

УДК 541.64:542.943

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

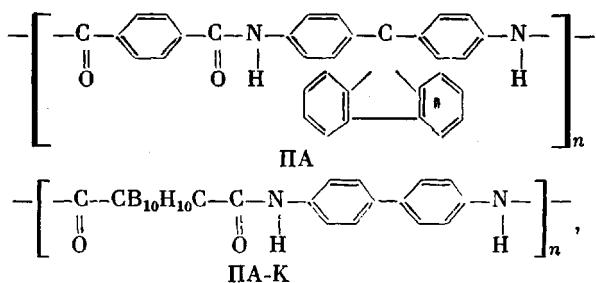
*Павловъ С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н.,  
Полина Т. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И.,  
Коршак В. В.*

Исследована термоокислительная деструкция композиций на основе ароматического полиамида, содержащих 0,5, 3, 6, 10, 25 и 50 вес.% полиамида с *m*-карборановыми фрагментами (ПА-К), в диапазоне температур 498–673 К. В области относительно низких температур (498–573 К) в среде кислорода изучены структурные превращения, протекающие в полиамидах ПА, ПА-К и в композициях на их основе. Введение небольших количеств ПА-К (от 0,5 до 3 вес.%) в композиции подавляет радикально-цепные процессы разложения ПА по механизму цепного ингибирования. Увеличение содержания ПА-К в композициях от 10% и выше принципиально меняет механизм стабилизирующего действия ПА-К.

Ранее [1] нами были изучены закономерности деструктивных превращений композиций на основе ароматического полиамида ПА, содержащих от 0,5 до 50 вес.% полиамида ПА-К с *m*-карборановыми фрагментами в цепи. При этом было показано, что 0,5%-ная добавка ПА-К является ингибитором разложения ароматического полиамида в области 523–573 К. При более высоких температурах (598 К и выше) во всем концентрационном интервале (от 0,5 до 50 вес.%) полiamидокарборан оказывает структурирующее действие на ароматический полiamид [1].

Изучение поведения аналогичных композиций в условиях термоокисления представляет несомненный интерес, так как в реальных условиях эксплуатации влияние кислорода велико.

Для этой цели была исследована термоокислительная деструкция полiamидов следующего строения:



а также композиций на основе полiamida ПА, содержащих 0,5, 3, 10, 25 и 50 вес.% полiamидокарборана ПА-К.

Синтез полимеров ПА и ПА-К осуществляли по методикам, описанным в работах [2, 3]. Композиции готовили растворением исходных полимеров в ДМФ с последующей отливкой пленок толщиной 20–30 мкм. Пленки экстрагировали от ДМФ метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса при 323–333 К.

Деструкцию композиций и полимеров ПА и ПА-К проводили в запаянных ампулах при давлении кислорода 160–200 Па (что составляло 1,5 моля кислорода на одно элементарное звено полимера) и нагревании при температурах от 573 до 673 К (1 ч при каждой температуре) с последующим анализом газообразных продуктов разложения на хроматографе.

Термолизованные остатки полимеров и композиций на их основе разделяли на растворимую и нерастворимую части и определяли характеристическую вязкость золь-фракций в ДМФ при 298 К.

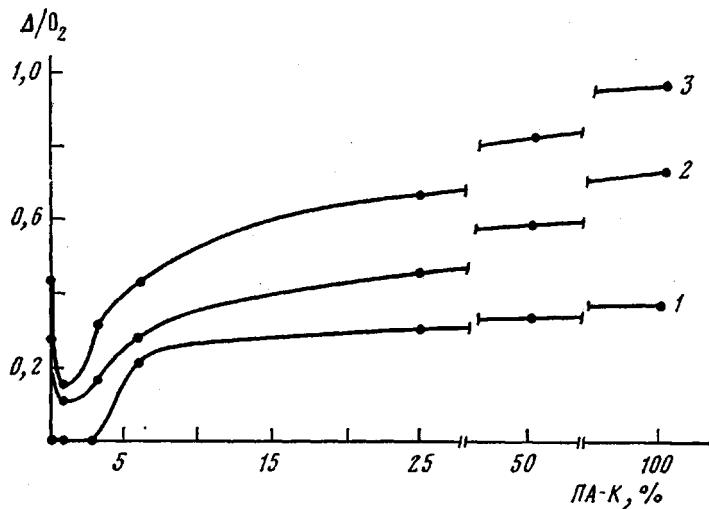


Рис. 1. Поглощение кислорода композициями при термоокислительной деструкции в зависимости от количества ПА-К при 573 (1), 623 (2) и 673 К (3).  $\Delta O_2$  – относительное количество поглощенного кислорода

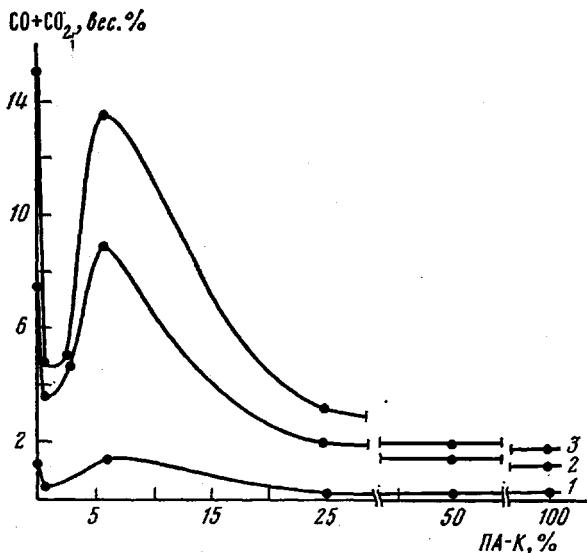


Рис. 2. Зависимость суммарного количества окислов углерода, образующихся при термоокислительной деструкции композиций, от количества ПА-К при 573 (1), 623 (2), 673 К (3)

Сопоставление термоокислительной деструкции ПА и ПА-К показало, что в случае окисления карборансодержащего полиамида поглощается значительно больше кислорода, чем в случае окисления полиамида ПА (табл. 1). Так, при окислении ПА-К при 673 К кислород, находящийся в ампуле, поглощается практически полностью, в то время как при термоокислении ПА его поглощается лишь 45% (рис. 1).

Следует отметить, что основным продуктом разложения при термоокислении полiamидокарбона является водород, количество которого возрастает с увеличением температуры деструкции, в то время как при разложении ароматического полиамида ПА образуются значительные количества окислов углерода (табл. 1).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при окислении карборансодержащего полиамида кислород в первую очередь расходуется на окисление карборановых фрагментов, при этом, как было показано в работах [4, 5], образуются связи типа В–ОН и В–О–В, а в конечном итоге – нелетучие соединения бора, такие как  $B_2O_3$  и  $H_3BO_3$ .

Таблица 1

Состав газообразных продуктов термоокислительной деструкции ПА,  
ПА-К и композиций на их основе

T, K	Состав композиций, вес. %		Относительное поглощение кислорода	Газообразные продукты деструкции, вес. %			
	ПА	ПА-К		CO <sub>2</sub>	CO	сумма окислов углерода	H <sub>2</sub>
573	100,0	0	Следы	1,35	Следы	1,35	Следы
	99,5	0,5	»	0,53	0,15	0,68	0,01
	97,0	3,0	»	0,68	0,28	0,96	0,06
	90,0	10,0	0,22	1,15	0,53	1,68	0,20
	75,0	25,0	0,32	0,18	0,10	0,28	0,38
	50,0	50,0	0,35	0,16	0,09	0,25	0,62
	0	100,0	0,38	0,14	0,07	0,21	0,67
623	100,0	0	0,28	5,78	1,74	7,52	0,08
	99,5	0,5	0,12	2,96	0,89	3,85	0,12
	97,0	3,0	0,17	3,40	1,02	4,42	0,20
	90,0	10,0	0,28	6,97	2,09	9,06	0,37
	75,0	25,0	0,46	1,58	0,47	2,05	0,66
	50,0	50,0	0,60	1,02	0,37	1,39	1,05
	0	100,0	0,74	0,76	0,32	1,08	4,52
673	100,0	0	0,45	11,18	3,35	14,53	0,14
	99,5	0,5	0,16	3,75	1,12	4,87	0,19
	97,0	3,0	0,33	4,04	1,20	5,21	0,32
	90,0	10,0	0,43	10,49	3,15	13,64	0,53
	75,0	25,0	0,67	2,70	0,52	3,22	0,86
	50,0	50,0	0,84	1,54	0,46	2,00	1,22
	0	100,0	0,97	1,31	0,42	1,73	1,66

т. е. кислород расходуется необратимо. При окислении полиамида ПА, очевидно, в первую очередь кислород реагирует с ароматическими фрагментами с образованием газообразных продуктов окисления.

Экспериментальные данные, полученные при термоокислении композиций на основе ароматического полиамида ПА, показывают, что количество поглощенного кислорода и суммарное количество выделенных окислов углерода зависит от содержания ПА-К в композиции не только не линейно, но даже и не монотонно. Так, введение 0,5 и 3 вес. % ПА-К приводит к уменьшению количества поглощения полиамидом ПА кислорода, а также образующихся при этом окислов углерода (табл. 1, рис. 1 и 2). Композиции с большим содержанием ПА-К (25 и 50 вес. %) образуют незначительные количества окислов углерода, однако поглощению кислорода велик и приближается к таковому для полиамидокарбоната (табл. 1).

Необходимо отметить, что больше всего окислов углерода образуется при деструкции в атмосфере кислорода композиции с 10 вес. % ПА-К.

Поскольку известно, что в карбонатодержащих полимерах [6] а также в индивидуальных соединениях [7, 8] структурные превращения протекают в основном по радикальному механизму, мы предположили, что повышение термоокислительной устойчивости ароматического полиамида ПА в присутствии небольших количеств (0,5–3 вес. %) карбонатодержащего полиамида ПА-К связано с нейтрализацией радикалов, образующихся при разложении полиамида ПА. По всей вероятности, механизм действия ПА-К в данном случае идентичен механизму действия антиоксидантов аминного или фенольного типа, так как карбонатодержащий полиамид ПА-К (как и в случае аминов и фенолов [9, 10]) легко отщепляет водород, образуя активные радикалы [6, 8].

С целью проверки справедливости вышеизложенного нами были поставлены специальные опыты, позволяющие оценить вклад радикально-цепного механизма термоокислительной деструкции полимера ПА, поскольку только в этом случае в присутствии антиоксидантов такого типа, как ПА-К возможно торможение скорости окисления.

Для установления радикально-цепного характера окисления ароматического полиамида был использован прием, применяемый при исследовании окислительных процессов углеводородов [11–13]. В качестве добавок способных генерировать свободные радикалы, обычно применяют различные перекиси [13]. Ускоряющее действие перекисей на окисление является основным признаком его цепного характера [14].

Таблица 2

**Термоокислительная деструкция полиамидов в присутствии  
ПБ при 523 К**

Соотношение компонентов, вес. %			Сумма окислов углерода, моль/осново-моль	Относительное количество поглощенного кислорода
ПА	ПА-К	ПБ		
100,0	0	0	—	—
95,0	0	5,0	0,43	0,32
99,5	0,5	0	—	Следы
94,5	0,5	5,0	—	»

Аналогичный прием был использован и в работе Праведникова с сотр. [15] для доказательства радикального характера разложения ПЭТФ.

В связи с этим была проведена термоокислительная деструкция ароматического полиамида ПА, а также композиции, содержащей 0,5 вес. % ПА-К, с добавлением небольших количеств перекиси бензоила (ПБ) и без нее при 523 К.

Если при этой температуре ПА остается неизменным, то в присутствии ПБ происходит поглощение кислорода, сопровождающееся появлением окислов углерода, что свидетельствует об интенсивном разложении полиамида в присутствии ПБ (табл. 2).

Добавка 0,5 вес. % полиамидокарборана приводит к тому, что перекись бензоила не вызывает интенсификацию окисления. Это также может служить доказательством ингибирующей способности полиамидокарборана ПА-К.

Однако, как следует из имеющихся экспериментальных данных, термоокислительная устойчивость полимера ПА повышается и в присутствии больших количеств ПА-К ( $\geq 10$  вес. %), что, по всей вероятности, связано со способностью карборановых ядер в первую очередь взаимодействовать с кислородом, препятствуя его диффузии в массу полимера, т. е. стабилизировать ароматический полиамид по принципу нецепного ингибирования по аналогии со стабилизацией полифениленов, изложенной в работе [16].

Берлин с сотр. показали [16], что при некоторой концентрации нецепного ингибитора скорость чисто термической деструкции будет много больше скорости окислительной деструкции, а скорость расхода кислорода на стадии ингибирования значительно превысит сумму его расхода на стадиях инициирования и роста цепи окисления.

Тогда уравнение, связывающее скорости ингибиранной  $v_x$  и неингибиранной  $v_0$  деструкции с концентрацией ингибитора, будет иметь вид

$$v_x v_0^{-1} [B]^{1/2} [P]^{-1/2} = k_1 \left( 1 + \frac{k_d [O_2]_0}{k_{d1}} \right)^{-1},$$

где  $B$  и  $P$  – нецепной ингибитор и полимер соответственно.

Следовательно, если вводимая добавка стабилизирует по принципу нецепного ингибирования, то экспериментальные данные в координатах  $v_x v_0^{-1} [B]^{1/2} [P]^{-1/2}$  и  $[B]$  должны выражаться прямыми, проходящими параллельно оси абсцисс [16].

В качестве критерия деструкции полимеров была взята сумма окислов углерода, образующихся при окислении ПА и его композиций, содержащих 20, 30 и 40 вес. % полиамидокарборана. Оценка глубины окисления по потерям в весе, примененная в работе [16], неприемлема в случае карборансодержащих полимеров, поскольку, как было показано ранее [4] и в настоящем исследовании, большая часть кислорода поглощается полимером необратимо, в связи с чем уменьшение потерь в весе может явиться следствием увеличения веса карборансодержащей добавки, а не повышения термоокислительной устойчивости ПА при окислении.

Значения  $v_x/v_0$  для различных концентраций ПА-К, рассчитанные на основании кинетических кривых образования окислов углерода при окис-

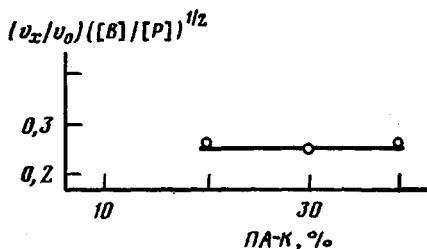


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $(v_x/v_0)([B]/[P])^{1/2}$  от количества ПА-К при 698 К

Рис. 4. Изменение количества золь-фракции в процессе термоокислительной деструкции композиций при различной температуре. Содержание ПА-К в композициях, вес. %: 1 – 0,5, 2 – 0, 3 – 3, 4 – 10, 5 – 25, 6 – 50, 7 – ПА-К

лении полимера ПА и композиций на его основе, содержащих 20, 30 и 40 вес. % ПА-К при 698 К, приведены в табл. 3. Исходя из данных этой таблицы и рис. 3, согласно изложенному выше, можно считать, что добавки полиамидокарбоната в количествах от 10 до 30 вес. % повышают термоокислительную устойчивость ароматического полиамида по принципу нецепного ингибирования.

Таким образом, при изучении влияния ПА-К на ароматический полиамид в процессе окисления удалось обнаружить как бы две концентрационные области, в которых механизм ингибирования различен. Малые добавки полиамидокарбоната (0,5–3 вес. %) действуют как ингибиторы радикально-цепных процессов; при концентрации выше 10 вес. % ПА-К стабилизирует ароматический полиамид ПА по принципу нецепного ингибирования. Наложение двух механизмов ингибирования и является причиной немонотонных зависимостей, показанных на рис. 1 и 2.

Уменьшение термоокислительной устойчивости ПА при добавлении 10 вес. % ПА-К (табл. 1 и рис. 2) связано, по всей вероятности, с увеличением критической концентрации стабилизатора, работающего по типу классических ингибиторов, с одной стороны, и с его недостаточным количеством для стабилизации по принципу нецепного ингибирования — с другой.

Для более детального изучения поведения композиций в условиях термоокисления нами были исследованы структурные превращения полимеров ПА и ПА-К, а также композиций на их основе в области температур 473–598 К.

Как следует из данных табл. 4, при термоокислительной деструкции ПА происходит рост характеристической вязкости начиная с температуры 523 К, что связано с ветвлением макромолекул полиамида [17].

В композициях с небольшим количеством полиамидокарбоната (0,5–3 вес. %) практически не происходит изменения характеристической вязкости вплоть до 573 К, что также свидетельствует об ингибировании радикально-цепных процессов полиамидокарбонатом.

В ПА-К и в композициях с его большим содержанием (25–50 вес. %) характеристическая вязкость растворов полимеров уменьшается, причем тем интенсивнее, чем выше содержание полиамидокарбоната в композиции, что, по всей вероятности, связано с деструктивными процессами [18].

Однако исходя из приведенных данных, можно полагать, что наряду с разрывом макролепей происходит их ветвление, а при более высокой температуре (выше 548 К) — образование спиральных структур (рис. 4).

Необходимо заметить, что температурные области начала гелеобразования ПА-К и ПА заметно различаются (рис. 4). Если в условиях термо-

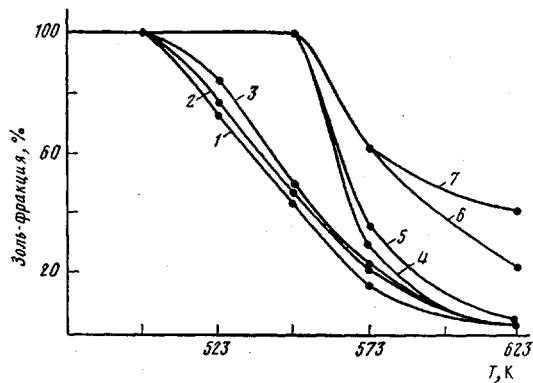


Рис. 4

Таблица 3

Изменение  $f$  ([B]) в зависимости от содержания ПА-К в композиции

Концентрация ПА-К, вес. %	$v_{\text{абс}}$	$\frac{v_x}{v_0}$	$\frac{[B]}{[P]}$	$\frac{v_x}{v_0} : \left(\frac{[B]}{[P]}\right)^{1/2}$
0	2,60	—	—	—
20	1,38	0,54	0,22	0,26
30	0,98	0,38	0,43	0,25
40	0,82	0,32	0,67	0,26

Таблица 4

Изменение количества золь-фракции и ее  $[\eta]$  в зависимости от температуры деструкции в условиях окислительной среды

Состав композиции, вес. %		Изменение количества золь-фракции и ее $[\eta]$ при температуре, К									
		298		498		523		548		573	
ПА	ПА-К	золь-фракция, %	$[\eta]$ , м <sup>2</sup> /кг	золь-фракция, %	$[\eta]$ , м <sup>2</sup> /кг	золь-фракция, %	$[\eta]$ , м <sup>2</sup> /кг	золь-фракция, %	$[\eta]$ , м <sup>2</sup> /кг	золь-фракция, %	$[\eta]$ , м <sup>2</sup> /кг
100,0	0	100	0,104	100	0,116	78	0,128	40	0,153	20	0,060
99,5	0,5	100	0,114	100	0,112	72	0,112	45	—	15	—
97,0	3,0	100	0,099	100	0,100	85	0,100	49	0,100	20	0,058
90,0	10,0	100	0,096	100	0,084	100	0,080	100	0,072	29	—
75,0	25,0	100	0,091	100	0,078	100	0,072	100	0,063	33	0,054
0	100,0	100	0,086	100	0,047	100	0,029	100	0,018	60	0,009

деструкции карборансодержащего полиамида гель начинает образовываться на 25° раньше, чем в ароматическом полиамиде ПА, то в атмосфере кислорода раньше начинает структурироваться ароматический полиамид ПА, причем разница в температурах начала гелеобразования составляет 50°.

Введение небольших количеств ПА-К в условиях термоокисления практически не влияет на температуру начала гелеобразования. Гелеобразование композиций, содержащих от 10 до 50 вес.% ПА-К, идентично гелеобразованию чистого ПА-К, особенно в области относительно низких температур (до 573 К) (рис. 4).

Сравнение температурных интервалов начала гелеобразования полимера ПА в вакууме с температурами, при которых замечено образование гель-фракции в композициях с содержанием ПА-К от 10 до 50 вес.%, показало, что они практически совпадают. Такое явление может быть связано либо с нецепным ингибированием добавками полиамидокарборана, приводящим к тому, что ароматический полиамид в присутствии ПА-К в атмосфере кислорода подвергается чисто термическому воздействию, либо с взаимодействием полимеров при нагревании с образованием сополимера, аналогичного по свойствам карборансодержащему полиамиду ПА-К.

К сожалению, невозможно отдать предпочтение какому-то одному процессу, по-видимому, оба механизма имеют место.

В пользу первого свидетельствует ингибирующая способность полиамидокарборана, обнаруженная нами при более высокой температуре (табл. 1). Исследованные полимеры не являются инертными по отношению друг к другу, а взаимодействуют при окислении, что подтверждается, в частности, неаддитивностью значений характеристических вязкостей исследованных композиций. Так, если характеристические вязкости растворов композиций, содержащих 10 и 25 вес.% ПА-К, прогретых при 523 К в присутствии кислорода, составляют 0,080 и 0,072 м<sup>2</sup>/кг, то при соблюдении правила аддитивности эти величины должны составлять соответственно 0,118 и 0,114 м<sup>2</sup>/кг. Аналогичные данные были получены и при других температурах.

Исследованные полиамиды реагируют друг с другом при окислении, о чем свидетельствует их взаимодействие в условиях термодеструкции [1].

Таким образом, изучение термоокислительной деструкции композиций на основе полиамидов ПА и ПА-К показало, что как низкие, так и высокие концентрации полиамидокарборана уменьшают скорость разложения ПА в области температур 573–673 К.

Следует отметить, что введение больших количеств ПА-К приводит к снижению характеристической вязкости при термоокислении в области относительно низких температур (до 548 К), а следовательно, и к ухудшению физико-механических свойств изделий на их основе. При использовании малых добавок ПА-К (до 3 вес. %), способствующих сохранению первоначальной структуры стабилизируемого полимера, этого не наблюдается. Таким образом, при переработке и эксплуатации изделий из ПА необходимо вводить ПА-К в небольших количествах (0,5–3 вес. %).

Авторы благодарят С. В. Виноградову, Я. С. Выгодского за предоставление образцов полиамида ПА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Полина Т. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1712.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С. А. с. 198644 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1967, № 14.
3. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. А. с. 254074 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1969, № 31.
4. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н. Acta Polymerica, 1981, B, 32, № 2, S. 61.
5. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Аветисян Ю. П., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Валецкий П. М., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 835.
6. Коршак В. В., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1557.
7. Сидоренко В. И., Васюкова Н. И., Кузаев А. И., Некрасов Ю. С., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 884.
8. Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Балыкова Т. Н., Грибкова П. Н., Коршак В. В. Ж. орган. химии, 1973, т. 43, № 10, с. 2258.
9. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 103.
10. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972.
11. Robertson A., Waters W. A. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, № 3, p. 201.
12. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1949, с. 67.
13. Вайсер В. А. Докл. АН СССР, 1949, т. 67, с. 839.
14. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1957, т. 26, № 4, с. 416.
15. Карадаш И. Е., Праведников А. И., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 658.
16. Берлин А. А., Иванов А. А., Герасимов Б. Г., Маслюков А. П. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 1, с. 125.
17. Родэ В. В., Грибкова П. Н., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 57.
18. Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Аветисян Ю. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 161.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.II.1982

**THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF COMPOSITIONS  
ON THE BASIS OF AROMATIC POLYAMIDES**  
*Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N., Bal'ykova T. N., Polina T. V.,  
Komarova L. G., Bekasova N. I., Korshak V. V.*

#### Summary

The thermooxidative degradation of compositions on the basis of aromatic polyamide (PA) containing 0.5, 3, 6, 10, 25 and 50 weight % of polyamide with *m*-carborane fragments (PA-C) has been studied in the 498–673 K temperature range. In the range of relatively low temperatures (498–573 K) in oxygen medium the structural transformation proceeding in PA, PA-C and compositions on their basis were studied. Introducing of small amounts of PA-C (0.5–3 weight %) into compositions depresses the radical-chain process of PA degradation following the mechanism of chain inhibition. Increasing of PA-C content in composition above 10% changes principally the mechanism of its stabilizing action.