_1 и P_2 — содержание гель-фракций в полимерах после прогревания их в течение 30 мин. при 320° в вакууме и атмосфере кислорода соответственно, %; размягч — температура размягчения (°C), определенная по термомеханическим кривым.

[1]. Для полимера 8 наблюдается автокатализический характер распада. Причины автокатализа в полиамидах, содержащих SO_2 -группу, рассмотрены нами в работе [3].

Кинетические данные в координатах логарифм скорости — обратная температура представлены на рис. 1, из которого видно, что для большинства полимеров эффективная энергия активации термического раз-

ложении постоянна во всем исследованном интервале температур и только для полимеров 1 и 7 она повышается с ростом температуры. Это обусловлено увеличением доли гомолитических процессов распада при повышении температуры [4]. Обращает на себя внимание низкая энергия активации термического разложения полимера 5. Из анализа кинетических данных можно предположить, что это связано не только с низкими скоростями радикальных процессов распада этого полимера, но и с его пониженной по сравнению с другими полимерами этого ряда гидролитической стойко-

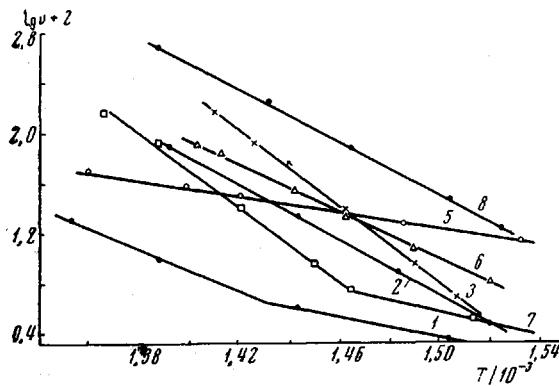


Рис. 1. Зависимость скорости термического разложения полиамидов от обратной температуры. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

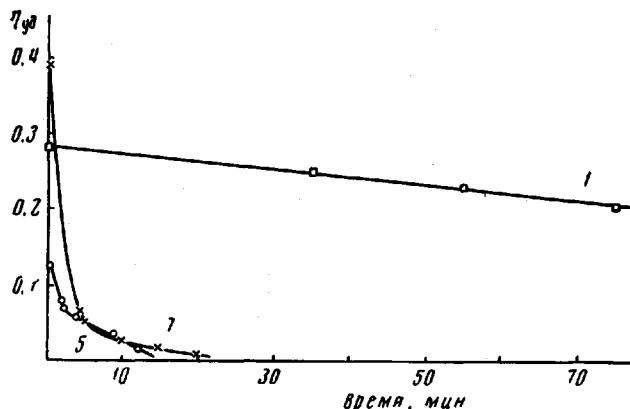


Рис. 2. Изменение удельной вязкости растворов полимеров в 96%-ной H_2SO_4 в процессе их прогревания при 130°

стью. Из этого следует, что полиамиды, содержащие эфирную связь в кислотном фрагменте, гидролизуются легче, чем полиамиды с эфирной связью в аминном фрагменте. Данные рис. 2 подтверждают этот вывод.

В работе [1] было показано, что введение кислородных мостиков в макромолекулы ароматических полиамидов приводит к некоторому понижению термической устойчивости. Это может быть обусловлено, во-первых, увеличением подвижности макроцепей (если исходить из того, что кислородный мостик — «шарнир»), во-вторых, внутримолекулярным влиянием атома кислорода на амидную связь и, в-третьих, появлением новой слабой связи. Для выяснения роли последнего фактора интересно оценить устойчивость эфирной связи в цепи ароматических полиамидов. Ее разрыв не приводит к образованию газообразных продуктов деструкции, поэтому их анализ, казалось бы, не может дать ответ на этот вопрос. Однако, учитывая, что гидролиз и последующее декарбоксилирование полимера

1 должны привести к образованию бензола, а гидролиз и декарбоксилирование полимера 5 — к образованию дифенилового эфира, можно оценить устойчивость эфирной связи по выходу бензола при термическом разложении полимера. Данные масс-спектрального анализа продуктов деструкции этого полимера (табл. 2) свидетельствуют о том, что в условиях опыта эфирная связь в цепи ароматических полиамидов разлагается со скоростью, соизмеримой со скоростью разложения амидной связи (в ~ 5 раз меньшей).

Таблица 2

Данные масс-спектрального анализа продуктов термической деструкции полиамидов
(Приведена интенсивность молекулярных пиков в относительных единицах)

Продукты	Полимер 5		Полимер 1	
	380°	440°	380°	440°
C ₆ H ₅ CN	Нет	Нет	Нет	38
C ₆ H ₆	Нет	33	7	163
CO ₂	1650	3960	1500	3420
CO	1200	604	270	528

Данные вискозиметрических измерений (табл. 1) показывают, что при относительно низких температурах (320°) в большинстве полимеров наблюдается возрастание молекулярного веса. Вероятно, в этих условиях в твердой фазе протекают поликонденсационные процессы. В полимерах 3 и 4 (табл. 1) наряду с интенсивной деструкцией (понижение η) идет быстрое структурирование. В атмосфере кислорода процессы структурирования протекают практически во всех полимерах (кроме полимера 8). Характерно, что наличие SO₂-группы в этом случае так же, как и в тех, о которых сообщено ранее [1, 3], обуславливает повышенную устойчивость полимеров к термоокислительным воздействиям.

Интересно отметить, что т. размягч. полимеров 1 и 5 — 500 и 475° соответственно. Даже наличие эфирных групп в аминном и кислотном фрагменте одновременно приводит к понижению т. размягч. лишь до 470°. Следовательно, кислородный мостик в ароматических полиамидах является довольно слабым шарниром. Это, по-видимому, обусловлено следующим обстоятельством: кислородный мостик, вопреки существующему мнению [5], не прерывает сопряжение по цепи благодаря включению неподеленной пары электронов атома кислорода в единую π -электронную систему. В результате связи C₆H₄—O—C₆H₄ имеют π -электронную составляющую, что и обуславливает их относительно высокую жесткость. Понижение т. размягч. происходит только в случае разрыхления структуры полимера либо путем введения амидной связи в мета-положение, либо путем использования мономера с громоздкой SO₂-группой.

Обращает на себя внимание тот факт, что полиамиды с кислородным мостиком в аминном фрагменте имеют т. размягч. выше, чем изомерные им полимеры с кислородным мостиком в кислотном фрагменте. В соответствии с этим и устойчивость к термическим воздействиям первых больше, чем вторых.

Обобщая полученные результаты, следует заметить, что ароматические полиамиды с кислородным мостиком в цепи по устойчивости к термическим воздействиям располагаются в ряд (табл. 1): 1 > 5 > 2 > 7 > 6 > 8 > 4 > 3. Их устойчивость к термоокислительным воздействиям убывает несколько в ином порядке: 8 > 5 > 1 > 7 > 6 > 2.

Авторы благодарят Е. Л. Вулаха за предоставление образцов ди-хлорангидрида дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой кислоты.

Выводы

1. Исследована кинетика термического разложения ряда ароматических полиамидов с кислородным мостиком в цепи. Показано, что наибольшей термической устойчивостью обладают поли-4,4'-дифенилоксидтерефталамид и поли-*n*-фенилен-4,4'-дифенилоксидамид, а наименшей — поли-4,3'-дифенилоксидтерефталамид.

2. Изучена кинетика гидролитической устойчивости некоторых полимеров этого ряда и проведена оценка устойчивости эфирной связи в цепи ароматических полиамидов.

3. Исследована термоокислительная деструкция ряда ароматических полиамидов с кислородным мостиком в цепи. Установлено, что введение SO_2 -группы в аминный фрагмент макромолекулы повышает ее устойчивость к окислению.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 I 1971

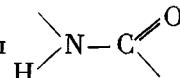
ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., А12, 610, 1970.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
3. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерий, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., А12, 2270, 1970.
4. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
5. М. И. Гугеншвили, Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1703.

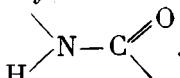
УДК 541.64 : 542.954

О ПРИРОДЕ СОПРЯЖЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

*В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий,
Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов*

Известно, что электронное облако амидной группы  имеет

π -электронную составляющую. Поэтому можно предположить, что в ароматических полиамидах амидная группа не прерывает сопряжения, а участвует в π -электронных внутримолекулярных взаимодействиях. Ранее нами [1] и авторами работы [2] при изучении ароматических и ненасыщенных полиамидов методом ЭПР было показано, что последние проявляют свойства полимеров с системой сопряжения (ПСС). В этих работах полученные результаты были объяснены с позиции участия в сопряжении

амидных групп в амидной тautомерной форме  . Указанное

предположение, по-видимому, нельзя считать единственным. Действительно, амидные группы могут участвовать в сопряжении в виде изоамид-