

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

№ 11

1973

УДК 541.64:536.4

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ**

*Балыкова Т. Н., Грибкова П. Н., Гливка Л. А.,
Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В.*

Показано, что характер термической деструкции полiamидов с 1,2- и 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами близок к деструкции полiamидов на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты, однако начало их интенсивного разложения сдвигается в область более высоких температур. Амидные группы в карборансодержащих полiamидах обладают большей гидролитической устойчивостью по сравнению с обычными полiamидами. Установлено, что *o*-карборановые группы стабилизируют амидную связь в полiamидах в большей степени, чем *m*-карборановые.

Ранее была описана термическая деструкция полiamидов *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот, у которых амидная группа непосредственно связана с углеродом карборанового ядра [1]. Цель настоящей работы — исследование термической деструкции ароматических полiamидов на основе 4,4'-диаминодифенилфлуорена-9, содержащих 1,2- или 1,7-дифенилкарборановые фрагменты в основной цепи (табл. 1). Для сравнения был исследо-

Таблица 1

Характеристика полiamидов на основе 4,4'-диаминодифенилфлуорена-9

Полиамид	Исходный дихлорангидрид кислоты	Т. разм-мягч., °C *	$\eta_{\text{пр}}^{\text{ДМАА}}$, дL/g в ДМАА	$M_w \cdot 10^4$
I	1,7-Бис-(4-карбокси-фенил)карборана	370	1,39	7,00
II	1,2-Бис-(4-карбокси-фенил)карборана	380	0,75	7,00
III	Терефталевой	400	2,25 **	4,55

* Температуры размягчения определены по термомеханическим кривым.

** Вязкость и молекулярный вес полiamида III определены в ДМФА.

ван также полiamид III, не содержащий в цепи карборановых структур на основе терефталевой кислоты и 4,4'-диаминодифенилфлуорена-9. Кроме того, была изучена термическая деструкция диамилида 1,2-бис-(4-карбокси-фенил)карборана — соединения, моделирующего элементарное звено полiamида II.

Экспериментальная часть

Синтез полимеров. Исследованные полiamиды I—III получали поликонденсацией хлорангидридов соответствующих дикарбоновых кислот с диамином по методикам [2, 3]. Полимеры дважды осаждали из 3%-ных растворов в ДМАА в воду, отфильтровывали, промывали водой, этанолом и затем сушили в вакууме 10^{-3} tor при

50° в течение 5 час. Содержание влаги в высушенных образцах по Фишеру составляло 0,6–0,8%. Пленки полиамидов были получены поливом 6%-ного раствора полимера в ДМАА. После удаления растворителя их экстрагировали этанолом в приборе Сокслета и затем сушили в вакууме 10^{-5} тор при 70–80° в течение 10 час.

Синтез дианилида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана. К раствору 0,86 мл анилина в 5 мл ДМАА, охлажденному до 10° в атмосфере аргона, добавляли 2 г хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана и перемешивали 1 час при –10° и затем 2 часа при комнатной температуре. По окончании процесса реакционную массу выливали в воду, выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, этанолом, сушили в вакууме при 60° и дважды перекристаллизовывали из этанола т. пл. 287,0–288,5°.

Найдено, %: C 62,84; 62,77; H 5,80; 5,72; N 5,51; 5,45; В 20,00; 19,92. Вычислено, %: C 62,90; H 5,67; N 5,24; В 20,02.

Условия проведения деструкции. Термическую деструкцию изучали на пленках толщиной 35–40 мкм в интервале температур 200–900° в течение 1 часа на установке, позволяющей проводить опыты в вакууме, с последующим анализом продуктов распада на хроматографе.

Исследование модельного соединения проводили в запаянных ампулах, газообразные продукты также анализировали на хроматографе.

Результаты и их обсуждение

Исследование деструкции полиамида I показало, что как и в случае полимеров на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты [1], основным газообразным продуктом распада является водород. Однако выделение заметных количеств водорода при деструкции полиамида I начинается при более высоких температурах (300–350°) (рис. 1).

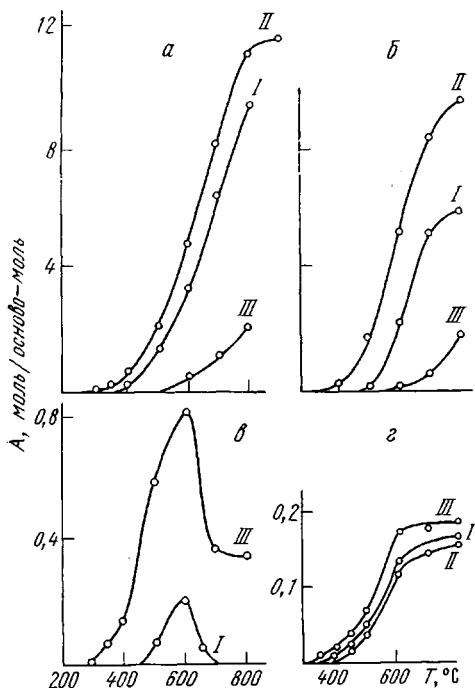


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость количества выделяющихся газообразных H_2 (a); CH_4 (b); CO_2 (c) и CO (d) (A) от температуры деструкции карборанодержащих полимеров. Цифры у кривых – номера полимеров из табл. 1

Рис. 2. Изменение прочности пленок на разрыв (1) и относительного удлинения (2) при комнатной температуре после деструкции полимера I в вакууме при различных температурах

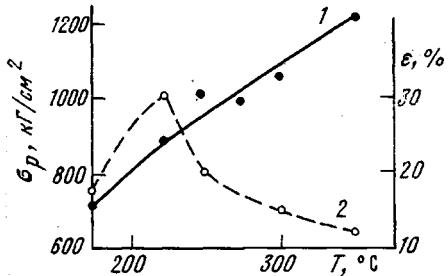


Рис. 2.

При этом следует отметить, что вплоть до 350° полимер не теряет своей растворимости и не ухудшает основных физико-механических характеристик (рис. 2).

При температуре деструкции выше 350° происходят более глубокие изменения, в результате которых образуются окислы углерода и метан. Образование окислов углерода в процессе деструкции полимера I свидетельствует о протекании гомолитических и гетеролитических процессов распада амидной связи. Хотя количество окислов углерода несколько больше, чем

в полиамидах, содержащих амидную группу вблизи карборанового ядра [1], распад полиамида I по этому направлению незначителен, что следует из сравнения процессов термической деструкции полиамидов I и III (последний не содержит карборановых ядер) [4]. Количество CO_2 при деструкции полиамида III в несколько раз больше, и выделение его начинается на 100° раньше, чем у полиамида I. Таким образом, присутствие карборановых ядер в полимерной цепи затрудняет разрыв амидной связи, особенно по гидролитическому механизму, и увеличивает устойчивость полимерной молекулы в целом.

По-видимому, основным источником выделения метана является карбоновое ядро (рис. 1). Так, при 800° количество CH_4 в продуктах деструкции полиамида I в три раза больше.

Следует отметить, что помимо газообразных продуктов деструкции полиамидов I и II, были обнаружены твердые и жидкые низкомолекулярные

Таблица 2

Состав газообразных продуктов деструкции диамида
1,2-бис-(карбоксифенил)карборана

T, °C	Условия проведения деструкции *	Состав газообразных продуктов, моль/моль			
		H_2	CH_4	CO	CO_2
200	а	0,03	—	—	—
200	б	0,10	—	—	—
300	а	0,32	—	0,03	—
300	б	2,83	—	—	0,04
400	а	1,35	—	0,07	—
400	б	8,23	0,04	—	0,10
500	а	2,25	0,02	0,09	—
500	б	8,75	0,37	0,11	0,19
600	а	3,22	0,24	0,17	—

* а — образцы тщательно высушены, б — в присутствии избытка воды.

соединения, в основном это вещества олигомерного характера, а также флуорен и ряд неидентифицированных соединений. Однако количество низкомолекулярных соединений, а также общие потери веса полиамидов I и II, по сравнению с полиамидом III, невелики.

Исследование процесса термической деструкции диамида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана показало, что он, по-существу, не отличается от полимеров I и II (табл. 2) — основным продуктом распада также является водород. Даже проведение деструкции в присутствии избытка воды вызывает образование лишь небольшого количества CO_2 , что свидетельствует об ограниченном протекании процесса гетеролитического распада амидной связи в системах, содержащих карборановые группы. Исследование кинетических закономерностей образования водорода показало, что интенсивная стадия этого процесса в основном заканчивается в течение первых 10–15 мин. Величины эффективной энергии активации, вычисленные для первых 15 мин. деструкции, невелики и составляют для полиамида I 20 ± 2 и для полиамида II — 17 ± 2 ккал/моль, а значения предэкспоненциальных множителей составляют $3,78 \cdot 10^6$ и $4,45 \cdot 10^5$ л/моль·мин соответственно.

На основании этих данных можно заключить, что образование водорода в процессе деструкции полиамидов I и II, по-видимому, связано в основном с гетеролитическим разрушением В–Н-связей в карборанодержащих полиамидах.

В [1] было показано, что первая стадия разложения полиамидов, содержащих *m*-карборановые ядра в цепи, обусловлена расщеплением карбо-

рановых структур под действием амидной связи. Образовавшиеся при этом гидролитически и термически неустойчивые дикарбаундекаборановые структуры и являются источником водорода. Состав продуктов деструкции эквимольной смеси *m*-карборана и бензанилида находится в полном соответствии с вышесказанным предположением (табл. 3). Производные дикарбаундекаборана в виде тетраметиламмониевой соли были выделены из продуктов деструкции смеси и идентифицированы методом ИК-спектроскопии. При этом была обнаружена полоса поглощения в области 2560 cm^{-1} , характерная для связей В–Н в производных дикарбаундекаборана. За-

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термической деструкции
m-карборана, бензанилида и их эквимольной смеси
в вакууме в течение 1 часа

Исследованные соединения	$T, ^\circ\text{C}$	Состав газообразных продуктов деструкции, моль/моль			
		H_2	CH_4	CO_2	CO
<i>m</i> -Карборан Бензанилид Смесь	450	Следы	—	—	—
		Следы	—	—	Следы
		0,025	—	—	0,07
<i>m</i> -Карборан Бензанилид Смесь	500	0,001	—	—	—
		0,002	—	0,18	0,08
		0,630	0,03	0,18	0,11
<i>m</i> -Карборан Бензанилид Смесь	550	0,026	Следы	—	—
		0,004	—	0,20	0,09
		0,725	0,04	0,11	0,07

метные изменения наблюдали и в ИК-спектрах пиролизованных остатков полiamидов I и II. С повышением температуры деструкции наблюдается закономерное уменьшение полосы поглощения в области 2600 cm^{-1} , а также полос поглощения, характерных для амидной связи.

Известно [4–8], что *o*- и *m*-изомеры карборана довольно легко подвергаются действию нуклеофильных реагентов (в частности, различных аминов) с образованием производных дикарбаундекаборана, причем способность изомеров карборана к такого рода реакциям находится в соответствии с их электроотрицательностью (*ortho*->*meta*->*para*-) [6, 7].

Несмотря на сходство термической деструкции полiamидов I и II, глубина и скорость их разложения различны. Так, в продуктах деструкции полiamida II, содержащего *ortho*-карборановые группы, совершенно отсутствует двуокись углерода, т. е. процесс гидролиза амидной связи фактически не имеет места. Однако, как видно из рис. 1, разрушение самого карборанового ядра происходит в большей степени; выделение водорода начинается уже при 150 – 200° и протекает с большей скоростью, чем у *meta*-карборанодержащего полiamида I.

Так как полiamиды I и II содержат одинаковое число ароматических фрагментов в цепи, то большее количество метана в продуктах деструкции полiamida II также свидетельствует о более глубоком разрушении карборановых структур в этом полимере.

Таким образом, из анализа экспериментальных данных следует, что введение карборановых структур в обычные ароматические полiamиды значительно увеличивает термическую устойчивость полимерной цепи в целом.

Введение в полимерную цепь дифенилкарборановых фрагментов вместо карборановых приводит к тому, что реакции нуклеофильного расщепления карборановых систем протекают при более высоких температурах.

Авторы выражают благодарность Я. С. Выгодскому за предоставление модельного соединения и полимера III.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, В. И. Станко, Т. Н. Востrikova, Авт. свид. 235299, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 5, 74.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайдев, Высокомолек. соед., А9, 658, 1967.
4. В. В. Рода, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 2550, 1968.
5. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Докл. АН СССР, 163, 110, 1965.
6. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ж. общ. химии, 38, 662, 1968.
7. Л. И. Захаркин, А. И. Львов, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, серия химич. 1965, 1905.
8. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, серия химич. 1968, 2661.