

УДК 541.64:542.954

О СТАБИЛИЗИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ПОЛИАМИДО-*m*-КАРБОРАНОВ

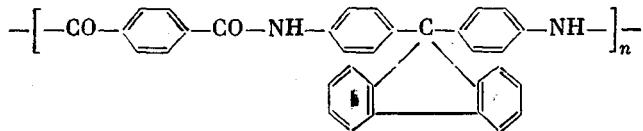
*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,
Балыкова Т. Н., Полина Т. В., Захаркин Л. И.,
Калинин В. Н., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.*

Исследована термическая деструкция соединений высокомолекулярной и низкомолекулярной природы, содержащих *m*-карборановые и 7,9-дикарбаундекаборатные фрагменты в диапазоне температур 150–550°. Показано, что начало диссоциации В–Н-связей в соединениях с 7,9-дикарбаундекаборатными ядрами наблюдается в области температур 150–175°, а с *m*-карборановыми – при 50–500°. Установлено, что соединения с дикарбаундекаборатными группировками замедляют термическое разложение ароматических полиамидов по принципу цепных ингибиторов. Разложение 7,9-дикарбаундекаборатных фрагментов в области относительно низких температур приводит к интенсивному телеобразованию стабилизируемого полимера.

Известно [1], что полиамиды на основе ароматических диаминов и *m*-карборандикарбоновой кислоты (ПА-К)



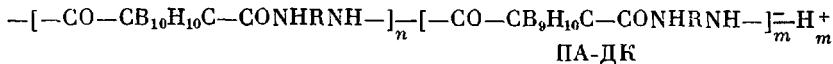
являются эффективными высокотемпературными стабилизаторами для ароматических полиамидов (ПА)



Для изучения механизма стабилизирующего действия полиамидокарбрана представлялось важным рассмотрение превращений, происходящих со стабилизатором при термическом воздействии. Ранее методом дифференциальной ИК-спектроскопии было установлено, что при 300° в полиамидокарбранах ПА-К происходят превращения карборанового ядра $-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}-$ в анионы 7,9-дикарбаундекабората ($-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}-$)⁻ [2].

В работе [3] было высказано предположение о том, что при термической деструкции решающую роль в стабилизации полиамидокарбранами играют дикарбаундекаборатные фрагменты. Поэтому представлялось интересным рассмотреть поведение соединений, содержащих дикарбаундекаборатные группировки, при повышенных температурах.

Для этой цели была исследована термическая деструкция полиамидокарбрана, макроцепь которого содержала 7,9-дикарбаундекаборатные фрагменты [4]



где $\text{R}=-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$, а также термическая деструкция цезиевых солей 7,9-дикарбаундекабората (I) и 1-фенил-7,9-дикарбаундекабората (II). Для

сравнения в аналогичных условиях была изучена термическая деструкция 1-фенил-*m*-карборана (III) и *m*-карборана (IV).

Наряду с исследованием соединений с 7,9-дикарбаундекаборатными группировками была исследована термическая деструкция композиций, содержащих оптимальные количества [1] приведенных выше соединений.

Термическую деструкцию соединений ПА-ДК, I—IV, а также композиций изучали в вакууме 0,133 Па в диапазоне температур 150—500° в изотермических условиях нагревания с последующим анализом продуктов разложения на хроматографе.

Данные по термической деструкции солей I, II и соединений III, IV приведены в табл. 1, из которой следует, что обе соли уже при 150° выделяют заметное количество водорода, в то время как *m*-карборан устойчив

Таблица I

Состав газообразных продуктов деструкции цезиевых солей и производных 7,9-дикарбаундекабората и *m*-карборана

T°	Газообразные продукты деструкции (моль/моль вещества) для соединений							
	I		II		III		IV	
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄
150	0,01	—	0,01	—	—	—	—	—
200	0,03	—	0,04	—	—	—	—	—
250	0,15	—	0,22	—	—	—	—	—
300	0,29	—	0,43	—	—	—	—	—
350	1,08	—	1,44	—	—	—	—	—
400	1,78	0,02	1,67	—	—	—	—	—
450	1,77	0,06	2,41	—	0,01	—	—	—
500	1,77	0,16	2,70	Следы	0,08	—	—	—
550	1,79	0,23	3,10	0,11	0,29	0,01	0,01	—

вплоть до 500°, а 1-фенил-*m*-карборан начинает разлагаться только в области 430—450°. При этом следует отметить, что соединение II вплоть до 500° практически не образует метана, а при разложении соединения I метан получается при 400°.

Известно [5], что разложение *m*-карборана и его замещенных аналогов протекает с образованием не только водорода, но и метана. Авторы работы [5] показали, что выделение H₂ и CH₄, связано с разложением собственно карборанового ядра. Деструкция полифениленов сопровождается в основном выделением метана [6]. Следовательно, в нашем случае образование метана может быть связано как с разложением карборанового ядра, так и фениленовых группировок. Однако как показали экспериментальные данные, в случае цезиевой соли II метан в исследуемом диапазоне температур практически не образуется, и наоборот, для соединений I появление метана наблюдается в области температур 375—400° (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что в случае цезиевой соли II разложение 7,9-дикарбаундекаборатного ядра протекает в меньшей степени, нежели для соединения I.

Помимо летучих продуктов разложения цезиевых солей I и II образуется нерастворимый остаток, окрашенный в зависимости от температуры нагревания в светло-желтый — коричневый цвет. В ИК-спектрах термолизованных остатков наблюдается постепенное смещение полосы поглощения, характерной для В—Н-связи дикарбаундекабората, из области 2560 в область 2500 см⁻¹, причем эти изменения более интенсивно протекают в соединении I. Кроме того, при одинаковых условиях нагревания цезиевая соль II образует большее количество термолизованного остатка.

Мы полагаем, что гомолитический разрыв В—Н-связей 7,9-дикарбаундекабората приводит к образованию карборанильных радикалов с radicalными центрами у атома бора. При этом следует отметить, что превращение карборанильных радикалов в устойчивые продукты может протекать как в результате рекомбинации, так и диспропорционирования, при-

водящих к образованию связей типа В—В и В—С. Из данных табл. 1 следует, что взаимодействие карбонильных радикалов друг с другом или с углеродными радикалами протекает легче в случае соединений, содержащих большое количество углерода. Вероятность образования связей В—С в соединении I намного меньше вследствие меньшего количества атомов углерода в структуре этого соединения. В самом деле, при деструкции цезиевой соли II выделяется большее количество водорода, чем при разложении соединения I, что, по всей вероятности, связано с диссоциацией связи С—Н фенильных фрагментов. Меньшее количество водорода, образующегося при деструкции соединения I при высоких температурах, может быть обусловлено также образованием олигомерных поликарбонатов [5].

Из данных табл. 1 также следует, что соединения III и IV, содержащие *m*-карбонильные ядра, разлагаются в области весьма высоких температур (500–550°).

Таблица 2

Газовыделение при термической деструкции композиций на основе ПА и 1,0 вес. % различных добавок

Температура деструкции, °С	Состав композиции	Количество летучих, моль/осново-моль		
		CO ₂	CO	сумма окислов углерода
400	ПА	0,66	0,07	0,73
	ПА + ПА-К	0,38	0,04	0,42
	ПА + ПА-ДК	0,36	0,04	0,40
	ПА + I	0,31	0,05	0,36
	ПА + III	0,60	0,07	0,67
500	ПА	0,81	0,12	0,93
	ПА + ПА-К	0,48	0,07	0,55
	ПА + ПА-ДК	0,50	0,07	0,57
	ПА + I	0,50	0,07	0,57
	ПА + III	0,78	0,15	0,93

Таким образом, в ряду исследованных веществ наименее термической устойчивостью обладают соединения, содержащие 7,9-дикарбаундекаборатные ядра. Разложение дикарбаундекаборатных фрагментов обусловлено легкостью разрыва связи В—Н дикарбаундекабората.

Поскольку известные принципы ингибирующей активности применяемых в промышленности стабилизаторов основаны на наличии в них группировок с подвижным атомом водорода (фенолы, амины) [7], мы полагаем, что соединения с дикарбаундекаборатными фрагментами, также содержащие подвижный атом водорода, ингибируют радикальные реакции разложения стабилизируемого полимера таким же образом.

Если это предположение правильно, то дикарбаундекаборатные фрагменты ингибируют термическое разложение полиамида ПА. Более того, карбоновое ядро как таковое в этом случае не должно оказывать стабилизирующего действия.

Для проверки этого предположения была проведена термическая деструкция композиций на основе полиамида ПА и полiamидокарбона, в структуре которого наряду с карбоновыми содержались дикарбаундекаборатные ядра (ПА-ДК) [4]. Кроме того, в качестве добавок использовали анион дикарбаундекабората в виде цезиевой соли I и карборан III. Результаты термической деструкции композиций, приведенные в табл. 2, показывают, что ПА-К, ПА-ДК и цезиевая соль дикарбаундекабората I проявляют заметное стабилизирующее действие на полиамид, причем несколько больше ингибирует разложение ПА цезиевая соль I. Известно [8], что ингибирование разложения композиции, содержащей ПА-К, связано с превращением, протекающим в *m*-карбоновых группировках под действием нуклеофильных амидных связей полиамида ПА. В то же время карборан III практически не меняет глубину разложения полиамида, что может быть обусловлено малым временем его контакта с нуклеофильными амидными группировками ПА вследствие большой летучести добавки.

Анализ приведенных данных (табл. 1 и 2) подтверждает правильность сделанных выводов о том, что именно дикарбаундекаборатные группировки, имеющие подвижный атом водорода, способны обрывать кинетическую цепь радикальных процессов разложения стабилизируемого полиамида.

Неустойчивость дикарбаундекаборатных соединений дает основание полагать, что стабилизирующий эффект может быть обусловлен не только самим анионом $C_2B_9H_{12}^-$, но и продуктами его дальнейшего превращения.

Ранее было показано [9], что термическая деструкция ПА, стабилизированного полиамидокарбораном ПА-К, сопровождается ускоренным гелеобразованием. Поскольку дикарбаундекаборатные ядра реакционноспособны, представлялось достоверным их участие в образовании сплошной структуры полимера. В связи с этим было изучено гелеобразование при термостарении полиамидных композиций с 1,0 вес.% ПА-К, ПА-ДК, соли I и карборана III в области относительно низких температур (300–350°). Как видно из рисунка, карборан III не участвует в образовании сплошной структуры макромолекул ароматического полиамида ПА, по-видимому, вследствие большой летучести. ПА-К и

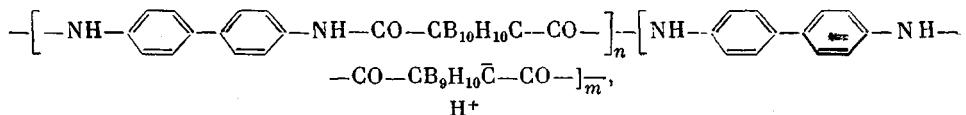
Зависимость количества гель-фракции от температуры при термической деструкции композиций, содержащих ПА без добавок (1) и с 1,0 вес.% соединений III (2), ПА-К (3), I (4) и ПА-ДК (5)

цезиевая соль I заметно сдвигают температуру начала образования в полимере нерастворимой фракции в область более низких температур.

Данные рисунка показывают, что в соединениях, содержащих дикарбаундекаборатные фрагменты (ПА-ДК и соединение I) в области температур 300–320° скорость образования геля в случае ПА-ДК выше, нежели в случае цезиевой соли I. Этот экспериментальный факт, по всей вероятности, связан с полимерной природой ПА-ДК. Интересно отметить, что в ряду этих соединений ПА-К имеет несколько меньшую скорость гелеобразования, что, по-видимому, обусловлено меньшим содержанием в нем дикарбаундекаборатных группировок.

Следует отметить, что гель-фракция в полиамидокарборане ПА-К образуется около 300° [9], т. е. при температуре, которая обуславливает появление в его структуре дикарбаундекаборатных фрагментов. Этот вывод хорошо согласуется с данными по гелеобразованию ароматического полиамида ПА, в котором при прочих равных условиях процессы структурирования протекают при температуре на 40° выше чем в ПА-К [9].

Таким образом, при термическом воздействии в вакууме ПА-К претерпевает превращения, результатом которых являются структурные изменения, связанные с карборановым ядром. Вследствие этого стабилизатор при повышенных температурах представляет собой разнозвездный полимер, приблизительно соответствующий формуле



в которой карборановые ядра сочетаются с дикарбаундекаборатными. Последние представляют собой действующую форму ингибитора термического старения, высвобождающуюся в условиях термического воздействия, что делает ПА-К особенно эффективным при высокотемпературной эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова И. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Авегисян Ю. Л., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. А. с. 535329 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 42, с. 66.
2. Коршак В. В., Данилов В. Г., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1517.
3. Авегисян Ю. Л., Грибкова П. Н., Павлова С. А., Грибова И. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 502.
4. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2424.
5. Захаркин Л. И., Балыкова Т. Н., Калинин В. Н., Грибкова П. Н., Коршак В. В. Ж. орган. химии, 1973, т. 43, № 10, с. 2258.
6. Данилов В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, 1972, М.: ИНЭОС АН СССР. 161 с.
8. 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. Нейман М. Б. Старение и стабилизация полимеров, М.: Наука, 1964, с. 100.
9. Коршак В. В., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Полина Т. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1712.

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

Поступила в редакцию
27.I.1983

ON THE STABILIZING EFFECT OF POLYAMIDO-*m*-CARBORANES

*Korshak V.V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P.N.,
Balykova T.N., Polina T.V., Zakharkin L.I.,
Kalinin V.N., Bekasova N.I., Komarova L.G.*

Summary

Thermal destruction of high- and low-molecular compounds, containing *m*-carborane and 7,9-dicarbaundecaborate fragments was investigated in 150–550°C temperature range. It was shown that in compounds with the 7,9-dicarbaundecaborate nuclei the B-H bonds begin to dissociate in the temperature range of 150–175°C and in that with the *m*-carborane – at 450–500°C. The compounds with dicarbaundecaborate groupings were found to retard thermal decomposition of aromatic polyamides via chain inhibitor mechanism. The decomposition of 7,9-dicarbaundecaborate fragments at relatively low temperatures results in an intensive gelation of the stabilizing polymer.