

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 2

УДК 541.64:536.4

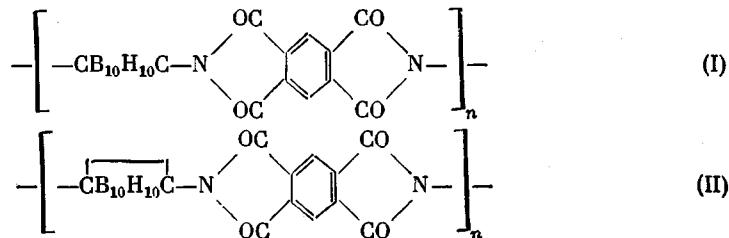
## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 1,7-*m*- И 1,12-*n*-КАРБОРАНИЛЕНДИАМИНОВ

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,  
Балыкова Т. Н., Микадзе Л. А., Бекасова Н. И.,  
Пригожина М. П.*

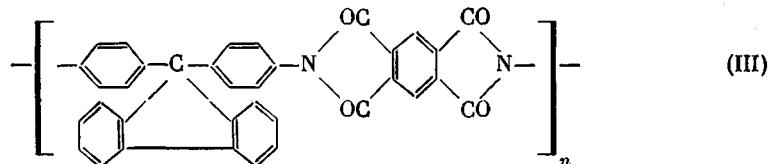
В диапазоне температур 100–600° исследована термическая деструкция полииimidов на основе 1,7-*m*- и 1,12-*n*-карборанилендиаминов. Установлено, что введение *m*-карборановых фрагментов в цепь полииimidов понижает скорость гомолитического и гетеролитического распада имидных звеньев в большей степени, чем при введении *n*-карборановых циклов.

Ранее [1–6] было показано, что введение в цепи полимеров карборановых группировок существенно изменяет процессы их распада. Особенностью ярко это проявляется в полимерах, содержащих в своей структуре атомы азота (полиамиды, полиоксадиазолы, полибензимидазолы) [4–6]. Представляло интерес провести исследование процессов деструкции карборансодержащих полииimidов.

В качестве объектов исследования были выбраны карборансодержащие полимеры следующего строения [7]:



Для сравнения был исследован ароматический полииimid, не содержащий карборановых фрагментов [8]



Термическую деструкцию проводили в изотермических условиях в диапазоне температур 100–600° в вакууме  $10^{-3}$  тор в течение 1 часа. Продукты разложения анализировали на хроматографе «Цвет-4», на колонке длиной 1 м диаметром 0,3 см, заполненной активированным углем марки СКТ-2 при скорости газа носителя (аргон) 50 мл/мин. Кинетические кривые выделения газообразных продуктов снимали на установке, описанной в работе [9]. Термолизованные остатки исследовали методом элементного анализа и ИК-спектроскопией.

На рис. 1 представлена зависимость общих потерь массы от температуры деструкции для всех исследованных полиимидов, из которой следует, что наименьшие потери массы в интервале температур 400–600° имеет полимер I, содержащий *m*-карборановые фрагменты; введение *n*-карборановых фрагментов приводит к увеличению скорости разложения вплоть до температуры 500° (полимер II).

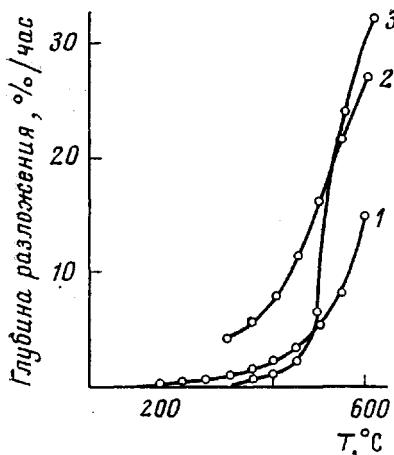


Рис. 1

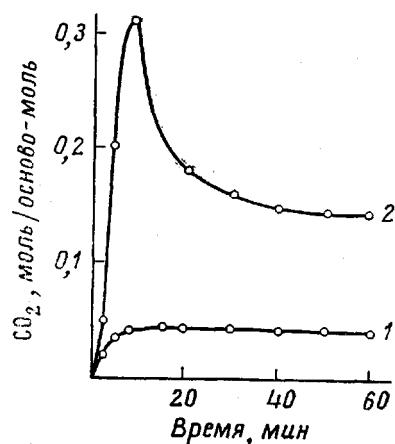


Рис. 3

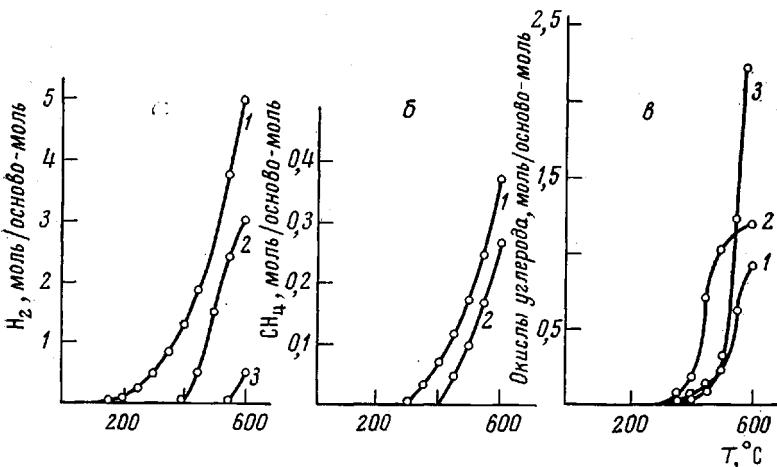


Рис. 2

Рис. 1. Глубина разложения полиимидов I (1), II (2), III (3) при деструкции в вакууме

Рис. 2. Количество водорода (а), метана (б) и суммарного количества окислов углерода (в), образующееся при деструкции в вакууме полиимидов I (1), II (2) и III (3)

Рис. 3. Образование CO<sub>2</sub> в процессе деструкции полиимидов I (1) и II (2) в вакууме при 550°

Исследование состава газообразных продуктов деструкции полиимидов I и II показало, что образование водорода наблюдается при температурах более низких, чем при деструкции полиимида III (рис. 2, а). Так, образование водорода при деструкции полиимида I было замечено уже при 100°, в продуктах деструкции полиимида II водород появляется при 350°.

Ранее было показано [1–4], что источником образования водорода при низких температурах в процессе деструкции карборансодержащих поли-

меров является карборановое ядро, которое под действием реакционно-способных групп, имеющихся в полимере, а также воды подвергается расщеплению, приводящему к образованию дикарбаундекаборатных фрагментов. В частности, в полиамидах группами, способными расщеплять *m*-карборановое ядро, являются амидные группы [4, 10, 11]. Для выяснения возможного протекания процесса нуклеофильного расщепления *m*- и *n*-карборановых ядер в полиимидах была исследована термодеструкция *m*- и *n*-карборанов, а также их эквимольных смесей с N-фенилфталимидалом и фталаниловой кислотой. Оказалось, что наибольшее влияние на процесс распада *m*- и *n*-карборанов, который сопровождается образованием водорода, оказывает фталаниловая кислота, однако в присутствии N-фенилфталимида также наблюдается появление водорода, в то время как в этих

**Состав продуктов термической деструкции  
1,12-бис-(фталимид)-*n*-карборана**

T, °C	Газообразные продукты деструкции, моль/осново-моль			
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
300	—	—	—	—
350	Следы	—	Следы	—
400	0,02	—	0,01	Следы
450	0,47	0,09	0,02	0,17
500	0,86	0,18	0,02	0,42
550	1,14	0,28	—	0,42

условиях чистые изомеры карборана термически устойчивы. Так, при нагревании смеси фталаниловой кислоты с *m*- и *n*-карборанами при 500° выделилось соответственно 0,24 и 0,12 молей водорода, а при прогревании в тех же условиях N-фталимида с мета- и пара-изомерами карборана — 0,02 и 0,002 моля H<sub>2</sub> на моль карборана.

Полученные данные свидетельствуют о том, что под действием имидных групп, а также амидокислотных фрагментов возможно протекание процессов распада *m*- и в меньшей степени *n*-карборановых ядер.

Исследование термической деструкции 1,12-бис-(фталимид)-*n*-карборана — соединения, моделирующего элементарное звено полиимида II, также подтвердило возможность расщепления *n*-карборановых фрагментов под действием имидных групп (таблица). Тот факт, что количество водорода, образующееся при деструкции модельного соединения, значительно больше, чем при деструкции эквимольной смеси *n*-карборана с N-фенилфталимидалом при той же температуре, можно объяснить, по-видимому, различным влиянием природы заместителей у карборанового ядра на его химическую устойчивость [12, 13]. В данном случае наличие имидного цикла в качестве заместителя у *n*-карборанового ядра понижает его химическую стойкость к действию нуклеофильных реагентов.

В связи с тем, что способность изомеров карборана расщепляться под действием нуклеофильных реагентов определяется их электроноакцепторными свойствами, этот процесс происходит в *m*-карборановых полимерах значительно легче, чем в полимерах с *n*-карборановыми ядрами в цепи.

Так, в полиимиде I образование дикарбаундекаборатных структур наблюдается еще в процессе синтеза, на стадии образования полиамидокислоты, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах исходного полимера полосы поглощения в области 2560  $\text{cm}^{-1}$ . Разложением дикарбаундекаборатных структур, возможно, и объясняется образование водорода при деструкции полиимida I уже при 100°.

Необходимо отметить, что помимо водорода в газообразных продуктах деструкции полиимидов I и II найдены окислы углерода, которые являются

ся продуктами гомолитического и гетеролитического распада имидных фрагментов и незациклизованных амидокислотных звеньев [14, 15], а также метан (рис. 2, б, в).

Исследование кинетики выделения газообразных продуктов деструкции полимеров I и II показало, что образование CO<sub>2</sub> при термическом распаде полииамида на основе 1,12-(*n*-карборанилен)диамина проходит через максимум (рис. 3, кривая 2). Уменьшение количества CO<sub>2</sub> во времени связано, по всей вероятности, с протеканием реакции превращения CO<sub>2</sub> в CO в присутствии водорода. Такое явление наблюдалось ранее [16] при деструкции карборансодержащих полиамидов.

Таким образом, по количеству CO<sub>2</sub> и CO, образующихся в процессе деструкции полимера II, нельзя судить о соотношении процессов гомолитического и гетеролитического распада имидных групп, поэтому представлялось целесообразным оценивать термическую устойчивость карборансодержащих полимеров по суммарному количеству выделившихся окислов углерода. Из рис. 2, в следует, что процессы распада имидных, а также незациклизованных амидокислотных фрагментов протекают более интенсивно в полииамидах, содержащих *n*-карборановые фрагменты, чем в полииамидах на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина. Более глубокое разложение полииамида II проявляется и в образовании значительных количеств низкомолекулярных продуктов деструкции в основном олигомерного характера, в то время как при термолизе полииамида I найден единственный низкомолекулярный продукт деструкции — вода.

В работах [10, 11] было показано, что в процессе деструкции *m*-карбонансодержащих полиамидов происходит расщепление *m*-карборанового ядра под действием амидных групп, сопровождаемое выделением водорода. Однако этот процесс не влечет за собой ухудшения физико-механических свойств полимеров, а приводит к образованию вторичных структур, обладающих высокой термической устойчивостью. При этом, чем менее устойчиво карборановое ядро в данной полимерной системе, тем легче протекает образование термостойких вторичных структур. Аналогичная закономерность прослеживается и при анализе данных, полученных при деструкции *m*- и *n*-карборансодержащих полииамидов.

В полииамиде I образование вторичных структур наблюдается при низких температурах, что и подтверждается уменьшением общих потерь массы, а также количества окислов углерода по сравнению с обычным ароматическим полииамидом III. В полииамиде II расщепление *n*-карборановых фрагментов происходит при температурах выше 400°, вследствие чего мы наблюдаем уменьшение скорости разложения полииамида II по сравнению с полииамидом III только в области высоких температур (рис. 1 и 2). При низких температурах наблюдается увеличение скорости деструкции по сравнению с полииамидом, не содержащим карборановых фрагментов, которое уже отмечено при введении *n*-карборановых фрагментов в цепь полиамидов [10, 17].

Таким образом, процессы, происходящие при распаде карборансодержащих полииамидов, тождественны процессам деструкции полиамидов аналогичного строения, содержащих *m*- и *n*-карборановые фрагменты. Однако глубина разложения карборановых фрагментов, а также степень устойчивости основной цепи в полиамидах и полииамидах различны. Более сильный стабилизирующий эффект, который достигается при введении карборановых фрагментов в цепь полиамидов по сравнению с полииамидами, по всей вероятности, следует объяснить большей легкостью образования в полииамидах вторичных структур, отличающихся повышенной термостойкостью.

Авторы выражают благодарность Я. С. Выгодскому за предоставление образцов полимера и модельных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 195, 1351, 1970.
2. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, С. А. Павлова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 207, 1133, 1972.
3. П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. А. Гливка, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А15, 1506, 1973.
4. В. В. Коршак, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, Л. А. Гливка, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А15, 2441, 1973.
5. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомолек. соед., А13, 1517, 1971.
6. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изыннеев, Высокомолек. соед., А16, 728, 1974.
7. В. В. Коршак, М. П. Пригожина, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А18, 827, 1976.
8. В. С. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
9. В. М. Дактионов, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., А17, 2813, 1975.
10. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.
11. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, М. П. Пригожина, Н. И. Бекасова, ВИННИТИ, Деп. № 2463-72: РЖХим., 1975, 2076.
12. Л. И. Захаркин, А. И. Львов, Ж. общ. химии, 36, 761, 1966.
13. Л. И. Захаркин, Л. С. Подвисоцкая, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 771.
14. В. К. Беляков, Высокомолек. соед., Б15, 99, 1973.
15. М. М. Котон, Ю. С. Сазанов, Л. А. Шибаев, Докл. АН СССР, 224, 597, 1975.
16. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, И. А. Грибкова, П. Н. Грибкова, Ю. Л. Аветисян, Высокомолек. соед., Б19, 584, 1977.
17. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А18, 2040, 1976.

---

### THERMAL DEGRADATION OF POLYIMIDES BASED ON 1,7-*m*- AND 1,12-*p*-CARBORANILENEDIAMINES

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N.,  
Balykova T. N., Mikadze L. A., Bekasova N. I., Prigozhina M. P.*

#### Summary

Thermal degradation of polyimides based on 1,7-*m*- and 1,12-*p*-carboranilediamines has been studied in the range of temperatures 100–600°. It has been found that the introduction of *m*-carborane fragments into the chain of polyimides reduces the rate of homolytical and heterolytical decomposition of imide units more than *n*-carborane fragments.

---