

УДК 541.64:547.244

**О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ *m*- И *n*-КАРБОРАНОВЫЕ
ФРАГМЕНТЫ**

***B. B. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова,
T. H. Балыкова, H. И. Бекасова, M. P. Пригожина,
L. Г. Комарова***

Проведено исследование термической устойчивости полиамидов, содержащих *m*- и *n*-карборановые фрагменты как в кислотной, так и в аминной компоненте. Показано, что на поведение полимеров при повышенных температурах оказывает существенное влияние не только изомерия карборанового ядра, но и его расположение относительно NH-группы амидной связи.

Ранее было показано [1], что *m*- и *n*-карборановые фрагменты оказывают различное влияние на процесс деструкции полиамидов. Если при введении в цепь полиамида *m*-карборановых фрагментов значительно повышалась устойчивость NH—CO-групп к действию температуры и влаги, то в присутствии *n*-карборановой группировки наблюдается усиленный гидролиз амидной связи.

В данной работе проведено изучение термической устойчивости ряда полимеров в зависимости от места нахождения карборанового ряда по отношению к амидной группе. С этой целью были исследованы полимеры, содержащие *m*- и *n*-карборановые фрагменты в кислотной (I, IV), в аминной (II, V), а также одновременно — в кислотной и аминной компонентах (III и VI). Структура исследованных полимеров представлена в табл. 1.

Исследованные полимеры были получены низкотемпературной поликонденсацией по описанным методикам [2–5].

Процессы деструкции изучали в изотермических условиях нагревания в широком диапазоне температур (100–800°) в вакууме. Продукты разложения анализировали на хроматографе «Цвет», термолизованные остатки исследовали методом элементного анализа и ИК-спектроскопией.

Так как деструкция полиамидов I–IV подробно исследована ранее [1, 6], в настоящей работе приводятся лишь те результаты, которые необходимы для сравнения с *n*-карборансодержащими полиамидами.

Данные, полученные при исследовании термической устойчивости *m*-карборансодержащих полиамидов различного строения, свидетельствуют о том, что все они разлагаются по одинаковому механизму. Процесс разложения начинается с расщепления карборанового ядра под действием —NH—CO-групп. В результате этого основным продуктом деструкции является водород [1, 6, 7]. Однако глубина и скорость спада полимера в значительной степени зависят от взаимного расположения NH-группы амидной связи и карборанового ядра.

Если при деструкции полиамида I, у которого карборановое ядро входит в состав кислотной компоненты, образование водорода наблюдается при 200° (рис. 1), то в полимерах II и III некоторое количество водорода было обнаружено уже при комнатной температуре. ИК-спектры полиами-

да II содержат интенсивную полосу поглощения в области 2560 см^{-1} , свидетельствующую о наличии аниона дикарбаундекаборана — продукта расщепления карборанового ядра, тогда как в полиамиде I такие структуры появляются лишь после прогревания при 300° .

Полимер III занимает по термостойкости как бы промежуточное положение между полиамида I и II. Хотя образование водорода при деструкции полимера III начинается примерно в том же температурном интервале, что и при деструкции полимера II и одинаково по количеству (рис. 1), наличие в структуре полимера III двух карборановых фрагментов на элементарное звено свидетельствует о том, что карборановые фрагменты в полимере III разрушаются в меньшей степени. В связи с этим

Рис. 1. Количество водорода, образующегося при деструкции полимеров в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре. Здесь и на рис. 2, 3 цифры у кризисов — номера образцов полимеров

Рис. 2. Глубина разложения полимеров в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре

Рис. 3. Количество двуокиси углерода, образующейся при деструкции полимеров в вакууме в течение 1 часа нагревания при каждой температуре

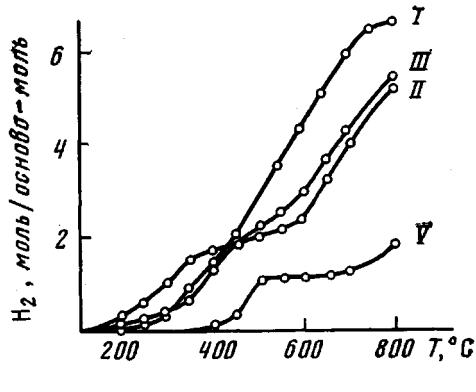


Рис. 1

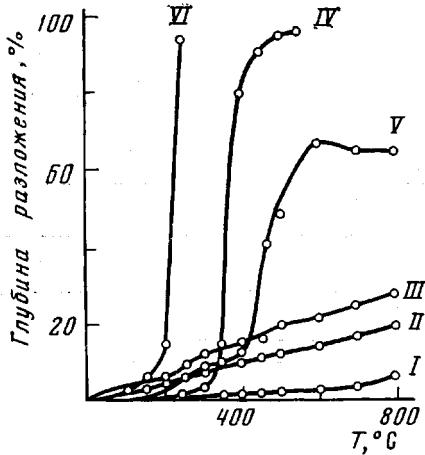


Рис. 2

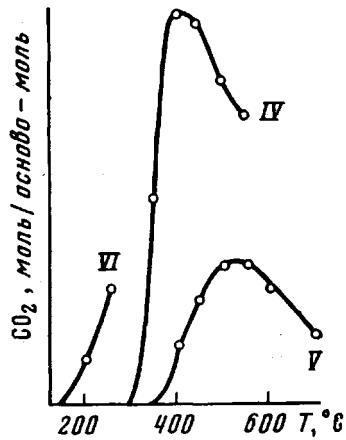


Рис. 3

необходимо отметить, что в остатке полиамида III после пиролиза при 800° в течение 1 часа сохраняется 3,2% водорода (в исходном 6,0%), в то время как в полимере II в аналогичных условиях эта величина составляет 1,0% (в исходном 5,8%). Хотя содержание карборановых структур в полимере III выше, чем в полимере II, количество амидных групп в структуре этих полимеров одинаково, что и приводит к образованию практически равных количеств водорода при деструкции полимеров II и III.

Полученные данные подтверждают сделанное нами ранее предположение о том, что расщепление карборанового ядра происходит под действием амидных групп [1].

Устойчивость амидной связи к реакциям гомолитического распада, характерная для всех полимеров, содержащих *o*- и *m*-карборановые фраг-

Таблица 1
Структура и некоторые характеристики исследованных полимеров

Шифр полимера	Структурная формула	T, °C	
		размягчения *	начала разложения **
I	$\left[-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-C(=O)-CB_{10}\text{H}_{10}C(=O)-C- \right]_n$	н. р	230
II	$\left[-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-C(=O)-N-C\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-C(=O) \right]_n$	»	230
III	$\left[-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-C(=O)-N-C(CB_{10}\text{H}_{10}C(=O)-C-) \right]_n$	»	220
IV	$\left[-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ CB_{10}\text{H}_{10}C \end{array}\right)-C(=O)-CB_{10}\text{H}_{10}C(=O)-C- \right]_n$	420	450
V	$\left[-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ CB_{10}\text{H}_{10}C \end{array}\right)-C(=O)-N-C\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2-C(=O) \right]_n$	н. р	470
VI	$\left[-N\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ CB_{10}\text{H}_{10}C \end{array}\right)-C(=O)-N-C(CB_{10}\text{H}_{10}C(=O)-C-) \right]_n$	280	190

* По термомеханическим кривым; н. р — не размягчается.

** По данным термогравиметрических исследований на воздухе.

Таблица 2
Состав газообразных продуктов деструкции полиамида V при нагревании в вакууме в течение 1 часа

T, °C	Общие потери веса, вес. %	Низкомолекулярные продукты, вес. %	Состав газообразных продуктов деструкции								
			общее количество, вес. %	H ₂		CH ₄		CO ₂		CO	
				вес. %	A *	вес. %	A	вес. %	A	вес. %	A
250	5,50	5,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	8,20	8,20	—	Следы		—	—	—	—	—	—
350	9,40	9,38	0,02	0,02	0,03	—	—	—	—	—	—
400	12,40	12,38	0,06	0,02	0,04	—	—	0,06	0,05	Следы	
450	33,38	32,68	0,70	0,15	0,23	—	—	0,13	0,09	0,42	0,03
500	51,40	48,00	3,40	0,69	1,03	0,33	0,06	1,75	0,12	0,66	0,07
550	53,90	50,32	3,58	0,61	0,93	0,33	0,06	1,72	0,12	0,92	0,10
600	67,00	63,09	3,91	0,74	1,11	0,37	0,07	1,40	0,10	1,40	0,10
700	65,00	62,16	2,84	0,84	1,26	0,50	0,10	0,84	0,06	0,66	0,07
800	63,50	63,12	2,38	1,24	1,92	0,40	0,08	Следы		0,74	0,08

* A — здесь и в следующей таблице — моль/осново-молъ.

менты [4, 6, 7], также находится в зависимости от места нахождения карбонового ядра. Так, если в продуктах деструкции полиамида I имеется, хотя и в небольшом количестве, окись углерода, единственными газообразными продуктами деструкции, обнаруженными при термодеградации полимеров II и III, оказались водород и метан.

Разложение полиамидов, содержащих *n*-карбоновые фрагменты как в аминной, так и в кислотной компоненте (IV–VI), также происходит

однотипно. Однако главным направлением процесса их распада является гидролиз амидной группы в отличие от *m*-карборансодержащих полиамидов, где деструкции в первую очередь подвергается карборановое ядро. Основным газообразным продуктом распада полиамидов IV–VI является двуокись углерода (табл. 2, 3). Кроме этого образуется значительное количество низкомолекулярных соединений. В основном это вещества олигомерного типа, ИК-спектры которых, помимо всех основных пиков, присущих структуре исходного полимера, содержат интенсивную полосу поглощения в области 2250 см^{-1} , характерную для $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи [8]. Аналогичные соединения найдены многими авторами при деструкции обычных полиамидов [9, 10] и свидетельствуют об интенсивном протекании про-

Таблица 3

Состав продуктов термической деструкции полиамида VI

T, °C	Потери веса, вес. %	Низкомолекулярные продукты, вес. %	Количество CO_2	
			вес. %	A
100	3,85	3,85	—	—
150	5,40	5,40	Следы	
200	14,50	14,04	0,46	0,04
250	94,40	93,20	1,20	0,10

цесса деструкции амидной связи. Исключение составляет полимер VI, олигомерные продукты распада которого не содержат $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп вследствие того, что температура его разложения (250°) лежит значительно ниже той, при которой возможно образование нитрильных структур. Кроме олигомеров в продуктах деструкции полиамидов IV, V обнаружены *n*-карборан, дифенил, бензидин и ряд неидентифицированных продуктов.

Для всех полимеров с *n*-карборановой структурой характерны значительные потери веса по сравнению с полиамидами I–III (рис. 2). Следует отметить, что интенсивность процесса гидролиза амидной связи в *n*-карборансодержащих полиамидах в значительной степени зависит от их структуры, а именно от взаимного расположения $-\text{NH}$ -группы амидной связи и карборанового ядра.

Процесс разложения полиамидов, которые содержат *n*-карборановые фрагменты в кислотной компоненте (IV, VI), протекает чрезвычайно интенсивно. Деструкция полиамида VI начинается примерно при 100° ; при 250° потеря веса составляет 95% (табл. 3, рис. 2), в то время как полиамид IV разлагается практически полностью при 450 – 500° . Причем в газообразных продуктах деструкции отсутствует водород в отличие от полиамидов с *m*-карборановыми фрагментами, рассмотренных выше.

Несколько иной характер носит процесс деструкции полиамида V, полученного на основе *n*-карборанового диамина. Хотя процесс распада амидной связи имеет место и при деструкции этого полимера, однако образование CO_2 замечено лишь при температуре 300° и даже при 700° составляет небольшую величину по сравнению с полимером IV (табл. 2, рис. 3).

Обращает на себя внимание и тот факт, что в продуктах деструкции полиамида V уже при 300° появляется водород, количество которого при 500° составляет 1 моль на звено полимера. Так как появление водорода в продуктах деструкции ароматических соединений наблюдается лишь при 600° [11], образование водорода при низких температурах, по всей вероятности, обусловлено разложением карборановых структур.

Как следует из рис. 2, потери веса при деструкции полиамида V, содержащего *n*-карборановые фрагменты в аминной компоненте, ниже, чем у полиамидов IV и VI, полученных на основе *n*-карбороандикарбоновой кис-

лоты, однако значительно превышают величины потерь в весе *m*-карборан-содержащих полиамидов I—III.

В продуктах деструкции полиамида V в отличие от полимеров IV и VI найдена окись углерода, что свидетельствует о протекании наряду с гетеролитическим гомолитическим процесса распада амидной связи. Это обстоятельство связано с тем, что полиамиды IV и VI полностью гидролизуются до тех температур, при которых возможен гомолитический распад амидных групп (IV — 450°, VI — 250°), в то время как в полимере V гидролиз —NH—CO-групп протекает значительно медленнее, и при 450° потери веса составляют ~34%.

Таким образом, процесс деструкции полиамида, полученного на основе *n*-карборанового диамина, сочетает в себе особенности разложения как *m*-карборансодержащих полиамидов (распад карборановых фрагментов с образованием Н₂ и СН₄), так и полимеров, содержащих *n*-карборановые фрагменты в кислотной компоненте (гидролитические превращения амидных групп).

На основании представленных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что наличие *m*-карборановых фрагментов в аминной компоненте приводит к увеличению скорости разложения *m*-карборанового ядра по сравнению с полиамидами, у которых *m*-карборановые фрагменты входят в кислотную компоненту, в то время как введение *n*-карборановых фрагментов в аминную компоненту ослабляет эффекты гидролитического распада амидных групп по сравнению с полиамидами на основе *n*-карборандикарбоновой кислоты.

По всей вероятности, это явление связано с различными электроноакцепторными свойствами *m*- и *n*-карборанового ядра.

m-Карборан способен легко расщепляться под действием нуклеофильных реагентов, наличие группы —NH по соседству с карборановым ядром усиливает эту способность.

Для *n*-карборана характерна устойчивость к действию нуклеофильных реагентов, вследствие чего процесс деструкции *n*-карборансодержащих полиамидов отличен от процесса деструкции *m*-карборансодержащих полимеров. Однако наличие группы —NH рядом с *n*-карборановым ядром, возможно, приводит к увеличению слабого электроноакцепторного эффекта, вызывающего в условиях термодеструкции наряду с процессами, происходящими при распаде полимеров на основе *n*-карборандикарбоновой кислоты, протекание процессов, характерных для полиамидов, содержащих *m*-карборановые фрагменты.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 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, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 31, 89.
3. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1761, 1972.
4. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, Высокомолек. соед., B15, 422, 1973.
5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, ВИНИТИ, Деп. № 1881-74, 1974.
6. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, М. П. Пригожина, Н. И. Бекасова, Деп. ВИНИТИ, № 2463-74, РЖХим, 1975, 2C76.
7. В. В. Коршак, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, Л. А. Глиска, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A15, 2441, 1973.
8. Yasuhira Susumi, Komoto Kenichi, Koda Hajime, Kobunshi Kogaku, 28, 315, 699, 1971.
9. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Волокна из синтетических полимеров, «Химия», 1970, стр. 31.
10. L. C. Scala, W. M. Hickam, J. Marchin, J. Appl. Polymer Sci., 12, 2339, 1968.
11. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Д. Г. Вальковский, В. А. Хомутов, Высокомолек. соед., B13, 695, 1971.