

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 3

1979

УДК 541.64:542.954

## ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИАМИДОКАРБОРАНОВ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

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

Исследованы некоторые факторы, обуславливающие стабилизирующее действие полиамидокарборанов на ароматические полиамиды. Показано, что стабилизирующее действие полиамидокарборанов вызвано ускорением процессов сшивания и образованием в макромолекулах термостойких борсодержащих структур.

Успехи химии высокомолекулярных соединений привели к созданию нового класса элементоорганических соединений — карборансодержащих полимеров, некоторые из которых уже находят практическое применение [1]. Ранее сообщалось о том, что полиамидокарбораны на основе 1,7-м-карборандикарбоновой кислоты и ароматических диаминов являются эффективными высокотемпературными стабилизаторами ароматических полiamидов [2, 3]. Настоящая работа посвящена исследованию некоторых факторов, обуславливающих стабилизирующее действие полиамидокарборанов на ароматические полiamиды в условиях термоокисления.

В качестве объектов исследования были выбраны полiamид на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (полiamид ПА-9) [4], а также полiamидокарборан на основе 1,7-м-карборандикарбоновой кислоты и бензидина (полiamид ПАК-Б) [5]. Методика термических исследований изложена в [3].

Учитывая способность полiamидокарборанов необратимо поглощать при высоких температурах большие количества кислорода [6], мы в первую очередь предположили, что эта особенность и является основной причиной их стабилизирующего действия. В этом случае при длительном нагревании полiamидокарборана должно наблюдаться непрерывное увеличение количества поглощенного кислорода. Однако, как показали наши исследования (рис. 1), поглощение кислорода полiamидокарбораном заканчивается уже в течение первого часа нагревания. А поскольку стабилизирующее действие ПАК-Б на ароматический полiamид ПА-9 проявляется при значительно более длительном нагревании (рис. 2 и 3), то можно заключить, что стабилизирующее действие полiamидокарборанов обусловлено не только их способностью активно поглощать кислород. Во всяком случае, эта причина не является определяющей. Сделанное заключение подтверждается также высокой стабилизирующей активностью полiamидокарборанов в условиях нагревания в вакууме [2, 3].

Как было показано в работах [7, 8], при нагревании полiamидокарборанов их разложение протекает по карборановым ядрам с образованием реакционноспособных дикарбаундекаборатных структур. Мы предположили, что наличие реакционноспособных дикарбаундекаборатных структур будет приводить к химическому взаимодействию их с макромолекулами ароматического полiamида ПА-9 с образованием связей В—С, В—Н, В—О, которые,

как известно [9–11], являются термически более устойчивыми по сравнению со связями C–C, C–N и C–O, образующимися при термолизе и термоокислении ароматических полиамидов [12, 13].

С целью подтверждения химического взаимодействия макромолекулярных цепей ароматического и *m*-карборансодержащего полиамидов, нами был проведен следующий эксперимент. Навеска композиции, состоящей из ПА-9 и ПАК-Б в весовом соотношении 1 : 1, была прогрета в вакууме при 275° в течение 1 часа. Выбор именно этой температуры был обусловлен тем, что она является той предельной температурой, при которой ПАК-Б сохраняет растворимость в ТГФ (ПА-9 в нем не растворяется). Специальными поставленные опыты, а также данные элементного анализа растворимой

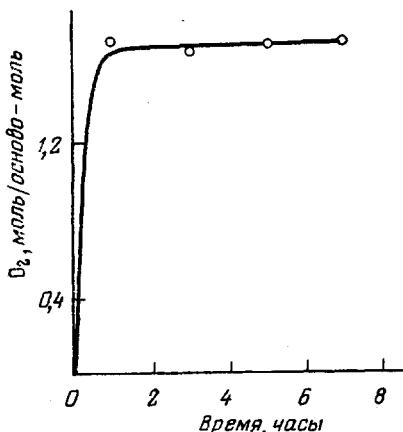


Рис. 1

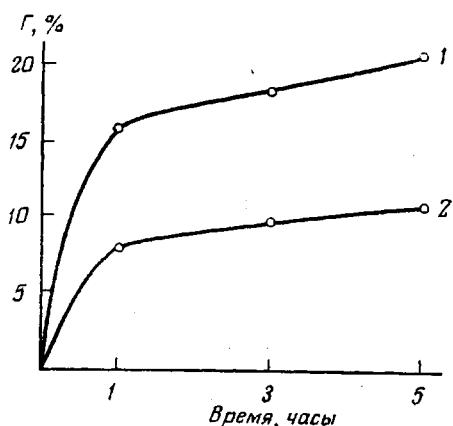


Рис. 2

Рис. 1. Количество  $O_2$ , поглощаемое полиамидокарбораном ПАК-Б при 375°  
Рис. 2. Глубина разложения Г при нагревании на воздухе при 375° ПА-9 (1) и композиции ПА-9+0,5 ПАК-Б (2)

и нерастворимой частей композиции показали, что между ароматическим и *m*-карборансодержащим полиамидами протекает химическое взаимодействие, которое, по всей вероятности, и приводит к образованию термостойких связей, содержащих бор.

Поскольку образование связей C–C, C–N, C–O при нагревании полиамида ПА-9 происходит вследствие протекания процессов ветвления и спшивания макромолекулярных цепей [14], представляло значительный интерес исследование особенностей протекания этих процессов в присутствии полиамидокарборана ПАК-Б. Нами были исследованы композиции, содержащие 0,5 и 10 вес.% ПАК-Б, поскольку, как было показано ранее [3], именно при этих концентрациях полиамидокарборана композиции обладают максимальной и минимальной термоокислительной устойчивостью соответственно.

Исследование кинетики накопления гель-фракции при термоокислении полиамида ПА-9 показало (рис. 4), что полиамидокарборан в значительной мере ускоряет процессы спшивания ароматического полиамида. Отношения констант скоростей процесса спшивания ПА-9 и композиций, содержащих 10 и 0,5 вес.% ПАК-Б, вычисленных на основании кинетических кривых гелеобразования, оказались равными 1 : 16 : 27 соответственно. При этом, как видно из рис. 4, полиамидокарборан в значительной мере сокращает индукционный период начала гелеобразования при старении ароматического полиамида.

Наряду с процессами структурирования при старении ароматических полиамидов протекают и процессы деструкции, сопровождающиеся раз-

рывом макромолекулярных цепей и уменьшением молекулярной массы [14]. С целью выявления влияния полiamидокарборана на эти процессы мы исследовали изменение молекулярно-массовых характеристик при термоокислении полiamида ПА-9 и композиций, содержащих 0,5 и 10 вес. %

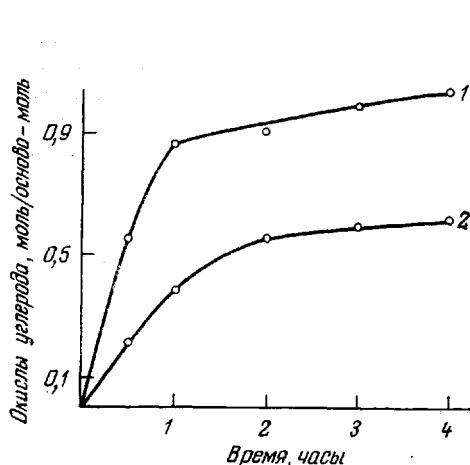


Рис. 3

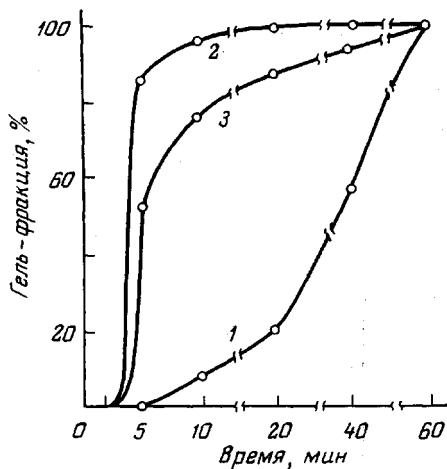


Рис. 4

Рис. 3. Суммарное количество окислов углерода, образующееся при термоокислении ПА-9 (1) и композиции ПА-9+0,5% ПАК-Б (2) при 375°

Рис. 4. Образование гель-фракции в процессе термоокисления при 375° ПА-9 (1) и композиций, содержащих 0,5 (2) и 10% ПАК-Б (3)

ПАК-Б. Как видно из таблицы, в зависимости от концентрации полiamидокарборана процессы деструкции ароматического полiamида протекают с различной интенсивностью. Наиболее значительное понижение значений характеристической вязкости и молекулярной массы наблюдается у ПА-9, содержащего 10 вес. % ПАК-Б, наименее значительное — у ПА-9, содержащего 0,5 вес. % ПАК-Б.

**Изменение молекулярно-массовых характеристик при термоокислении ПА-9 и его композиций с ПАК-Б  
(275°, продолжительность нагревания 1 час)**

| Состав композиций, вес. % |       | $[\eta], \text{дл/г}$<br>(ДМФ, 25°) | $\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ |
|---------------------------|-------|-------------------------------------|---------------------------|
| ПА-9 *                    | ПАК-Б |                                     |                           |
| 100                       | —     | 0,36                                | 5,9                       |
| 99,5                      | 0,5   | 0,76                                | 8,3                       |
| 90                        | 10    | 0,47                                | 3,7                       |

\* Исходный ПА-9 имел  $[\eta] = 0,67 \text{ дл/г}$ ,  $\bar{M}_w = 13,5 \cdot 10^4$ .

Таким образом, полiamидокарборан, введенный в ароматический полiamид в небольших количествах (0,5 вес. %), в основном ведет себя как спивающий агент; ПАК-Б, введенный в полiamид ПА-9 в сравнительно больших количествах, проявляет себя одновременно и как спивающий, и как деструктирующий агент, причем в этом случае, по-видимому, процессы деструкции преобладают над процессами спивания. Ускорение протекания деструктивных процессов в последнем случае проявляется и в уменьшении

густоты образующейся полимерной сетки полиамида ПА-9, что было показано нами методом определения равновесной степени набухания пиролизованных остатков ПА-9 и композиций (рис. 5). Полученные результаты находятся в соответствии с ранее полученными данными [3], согласно которым максимальной термоокислительной устойчивостью обладают композиции, содержащие 0,5 вес. % ПАК-Б; дальнейшее повышение концентрации ПАК-Б вплоть до 10 вес. % приводит к уменьшению термоокислительной устойчивости полиамида ПА-9. Тем не менее, несмотря на образование в случае композиций, содержащих полиамидокарборан в количествах, превышающих 0,5 вес. %, более редкой полимерной сетки по сравнению с полиамидом ПА-9, термоокислительная устойчивость таких композиций остается выше по сравнению с ПА-9, по всей вероятности, вследствие образования термостойких борсодержащих связей.

Исходя из изложенного выше, можно заключить, что основным фактором, определяющим стабилизирующее действие полиамидокарборанов на ароматические полиамиды, является ускорение процессов сплавления ароматических полиамидов с образованием термостойких борсодержащих связей. В то же время термоокислительная устойчивость композиций зависит от концентрации полиамидокарборана и определяется преобладанием процессов структурирования или деструкции при старении композиций.

Авторы выражают благодарность Н. И. Бекасовой и Л. Г. Комаровой за предоставление образцов полиамидокарборана, С. В. Виноградовой и Я. С. Выгодскому — за предоставление образцов ароматического полиамида, Г. И. Тимофеевой — за помощь и консультацию при определении молекулярных масс.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Борорганические полимеры, «Наука», 1975.
2. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, И. А. Грибова, 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.
3. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Ю. Л. Аветисян, И. А. Грибова, Высокомолек. соед., А20, 772, 1978.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 198644, 1964; Бюлл. изобретений 1967, № 14.
5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Авт. свид. 254074, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 31.
6. 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.
7. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., А14, 1557, 1972.
8. С.-С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Ю. Л. Аветисян, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А19, 161, 1977.
9. В. В. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 109.

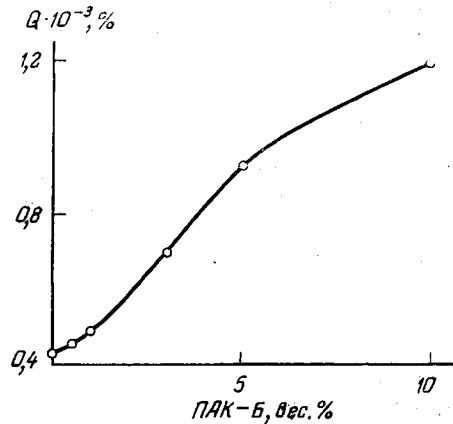


Рис. 5. Изменение равновесной степени набухания  $Q$  пиролизованных остатков ПА-9 и композиций ПА-9+ПАК-Б после прогревания в среде кислорода при 300° в течение 1 часа

10. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Revs., 55, 748, 1955.
  11. C. E. Bawn, Proc. Roy. Soc., A282, 91, 1964.
  12. B. B. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A10, 2550, 1968.
  13. B. B. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 85.
  14. B. B. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 57, 1969.
- 

## SPECIFIC FEATURES OF THE STABILIZING ACTION OF POLYAMIDOCARBORANES ON AROMATIC POLYAMIDES

*Avetisyan Yu. L., Gribkova P. N., Pavlova S.-S.A.,  
Gribkova I. A., Korshak V. V.*

### Summary

Some factors causing the stabilizing action of polyamidocarboranes on aromatic polyamides are investigated. It is shown that the stabilizing action of polyamidocarboranes is caused by the increase of crosslinkage processes and the formation of thermally stable horon-containing structures.

---