

УДК 541.64:536.4

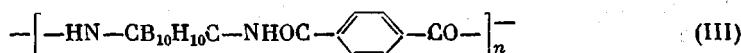
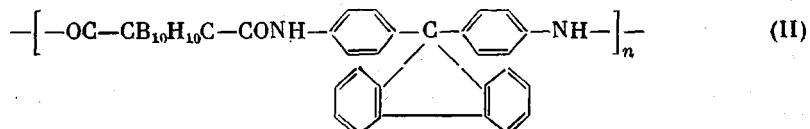
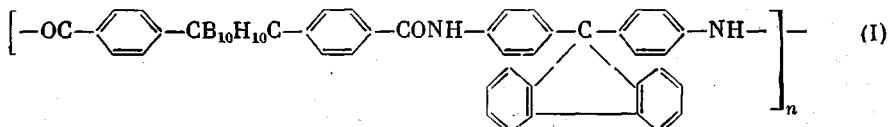
**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**C.-C. A. Павлова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова,
Ю. Л. Автюсиян, В. В. Коршак**

Проведено исследование структурных превращений, происходящих при старении полиамидов различного строения, содержащих *m*-карборановые фрагменты, в интервале температур 100–350°. Показано, что старение полиамидов при относительно низких температурах сопровождается процессами спшивания и разрыва макромолекул, причем в полиамидах на основе 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана преобладают процессы ветвления и спшивания, а в полиамидах на основе 1,7-карборандикарбоновой кислоты – процессы разрыва цепей вследствие разрушения карборановых фрагментов.

Вопросам термической и термоокислительной деструкции карборансодержащих полиамидов посвящен ряд работ [1–3]. Однако до сих пор в литературе отсутствуют сведения о структурных превращениях карборансодержащих полиамидов при старении до начала их интенсивного разложения. Поэтому интересно было проследить за изменениями, происходящими в таких полиамидах в области температур 100–350°, а также рассмотреть влияние этих изменений на свойства полимеров.

Объектами исследования служили растворимые полиамиды, полученные на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и дихлорангидридов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана (I), 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты (II), а также полиамид на основе терефталевой кислоты и 1,7-*m*-карборанилендиамина (III) [4–6]



Опыты по термостарению полиамидов I–III проводили на пленках толщиной 30–40 мкм или на тонкодисперсных порошках в ампулах в вакууме, в атмосфере насыщенных паров воды и в среде чистого кислорода (давление 400 тор) в изотермических условиях при температурах 100–350° в течение 1 часа нагревания при каждой температуре по известным методикам [1, 3].

Перед проведением опытов полимеры очищали экстракцией метанолом в аппарате Сокслета, высушивали в вакууме 0,1 тор, а затем в вакууме 10⁻⁵ тор при температуре 60–70°. Содержание влаги в высущенных образцах составляло 1,2–1,8%.

(по Фишеру). Измерения характеристической вязкости растворов полимеров (полиамиды I и III – в N-метил-2-пирролидоне, а полиамид II – в ДМФ) проводили в капиллярном вискозиметре при $25 \pm 0,1^\circ$ в диапазоне концентраций растворов 0,2–1,0 г/дл. Средневесовые молекулярные массы определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-2М.

Исследование термической деструкции полиамида I в интервале температур 200–800° показало, что его заметное разложение наблюдается в области температур 375–400° [2]; вплоть до 375° полимер не теряет своей растворимости. При 375° полиамид I представляет собой на 89% спищую структуру, причем растворимая часть полимера имеет характеристическую вязкость, 0,30 дл/г. Вплоть до 250° в полимере не наблюдается изменений характеристической вязкости; нагревание полимера выше 275° приводит к ее незначительному повышению (рис. 1, а, таблица).

Изменение молекулярной массы в процессе нагревания полиамида I имеет несколько иной характер: до 175° молекулярная масса не изменяется, а выше этой температуры наблюдается ее рост (рис. 1, б).

Даже качественное сравнение характера изменения характеристической вязкости и молекулярной массы позволяет заключить, что процессы структурирования полиамида I протекают через образование разветвленных структур.

Известно, что вязкость разветвленной макромолекулы $[\eta]_s$ меньше вязкости линейной $[\eta]$, при одном и том же значении молекулярной массы, а отношение $[\eta]_s/[\eta]$ может служить мерой разветвленности макромолекулярной цепи [7].

Используя зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы, которая для полиамида I приведена в работе [8] и имеет для растворов в N-метил-2-пирролидоне следующий вид:

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.76},$$

мы провели соответствующий расчет по методике [9], который показал, что старение полиамида I сопровождается разветвлением макромолекул, причем число ветвлений на одну макромолекулу увеличивается с ростом температуры. Увеличение температуры выше 350° ведет к тому, что структурирование проявляется не только в разветвлении макромолекул, но и в образовании гель-фракции.

Изменение молекулярно-массовых характеристик при термоокислении полиамида I имеет характер, аналогичный их изменению при старении в вакууме, однако процессы ветвления и сшивания в присутствии кислорода протекают гораздо интенсивнее и при более низких температурах (рис. 1, а, б).

Старение полиамида I в атмосфере паров воды до 250° ведет к увеличению молекулярной массы, сопровождающемуся незначительным ростом $[\eta]$ (рис. 1, а, б), что свидетельствует также об образовании разветвленных структур. Однако при дальнейшем увеличении температуры старения наблюдается падение молекулярной массы.

Совершенно иной характер носит изменение молекулярно-массовых характеристик в процессе старения полиамида II (рис. 1, в, г). Старение полиамида II в вакууме, в атмосфере паров воды и кислорода не приводит к увеличению молекулярной массы, а, наоборот, сопровождается ее понижением, причем в вакууме происходит незначительное уменьшение вязкости (с 0,63 дл/г у исходного полимера до 0,55 дл/г – у прогретого при 250°), в то время как в атмосфере паров воды и кислорода ее величина уменьшается значительно (соответственно с 0,63 до 0,18 дл/г).

Таким образом, старение полиамида II в отличие от полиамида I в основном сопровождается разрывом макромолекулярных цепей. Однако наряду с разрывом, по-видимому, имеют место и конкурирующие процессы структурирования, поскольку, как показали наши исследования, при температурах 300–325° происходит образование спищих структур. Зависи-

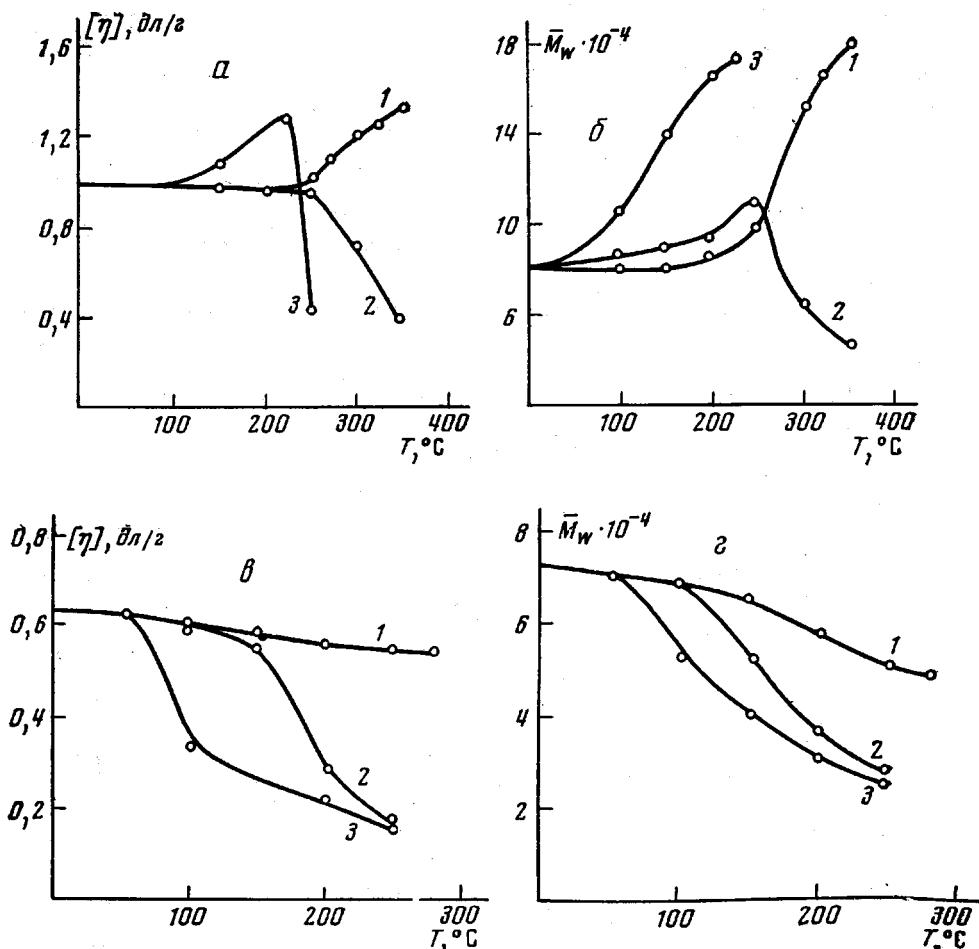


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости (*а, в*) и молекулярной массы (*б, г*) при старении полиамидов I (*а, б*) и II (*в, г*): 1 – старение в вакууме, 2 – в атмосфере паров воды, 3 – в среде кислорода

мость соотношения интенсивностей процессов структурирования (разветвления) и деструкции от условий проведения эксперимента для полиамида II аналогична зависимости, полученной для полиамида I. Так, в кислороде процессы структурирования протекают интенсивнее, чем в вакууме, так как одному и тому же значению молекулярной массы соответствует меньшая вязкость окисленного полимера по сравнению с вязкостью полимера, прошедшего термообработку в вакууме. Например, $[\eta]$ полиамида II с молекулярной массой 50 000 составляет после термообработки в вакууме при 250° величину 0,55 дЛ/г, в то время как тот же полимер с молекулярной массой 52 000 имеет после термоокисления при той же температуре вязкость 0,33 дЛ/г.

В то же время процессы разрыва макромолекул полиамида II при нагревании в присутствии воды и кислорода протекают интенсивнее, чем в вакууме, что приводит не только к уменьшению молекулярной массы и вязкости, но и повышению температуры начала гелеобразования. Например, если термообработанный в вакууме полиамид II сохраняет свою растворимость лишь до 250°, то полимер, прогретый в присутствии воды и кислорода, – до 300°. При этом содержание гель-фракции после термообработки в течение 1 часа при 300° составляет 93, 12 и 10% соответственно в вакууме, в атмосфере паров воды и в кислороде.

Различия процессов, происходящих при старении полиамидов I и II, находят свое отражение и в изменении их механических характеристик. Как видно из рис. 2, а, прочность на разрыв пленок полиамида I резко уменьшается при старении в вакууме при температурах $>300^\circ$, а с водой и в кислороде $>200^\circ$. Прочность на разрыв пленок полиамида II начинает уменьшаться при более низких температурах: при старении в вакууме — после 250° , а с водой и в кислороде — после 150° (рис. 2, б).

Таким образом, на основании изложенного можно сделать вывод о том, что если при старении полиамида I в интервале температур $100\text{--}350^\circ$ пре-

Характеристика разветвленности полиамида I после старения в течение 1 часа при различных температурах

T, °C	[η] _g	[η] _l	g ^{1/2} *	m **	T, °C	[η] _g	[η] _l	g ^{1/2} *	m **
Термостарение									
Непротергетый	0,98	1,16	0,845	4,5	250	0,96	1,42	0,669	15,5
200	1,00	1,16	0,862	3,5	300	0,71	1,00	0,710	12,5
250	1,01	1,35	0,748	9,0	350	0,40	0,71	0,565	37,5
300	1,21	1,90	0,637	20,0					
350	1,32	2,15	0,614	26,5					
375	—	—	—	—					
Термогидролиз									
100	0,98	1,16	0,895	2,5	100	0,98	1,43	0,685	13,5
150	0,97	1,23	0,789	7,0	150	1,06	1,77	0,600	30,0
200	0,95	1,31	0,727	11,2	200	1,24	2,00	0,617	26,0
					225	1,29	2,10	0,610	27,5
					250	0,45	—	—	—
					300	—	—	—	—
					325	—	—	—	—

$$* g^{1/2} = \frac{[\eta]_g}{[\eta]_l} [11].$$

** m — среднее число ветвлений на 1 макромолекулу [9].

обладающим направлением процесса старения является ветвление и сшивание, то старение полиамида II в основном характеризуется разрывом макромолекул.

На основании того факта, что понижение молекулярной массы при старении полиамида II в присутствии воды и кислорода сопровождается образованием значительно большего количества H_2 — продукта распада карборанового ядра, чем при тех же температурах в вакууме, а продукты распада амидной связи (окислы углерода) отсутствуют [4, 3], можно говорить о том, что разрыв макромолекул полиамида II происходит вследствие разрушения карборановых ядер. То незначительное количество окислов углерода, которое выделяется при старении полимера в среде кислорода при 250° и выше (при 350° , например, выделяется окислов углерода лишь 0,56 моль/осново-моль), обусловлено окислением *m*-карборановых фрагментов, а не распадом амидных связей, поскольку при окислении в тех же условиях полиамида идентичного химического строения, но не содержащего карборановых фрагментов, амидные связи в аналогичных условиях не разрушаются [10]. Вывод о разрыве макромолекул полиамида II вследствие разрушения карборановых фрагментов подтверждается также наличием на ИК-спектрах пиролизованных остатков полимера уже при 250° четких полос поглощения в области 1400 и 3200 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $\text{B}-\text{OH}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ -связей [11].

Вышеуказанный вывод подтверждают также результаты, полученные при хранении полиамида III при комнатной температуре на воздухе. Характеристическая вязкость полимера через 1 месяц хранения уменьшилась с 0,96 до 0,21 дл/г. Экспериментально было установлено, что при

хранении полиамида III в запаянных ампулах при комнатной температуре в течение 3,5 месяцев в вакууме, с водой и в кислороде, образуется только водород, причем его количество составляет 0,03, 0,34 и 0,43 моль/осново-моль соответственно. При этом характеристическая вязкость образцов, хранившихся в атмосфере паров воды и в кислороде уменьшилась в 3–4 раза, в то время как в вакууме падение вязкости было незначительным, что соответствует количественному соотношению выделившегося продукта распада карборановых ядер – водорода. Содержание бора в полиамиде III в течение 3 лет уменьшилось с 46,17 до 27,87%. Поскольку

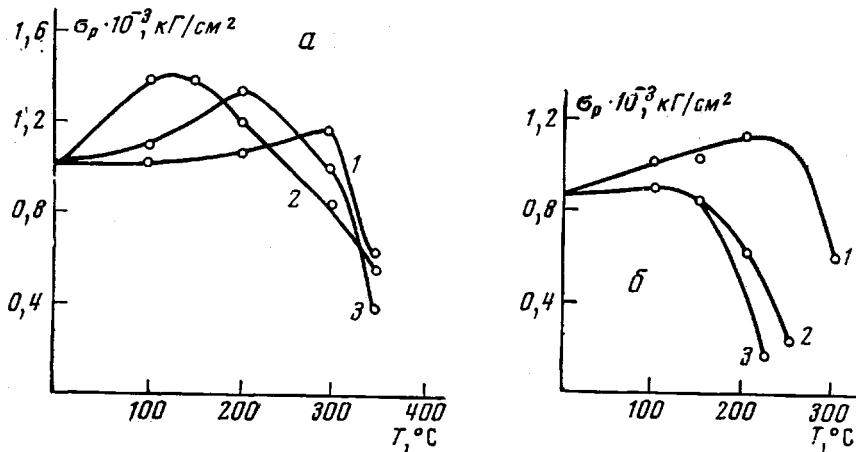


Рис. 2. Изменение прочности пленок на разрыв при старении полиамидов I (a) и II (б) в вакууме (1), в атмосфере паров воды (2) и в среде кислорода (3)

в идентичных условиях амидная связь в полиамидах, не содержащих карборановые фрагменты, не претерпевает никаких изменений [10, 12], можно полагать, что разрыв макромолекул полиамида III, так же, как и полиамида II, происходит вследствие разрушения карборановых фрагментов.

Различное протекание процессов старения в исследованных полиамидах прежде всего связано с различной степенью взаимного электронного влияния карборанового ядра и азота амидной группы.

В полиамиде III карбонильная группа и карборановое ядро (акцепторы электронов) обеспечивают сопряжение азота с углеродом в связи $O=C-NH-C-$, что приводит к ее упрочнению – поэтому мы практичес-

ки не наблюдали разрыва этой связи. В свою очередь оттягивание неподеленной пары электронов азота к карборановому ядру, по-видимому, нарушает равновесие в системе карборана и способствует более легкому его разрушению. В случае полимеров I и II такого рода влияние ослаблено наличием между азотом и карборановым ядром карбонильной группы (полиамид II) и фенильных фрагментов (полиамид I).

Авторы выражают благодарность С. В. Виноградовой, П. М. Валецкому, Н. И. Бекасовой за предоставление образцов полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1557, 1972.
2. Т. Н. Балыкова, Н. П. Грибкова, Л. А. Гливка, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 2441, 1973.

3. 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, Высокомолек. соед., А18, 835, 1976.
 4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Л. Г. Глиска, В. И. Станко, Т. Н. Вострикова, Авт. свид. 235299; Бюлл. изобретений, 1970, № 2, 206.
 5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074; Бюлл. изобретений, 1969, № 31, 89.
 6. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, Высокомолек. соед., Б15, 422. 1973.
 7. C. Thurmond, B. H. Zimm, J. Polymer. Sci., 8, 477, 1952.
 8. П. М. Валецкий, Л. А. Глиска, Л. В. Дубровина, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А15, 1227, 1973.
 9. B. H. Zimm, R. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
 10. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 85.
 11. F. Miller, C. Wilkins, Anal. Chem., 24, 1253, 1952.
 12. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 2550, 1968.
-