

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 4

УДК 541.64:536.4

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,  
Аветисян Ю. Л., Грибова И. А.*

Предложены новые высокотемпературные стабилизаторы ароматических полиамидов. Показано, что введение *m*-карборансодержащих полиамидов в ароматические полиамиды существенно повышает термическую устойчивость последних при нагревании в вакууме, в среде кислорода, а также на воздухе. Определены оптимальные концентрации стабилизатора.

За последние годы синтезировано большое число термостойких полимеров различного строения, обладающих комплексом технически ценных свойств, и, в частности, ароматические полиамиды [1, 2]. Однако переработка таких полимеров в изделия затруднена тем, что температура их размягчения в большинстве случаев совпадает или близка к температуре разложения. Это обстоятельство обусловливает протекание деструктивных процессов при переработке полимеров в изделия, что приводит к ухудшению их физико-механических свойств и большим потерям в весе. Несмотря на некоторые успехи, достигнутые в области стабилизации термостойких полимеров, эта проблема остается в настоящее время весьма актуальной.

Исследование поведения *m*-карборансодержащих полиамидов при нагревании в вакууме [3] и среде кислорода [4] показало, что они могут быть рекомендованы в качестве высокотемпературных стабилизаторов термостойких полимеров [5].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны ароматический полиамид на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (полиамид ПА-9), а также полиамид на основе 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина (полиамид ПАК)\* [6, 7].

Композиции ПА-9 с ПАК готовили путем их совместного растворения в ДМФ с последующим высыпанием в воду по методике [5]. Концентрацию ПАК варьировали в диапазоне 0,2–50 вес.%. Деструкцию композиций проводили в области температур 350–500° в вакууме, а также в среде чистого кислорода (давление 400 тор) в течение 1 часа нагревания при каждой температуре с последующим анализом газообразных продуктов разложения на хроматографе. Об эффективности стабилизатора судили по изменению количества выделяющихся газообразных продуктов разложения полиамида ПА-9, потерям массы, а также по изменению прочностных характеристик композиций по сравнению с полиамидом ПА-9.

Исследование деструкции ароматического полиамида ПА-9 и композиций при нагревании в вакууме показало, что *m*-карборансодержащий полиамид ПАК оказывает заметное стабилизирующее влияние на процесс разложения ПА-9. Как видно из табл. 1, композиции имеют более низкие значения потерь в весе в области температур 350–500° и в особенности при температурах, превышающих 400°. Таким образом, в отличие от известных

\* Авторы выражают благодарность Я. С. Выгодскому и С. В. Виноградовой за предоставление образцов полиамида ПА-9; Л. Г. Комаровой и Н. И. Бекасовой за предоставление образцов карборансодержащего полиамида ПАК.

стабилизаторов типа замещенных фенолов и аминов [8] стабилизирующая активность ПАК с ростом температуры увеличивается. Анализ данных табл. 1 позволяет заключить, что термическая устойчивость композиций находится в прямой зависимости от концентрации ПАК, причем достаточно эффективная стабилизация полиамида ПА-9 наблюдается при концентрации стабилизатора 0,5 вес.% и выше. Из табл. 1 видно, что при концентрациях стабилизатора, превышающих 0,5%, потери в весе композиций изменяются незначительно, что позволяет считать указанную концентрацию оптимальной.

Введение ПАК в полиамид ПА-9 приводит к изменению количества выделяющихся окислов углерода — продуктов распада амидных связей полимерной цепи ПА-9. На рис. 1 представлены кривые зависимости количества выделившихся окислов углерода от концентрации ПАК, из которых вид-

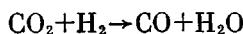
Таблица 1

Глубина разложения композиций при нагревании в вакууме

Состав композиций, %		Глубина разложения (%/час) при температуре, °C			
ПА-9	ПАК	350	400	450	500
100	—	4,3	8,4	24,0	42,8
99,8	0,2	3,4	7,0	20,2	37,4
99,5	0,5	2,9	4,9	9,5	23,1
99	1	2,9	4,9	8,7	20,9
97	3	2,8	4,8	8,5	20,0
95	5	2,9	4,7	8,5	20,0
90	10	2,6	4,7	8,1	19,2
75	25	2,5	4,4	6,8	18,6
50	50	2,3	3,5	6,1	17,8

но, что характер их выделения различается. Если количество  $\text{CO}_2$  непрерывно уменьшается с увеличением концентрации ПАК, то кривая выделения CO проходит через минимум в области концентраций ПАК 3–5%. Аналогичный характер выделения окислов углерода наблюдается при исследовании деструкции полиарилатов [9]. Авторы показали, что на «коксовых остатках» полиарилатов протекает реакция восстановления  $\text{CO}_2$  в CO. Однако, как показали наши исследования, на «коксовых остатках» полиамидов подобного рода превращения не наблюдается.

Мы предположили, что выделение значительных количеств водорода при разложении полiamидокарборанов [3] может способствовать восстановлению  $\text{CO}_2$  в CO при высоких температурах по схеме



Для проверки возможности протекания этой реакции полiamид ПАК был прогрет с  $\text{CO}_2$  при 500°. Параллельно в тех же условиях была проведена термодеструкция ПАК без  $\text{CO}_2$ . Как показал хроматографический анализ, количество окиси углерода в первом случае составило 0,80 вес.%, а во втором — лишь 0,07 вес %. Таким образом, несомненно протекание реакции восстановления  $\text{CO}_2$  в CO водородом, выделяющимся при разложении ПАК. Интересно, что эта реакция, как показали наши исследования, не протекает в тех же условиях под действием молекулярного водорода, что позволяет предположить, что восстановление  $\text{CO}_2$  в CO происходит под действием атомарного водорода. Таким образом, можно сделать вывод о том, что некоторое увеличение количества CO, выделяющееся при разложении композиций (рис. 1, б), обусловлено не интенсификацией процессов гомолитического распада амидных связей полiamида ПА-9, а протеканием реакции восстановления  $\text{CO}_2$  в CO водородом, выделяющимся при разложении полiamидокарборана ПАК. Следовательно, при оценке термической устой-

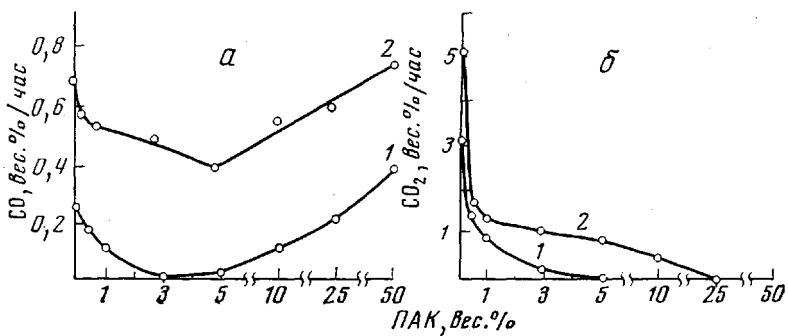


Рис. 1. Изменение количества CO (a) и CO<sub>2</sub> (б), образующихся при нагревании в вакууме композиций ПА-9+ПАК в зависимости от количества ПАК при 450° (1) и 500° (2)

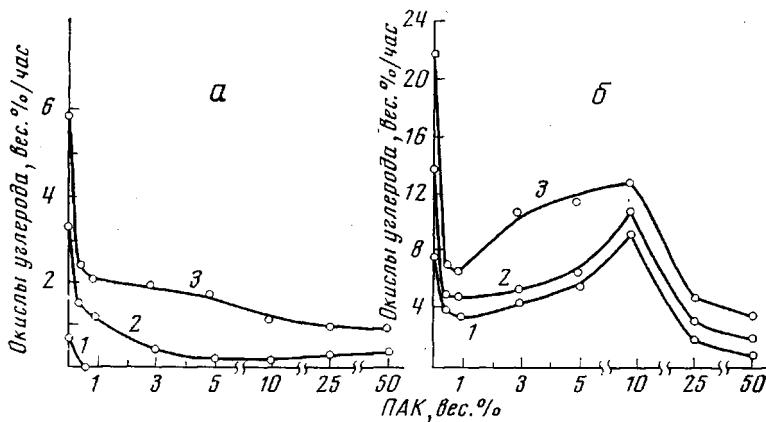


Рис. 2. Суммарное количество окислов углерода, образующееся при нагревании в вакууме (а) и в среде кислорода (б) композиций ПА-9+ПАК в зависимости от количества ПАК; а: 1 - 400, 2 - 450, 3 - 500°; б: 1 - 350, 2 - 400, 3 - 450°

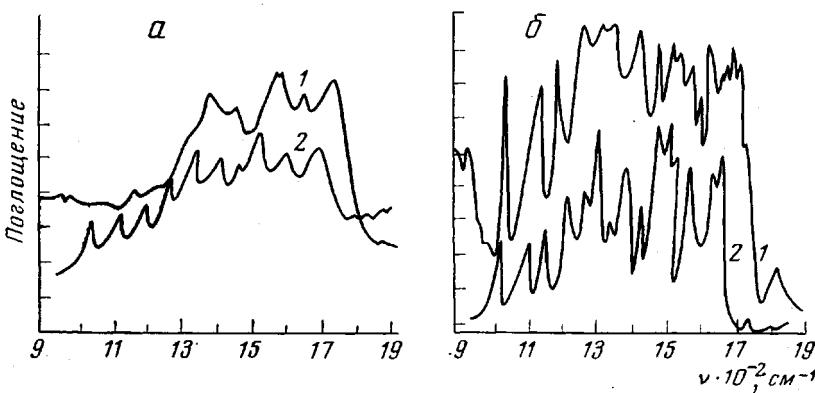


Рис. 3. Изменение ИК-спектров пиролизованных остатков ПА-9 (а) и композиции ПА-9+0,5% ПАК (б) при нагревании в среде кислорода в течение 1 часа при 350° (1) и после динамического нагревания на воздухе до 370° (2)

Таблица 2

## Потери в весе композиций при нагревании на воздухе при 400°

Состав композиций, %		Потеря в весе (%) при продолжительности нагревания, часы			
ПА-9	ПАК	1	3	5	8
100 99,5	— 0,5	6,8 4,1	19,6 9,5	32,3 12,7	58,9 27,4

чивости композиций, содержащих полиамидокарбораны, следует принимать во внимание суммарное количество образующихся окислов углерода. Из рис. 2, а видно, что введение ПАК приводит к значительному уменьшению количества окислов углерода, выделяющихся при разложении полиамида ПА-9, особенно при концентрации ПАК 0,5% и выше. Из сравнения табл. 1 и рис. 2, а видна идентичность характера изменения потерь в весе композиций и суммарного количества выделившихся окислов углерода в зависимости от изменения концентрации стабилизатора. Следует отметить, что введение уже 0,5% ПАК в полиамид ПА-9 полностью препятствует протеканию реакций гетеролитического и гомолитического распада амидных связей до 400°.

В реальных условиях переработки и эксплуатации полимерных материалов на них помимо тепла воздействует также и кислород, причем он является наиболее сильным деструктирующим агентом. В связи с этим мы провели исследование стабилизирующего влияния ПАК на ПА-9 в условиях нагревания в среде чистого кислорода, а также на воздухе. О стабилизирующем влиянии ПАК на ПА-9 в условиях термоокисления мы в основном судили по изменению количества окислов углерода, выделяющихся при разложении ПА-9.

На рис. 2, б представлены кривые зависимости суммарного количества выделяющихся окислов углерода от концентрации стабилизатора ПАК при термоокислении полиамида ПА-9. Как видно из рис. 2, б, эта зависимость имеет более сложный характер по сравнению с деструкцией композиции в вакууме. Следует подчеркнуть, что во всем исследованном концентрационном интервале ПАК ингибирует окисление ПА-9, однако эффект стабилизации (в отличие от термодеструкции) в значительной мере зависит от концентрации стабилизатора, а именно: максимальной термоокислительной устойчивостью обладают композиции, содержащие 0,5–1 и 25–50% ПАК, минимальной — содержащие 10% ПАК. Уменьшение термоокислительной устойчивости композиций при количестве стабилизатора, превышающем 1%, вероятно, обусловлено инициирующей ролью ПАК по аналогии с известными стабилизаторами, обладающими подвижным атомом водорода [10–12].

Несомненно, механизм стабилизации *m*-карборансодержащими полиамида достаточно сложен и его обсуждение выходит за рамки настоящей статьи. Здесь лишь можно отметить, что повышение термоокислительной устойчивости композиций при концентрациях ПАК, превышающих 10%, может быть обусловлено тем, что все большее значение в процессе деструкции композиций приобретает способность *m*-карборансодержащего полиамида активно поглощать кислород [4], предохраняя тем самым полиамид ПА-9 от окислительного разложения.

Как показали наши исследования, стабилизирующая активность ПАК по отношению к ПА-9 появляется также и при нагревании на воздухе (табл. 2). ПАК является эффективным стабилизатором ПА-9 и в условиях динамического режима нагревания. Так, например, полиамид ПА-9 при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 370° (скорость подъема температуры 12 град/мин) теряет 19,6% веса, в то время как композиция, содержащая 0,5% ПАК, теряет в тех же условиях лишь 7,6% веса.

О стабилизирующем влиянии полиамидокарборана свидетельствуют также ИК-спектры пиролизованных остатков композиций. Из рис. 3 видно, что введение ПАК в полиамид ПА-9 повышает устойчивость амидных связей к действию высоких температур и кислорода, что проявляется в сохранении интенсивности полос поглощения в области 1250, 1620 и  $1700 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям амидных связей в стабилизированном образце полиамида ПА-9.

Эффект стабилизации полиамида ПА-9 проявляется и в улучшении прочностных характеристик композиций. Так, например, бруски, полученные компрессионным прессованием на воздухе при  $375^\circ$  из композиции, содержащей 0,5% ПАК, имеют удельную ударную вязкость 3,0—3,5  $\text{kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$  и предел прочности при сжатии 1900—2000  $\text{kG}/\text{см}^2$ . Те же характеристики для брусков, полученных прессованием полиамида ПА-9, составляют 0,7  $\text{kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$  и 1200—1300  $\text{kG}/\text{см}^2$  соответственно. Характерно, что образцы изделий, полученные прессованием при  $375^\circ$  нестабилизированного полиамида ПА-9, окрашены в черный цвет, в то время как введение 0,5% ПАК изменяет окраску изделий от желтого до светло-коричневого.

Таким образом, приведенные результаты, а также данные работы [5] показывают, что полиамиды на основе 1,7-*m*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических диаминов являются эффективными высокотемпературными стабилизаторами ароматических полиамидов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 IV 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
3. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.
4. 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.
5. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, И. А. Грибкова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Ю. Л. Аветисян, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Авт. свид. 535329, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 42.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1964; Бюлл. изобретений, 1967, № 14.
7. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 31.
8. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 489, 1974.
9. С. Р. Рафиков, В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 73.
10. J. R. Shelton, W. L. Cox, Industr. and Engng Chem., 46, 816, 1954.
11. В. В. Гурьяннова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А9, 2165, 1967.
12. М. Б. Нейман, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 409.

HIGH- TEMPERATURE STABILIZATION OF AROMATIC POLUAMIDES  
*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N., Avetisyan Yu. A.,  
Gribkova I. A.*

#### Summary

It is shown that introduction of *m*-carborane-containing polyamides into aromatic polyamides increases significantly the thermal stability of the latter upon heating under vacuum, in oxygen and in air. The optimum stabilizer concentrations have been found.