

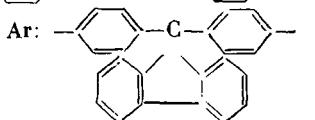
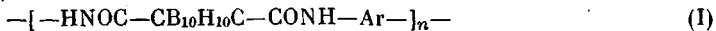
УДК 541.64:536.4

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

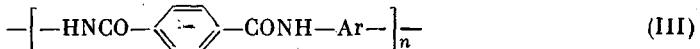
*В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова,  
Т. Н. Балыкова, Ю. Л. Аветисян, Н. И. Бекасова,  
Л. Г. Комарова, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова*

Исследована термоокислительная деструкция карборансодержащих полiamидов различного строения в диапазоне температур 200–500°. Показано, что первой стадией процесса разложения является прямое окисление карборанового ядра, приводящее к повышению общей термоокислительной устойчивости таких полимеров по сравнению с обычными ароматическими полiamидами.

Ранее была описана термическая деструкция ароматических полiamидов, содержащих в основной цепи *m*-карборановые фрагменты [1, 2]. Настоящая работа посвящена исследованию термоокислительной деструкции полимеров на основе дихлорангидридов 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты (I) и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана с 9,9-бис-(4-аминофенил)флуореном (II).



В аналогичных условиях был исследован полiamид на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена



Полимеры получали низкотемпературной поликонденсацией [3, 4]. Для исследования деструкции готовили пленки толщиной 20–30 мкм, которые очищали экстракцией метанолом в аппарате Сокслета в течение 24 час., сушили при 80° в вакууме 10<sup>-1</sup> тор, а затем при 10<sup>-5</sup> тор в течение 6 час. при той же температуре. Термоокислительную деструкцию проводили в ампулах объемом 20–22 мл при давлении кислорода 400 тор, что соответствует в каждом случае приблизительно 8 молям кислорода на моль структурной единицы полимера. ДТА полимеров проводили на дериватографе фирмы «МОМ» при скорости нагревания 4,5 град/мин.

В исследованном интервале температур (200–500°) в атмосфере сухого кислорода состав и количественное соотношение газообразных продуктов деструкции полiamидов I и II заметно отличаются от состава продуктов их деструкции в вакууме. Если при разложении полiamida I в вакууме окись углерода появляется при температуре 350° [1], то в присутствии кислорода при 250° наряду с CO обнаруживаются заметные количества CO<sub>2</sub>. Температура начала выделения CO при деструкции полiamida II в присутствии кислорода по сравнению с вакуумом также сдвинута в область более низких температур (табл. 1). Следует отметить, что обра-

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термоокислительной деструкции полiamидов  
(Продолжительность нагревания – 1 час)

T, °C	Поглощенный O <sub>2</sub> , моль/моль вещества	Газообразные продукты, моль на моль структурной единицы				
		общая массовая доля, %	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
<b>Полиамид I</b>						
100	–	–	Следы	–	–	–
150	–	0,05	0,14	–	–	–
200	0,21	0,08	0,23	–	–	–
300	3,05	3,80	2,09	–	0,18	0,32
400	5,85	6,70	3,02	0,03	0,36	0,49
500	7,80	15,11	3,60	0,26	1,22	0,82
<b>Полиамид II</b>						
250	0,08	–	Следы	–	–	–
300	0,88	1,09	0,21	–	0,12	0,06
400	4,96	13,64	1,51	Следы	1,36	1,08
500	6,65	28,16	4,25	0,40	2,34	2,78
<b>Полиамид III</b>						
300	–	–	–	–	Следы	–
350	1,67	11,22	–	–	0,86	0,58
400	4,07	43,11	Следы	–	3,76	1,52
500	8,15	70,70	0,01	Следы	5,65	3,04

Таблица 2

Состав продуктов термоокислительной деструкции *m*-карборана и 1,7-дифенил-*m*-карборана  
(Продолжительность нагревания – 1 час)

T, °C	<i>m</i> -Карборан			1,7-Дифенил- <i>m</i> -карборан		
	поглощенный O <sub>2</sub>	количество газов			поглощенный O <sub>2</sub>	количество газов
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO		
моль/моль вещества						
200	–	–	–	–	–	–
225	0,18	0,03	–	–	–	–
250	0,83	0,13	0,02	0,01	–	–
300	1,26	3,16	–	0,56	0,21	0,72
350	Окисление протекает со взрывом			2,60	2,41	Следы
						1,42

зование окислов углерода при термоокислительной деструкции полiamидов III, не содержащего карборановых группировок, наблюдается в области температур 325–350° (табл. 1).

Принципиально имеются три возможности образования окислов углерода при окислении полiamидов: 1) гидролиз и гомолиз амидной группы, 2) окисление ароматической части макромолекулы, 3) окисление углеродной части карборанового ядра. Первые два варианта окисления могут протекать во всех трех исследованных полимерах в области температур 325° и выше (табл. 1), а третий вариант – только в полiamидокарборанах I и II. Из этого следует, что образование окислов углерода в полiamидах I и II при температурах 250–300°, по-видимому, связано с окислением карборанового ядра. Это находится в соответствии с данными, полученными при окислении *m*-карборана и 1,7-дифенил-*m*-карборана (табл. 2). Как было показано ранее [5], разложение *m*-карборана и 1,7-дифенил-*m*-карборана в вакууме наступает только при 525 и 400° соответственно и сопровождается выделением H<sub>2</sub>, в то время как в присутствии кислорода, наряду с H<sub>2</sub> образуются заметные количества окислов углерода (табл. 2). С по-

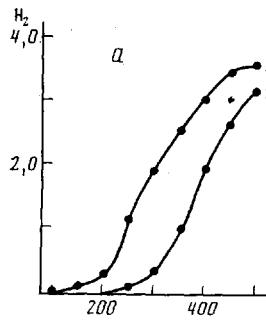


Рис. 1

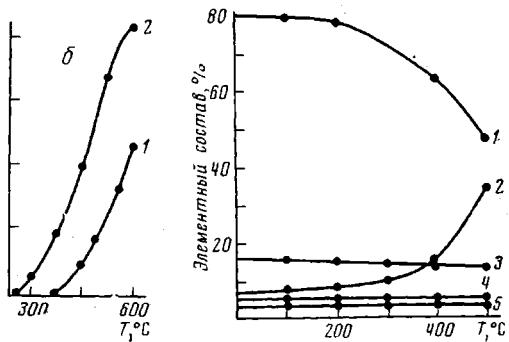


Рис. 2

Рис. 1. Количество  $H_2$  (моль на моль структурной единицы), образующегося при разложении полиамидов I (а) и II (б) в вакууме (1) и в присутствии кислорода (2)

Рис. 2. Изменение элементного состава полимера II после термоокислительной деструкции в зависимости от температуры: 1 – углерод, 2 – кислород, 3 – бор, 4 – водород, 5 – азот

вышением температуры деструкции количество окислов углерода увеличивается и при  $500^\circ$  составляет  $\sim 2$  и  $5$  молей на элементарное звено для полиамидов I и II соответственно. Образование значительных количеств окислов углерода при температурах  $350$ – $500^\circ$  связано, по-видимому, с тем, что наряду с окислением карборановых групп имеет место и окисление ароматических фрагментов [6], причем значительно большее количество окислов углерода, найденное в продуктах термоокисления полиамида II, по всей вероятности, можно объяснить повышенным содержанием в нем углеродной части по сравнению с полиамидом I (соотношение углерода и бора в полиамиде I составляет  $2,8$ , а в полиамиде II —  $4,1$ ).

Газообразные соединения являются единственными продуктами деструкции полиамида I, в то время как при деструкции полиамида II образуется некоторое количество низкомолекулярных соединений. Необходимо отметить, что количество  $H_2$ , образующееся в процессе окисления полиамидов I и II, значительно больше, чем при термической деструкции при той же температуре [1, 2]. Температура начала образования  $H_2$  в условиях термоокисления для полимера I лежит в области  $100^\circ$ , для полимера II — в области  $250^\circ$ , в то время как в вакууме полимеры I и II начинают разлагаться при  $200$  и  $300^\circ$  соответственно (рис. 1). Основные закономерности процесса термоокисления в равной мере можно отнести как к полиамиду I, так и к полиамиду II, однако, как следует из данных, представленных в табл. 1, начало образования водорода и окислов углерода в полиамиде II наблюдается при более высоких температурах. Таким образом, наличие в карборановом ядре фенильных заместителей затрудняет процесс его окисления. Аналогичные данные были получены и при исследовании процессов окисления *m*-карборана и его дифенилзамещенного аналога (табл. 2).

Этот экспериментальный факт, по-видимому, связан со стерическим эффектом фенильных заместителей, препятствующих взаимодействию карборанового ядра с кислородом. Не исключено, что наличие фениленового мостика между амидной группой и карборановым ядром ослабляет их взаимное электроноакцепторное влияние, что, в конечном счете, приводит к более устойчивому состоянию полимерной системы в целом.

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что разложение полиамидо-карборанов, *m*-карборана и 1,7-дифенил-*m*-карборана в присутствии кислорода начинается с выделения водорода. Последующее повышение температуры деструкции приводит к образованию окислов углерода. На

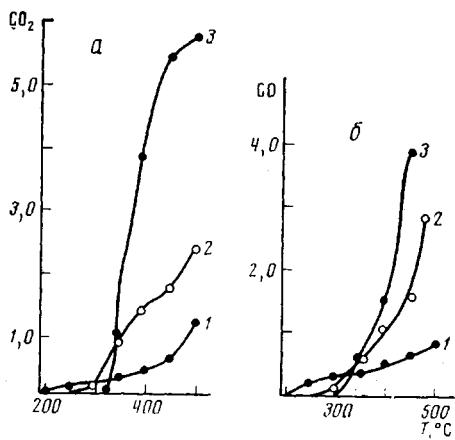


Рис. 3

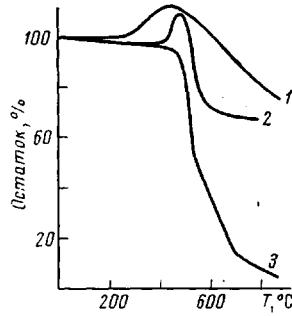


Рис. 4

Рис. 3. Количество  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{CO}$  (моль на моль структурной единицы) (б), образующегося при деструкции полiamидов I (1), II (2) и III (3) в присутствии кислорода

Рис. 4. Данные ДТА полiamидов I (1) II (2) и III (3) на воздухе (скорость нагревания — 4,5 град/мин)

основании этого факта можно сделать вывод о том, что первой стадией термоокислительной деструкции полiamидокарборанов является прямое окисление В—Н-связей карборанового ядра, приводящее к образованию В—О—В- и В—ОН-связей, что подтверждается ИК-спектроскопией (появление полос поглощения в области  $1400$  и  $3200 \text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний В—О—В- и В—ОН-связей) [7], а также данными элементного состава термолизованных остатков полимеров (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что количество кислорода в термолизованных остатках полiamida II с ростом температуры заметно увеличивается. Следует отметить, что характерной особенностью процесса окисления исследованных полiamидов I и II является поглощение заметных количеств кислорода при довольно низких температурах (табл. 1). При этом остатки полимеров обнаруживают значительное увеличение в массе: например, для полiamida I привес составлял от 13% (при  $250^\circ$ ) до 16% (при  $500^\circ$ ) исходной массы образцов за 1 час нагревания. Если учесть, что наряду с поглощением  $\text{O}_2$  полимером имеют место и потери в массе, обусловленные выделением окислов углерода, то количество связанныго полимером кислорода в интервале температур  $250$ — $500^\circ$  составляет 20—30 мас.%.

Мы исследовали также термоокислительную устойчивость соединений, моделирующих основное звено полiamидов I и II: дианилида 1,7-*m*-карбоникарбоновой кислоты (M-1) и дианилида 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана (M-2). Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что процесс окисления полимеров и соответствующих модельных соединений происходит по тождественному механизму (табл. 1 и 3). Так же, как и в случае полимеров, наличие фенильных заместителей у карборанового ядра в соединении M-2 затрудняет процесс его окисления, вследствие чего начало образования газообразных продуктов деструкции, а также поглощение  $\text{O}_2$  сдвинуто в область более высоких температур ( $250$ — $300^\circ$ ) по сравнению с соединением M-1 ( $200^\circ$ ).

Таким образом, кислород оказывает существенное влияние на процесс деструкции полiamидокарборанов. Если по данным термогравиметрических исследований на воздухе, можно говорить о незначительных потерях в массе и повышенной термической устойчивости полимеров такого строения, то детальное исследование процесса окисления полiamидокарборанов свидетельствует о протекании глубоких превращений в структуре полиме-

Таблица 3

Состав газообразных продуктов термоокислительной деструкции модельных соединений (моль на моль вещества)  
(Продолжительность нагревания — 1 час)

Шифр	T, °C	Поглощенный O <sub>2</sub>	Газообразные продукты			
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
M-1	200	0,48	0,06	—	—	—
	250	0,64	0,47	—	Следы	—
	300	1,22	1,55	—	0,08	0,13
	350	2,73	1,87	0,02	0,18	0,11
	400	3,11	2,04	0,04	0,27	0,27
	450	4,90	2,40	0,17	0,82	0,76
	500	4,65	2,90	0,23	0,58	0,82
M-2	250	—	Следы	—	—	—
	300	0,39	0,27	—	—	—
	350	0,91	0,56	—	0,07	Следы
	400	2,53	1,17	—	0,71	0,52
	450	6,60	3,02	0,07	1,40	0,86
	500	8,70	2,54	0,25	2,30	4,13

ра, которое сопровождается поглощением значительных количеств кислорода. Однако следует отметить, что хотя количество окислов углерода, образующихся при окислении полиамидокарборанов, велико по сравнению с деструкцией в вакууме, оно значительно меньше, чем в случае полиамида III (рис. 3, табл. 1).

На основании вышеизложенных данных можно сделать вывод о том, что причиной увеличения в массе полиамидокарборанов при нагревании на воздухе (рис. 4) является окисление карборанового ядра кислородом воздуха с образованием нелетучих кислородсодержащих соединений бора. Однако эта причина не является единственной. Термолизованные остатки полиамидов, как было установлено ранее [1, 2], во влажной атмосфере претерпевают вторичные гидролитические превращения с образованием борной кислоты и H<sub>2</sub>, что также приводит к дополнительному увеличению в массе остатков полимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1557, 1972.
2. В. В. Коршак, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, Л. А. Глисса, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A15, 2441, 1973.
3. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 31, 89.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Л. А. Глисса, В. И. Станко, Т. Н. Вострикова, Авт. свид. 235299, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 5, 74.
5. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Ж. общ. химии, 43, 2258, 1973.
6. А. Б. Блюменфельд, Н. Я. Валецкая, Б. М. Коварская, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., B14, 403, 1972.
7. F. Miller, S. Wilkins, Analyt. Chem., 24, 1258, 1952.