

Результаты акустических исследований полиарилата пластифицированного эпоксидным олигомером ЭД-22 представлены на рис. 3. Для температурных зависимостей модуля упругости, скорости звука и механических потерь характерны те же переходы, что и для образцов серии 1. В низкотемпературной области на зависимости $c=f(T)$ наблюдается два перехода при 129 К ($U'=46$ кДж/моль) и 163 К ($U'=70$ кДж/моль). По положению и значениям энергии активации соответствующих релаксационных процессов они мало отличаются от аналогичных переходов, наблюдавшихся в полиарилате пластифицированном β -нафтоловом. Низкотемпературный максимум механических потерь расположен при 213 К. Низкие значения механических потерь ($\text{tg } \delta_{\max}=0,032$) в этой области указывают на подавление локальной подвижности в полиарилате, пластифицированном ЭД-22. При введении ЭД-22 температура стеклования и температура, соответствующая размораживанию сегментальной подвижности в разупорядоченных областях полиарилата, уменьшились и оказались равными $T_c=416$ К и $T_c'=367$ К соответственно. При этом разность температур указанных переходов $\Delta T=T_c-T'=49$ К не изменилась по сравнению с чистым полиарилатом. При введении в полиарилат эпоксидного олигомера также наблюдается явление антипластификации в области стеклообразного состояния полимера. Вблизи температуры стеклования и при $T>T_c$ зависимость динамического модуля и скорости звука от степени пластификации имеет обычный характер (значения E' и c уменьшаются при введении ЭД-22).

Таким образом, использованные пластификаторы, которые вводятся в полиарилат, содержащий полярные фталидные группы, усиливают межмолекулярное взаимодействие, если система полимер — пластификатор находится в стеклообразном состоянии, и ослабляют его, если система находится в высокоэластическом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В. Полиарилаты. М.: Наука, 1964.
2. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
3. Сафонов Г. П., Гринь Е. Л., Каплунов И. Я. В кн.: Тр. ВНИИЭМ, М., 1978, т. 54, с. 15.
4. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
5. Bussink J., Heijboer J. In: Physics of Non-Crystalline Solids, Proc. Internat. Conf. Delft, Publ. by Delft University, 1964.
6. Jackson W., Caldwell J. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
28.VIII.1984

УДК 541.64:547.244

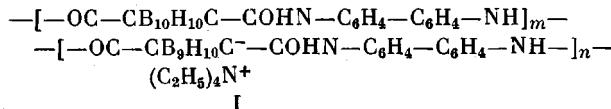
О ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИКАРБАУНДЕКАБОРАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

**Коршак В. В., Комарова Л. Г., Кац Г. А.,
Петровский П. В., Бекасова Н. И.**

Ранее мы сообщали о синтезе разнозвенных полiamидов, содержащих *m*-карборановые и дикарбаундекаборатные фрагменты в основной цепи [1], а также полiamидов, основная цепь которых состоит только из дикарбаундекаборатных единиц [2]. Отмечалось, что одним из характерных свойств полiamидов, содержащих дикарбаундекаборатные фрагменты, является их низкая химическая стойкость, причина которой не

рассматривалась. Настоящая работа посвящена изучению природы низкой химической устойчивости дикарбаундекаборатсодержащих полимеров.

При хранении на воздухе разнозвенных полиамидов общей формулы

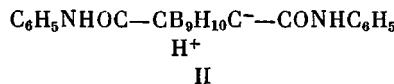


с $m \approx n$ их вязкостные характеристики постепенно уменьшаются, как видно из рис. 1. В течение 1 мес значение приведенной вязкости уменьшается с 1,55 до 1,00 дл/г, через 2 мес — до 0,47 дл/г, через 6 мес — до 0,16 дл/г. Более длительное хранение полимера почти не отражается на вязкостных характеристиках разнозвенных полимеров. В ПМР-спектрах этих же полимеров также заметны изменения.

Как отмечено в работе [3], амидные протоны в разнозвенных полиамидах проявляются двумя сигналами при $\delta = 9,91$ и $9,42$ м. д., интегральные интенсивности которых отражают относительное содержание *m*-карборановых и дикарбаундекаборатных фрагментов в цепи. В процессе хранения полиамидов I происходит изменение относительной интегральной интенсивности этих сигналов. Так, через 1 мес хранения содержание дикарбаундекаборатных фрагментов уменьшается с 51 до 44%, через 2 мес — до 40, через 6 мес — до 32%.

Анализ данных вискозиметрии и спектроскопии ПМР позволяет предположить, что деструкция полимера происходит за счет разрушения дикарбаундекаборатных фрагментов в очень мягких условиях, т. е. под действием кислорода и влаги воздуха при комнатной температуре.

Соединение, моделирующее дикарбаундекаборатные фрагменты полимеров, — 1,7-дианилид-(3)-1,7-дикарбаундекаборан (13)



также неустойчиво: при хранении на воздухе оно медленно разрушается, образуя борную кислоту и ацетанилид, который в виде бесцветных кристаллов собирается на поверхности II. Образование ацетанилида было подтверждено сравнением спектров ПМР образующегося вещества и стандартного ацетанилида, а также сравнением их температур плавления. Спектры ПМР как ацетанилида, так и выделенного при хранении II соединения совершенно идентичны и содержат синглетный сигнал амидного протона ацетанилида при $\delta = 10,14$ м. д. и синглетный сигнал протонов CH_3 -группы при $\delta = 2,27$ м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 3 соответственно.

Борная кислота, образующаяся наряду с ацетанилидом при деструкции соединения II, была оттитрована щелочью с маннитом. Образование ее было подтверждено методом ИК-спектроскопии (наличие полос поглощения 1400 и 3200 cm^{-1}).

Эти данные свидетельствуют о том, что дикарбаундекаборатный фрагмент II разрушается в очень мягких условиях таким образом, что углерод

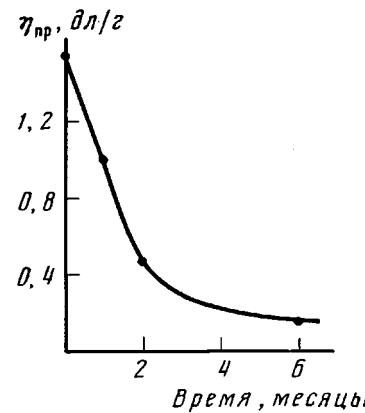
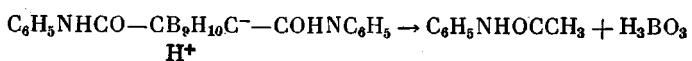


Рис. 1. Зависимость вязкостных характеристик разнозвенных полимеров I от продолжительности хранения их на воздухе

полиэдрической структуры дикарбаундекаборана переходит к органической части продуктов деструкции по следующей схеме:



При хранении на воздухе дикарбаундекаборатов содержащих полимеры в спектрах ПМР происходит уменьшение относительной интегральной интенсивности сигнала амидного протона дикарбаундекаборатной компоненты. Наряду с такими изменениями в спектрах ПМР разнозвездных полиамидов, хранившихся на воздухе, появляются новые сигналы в области

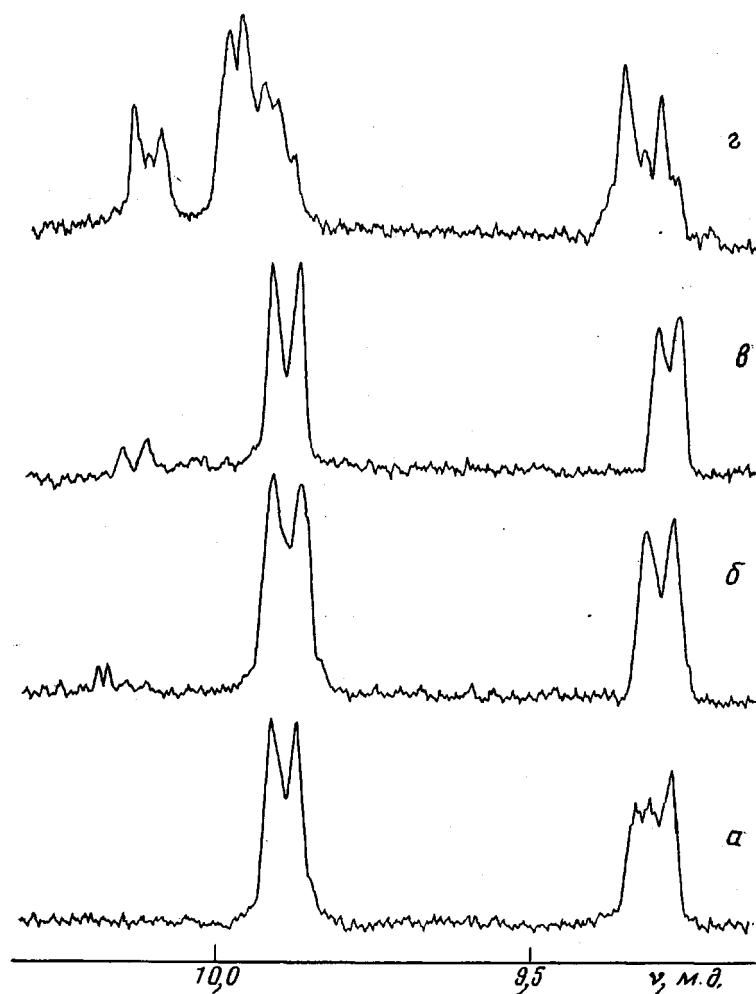
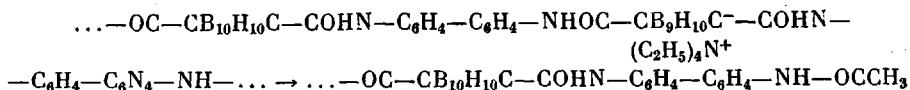


Рис. 2. Изменение спектров ПМР разнозвездных полиамидов I в процессе хранения их на воздухе 1 (*б*), 2 (*в*) и 6 мес (*г*); *а* – исходный образец

10,14–10,20 м. д., интегральные интенсивности которых по мере продолжительности хранения увеличиваются относительно интегральной интенсивности сигнала амидного протона *m*-карборанового фрагмента. Так, через 1 мес это отношение составляет ~3%, через 2 мес — 7, через 6 мес — 17%, что видно из рис. 2. Эти сигналы отвечают сигналам протонов концевых ацетамидных групп, образующихся в результате деструкции дикар-

баундекаборатных фрагментов в разнозвенных полиамидах



Так как при деструкции дикарбаундекаборатного фрагмента в разнозвенных полиамидах образуются полимерные и олигомерные осколки различной длины, величина хим. сдвига амидного протона ацетамида несколько отличается от такового для ацетанилида.

При хранении разнозвенных дикарбаундекаборатов содержащих полиамидов в инертной атмосфере в течение года разрушения дикарбаундекаборатных фрагментов не происходит (соотношение интегральных интенсивностей сигналов амидных протонов *m*-карборанового и ацетамидного фрагментов не изменяется).

При повышенной температуре процесс деструкции разнозвенных полиамидов на воздухе интенсифицируется. При нагревании до 80–100° в течение 3 ч вязкостные характеристики полимера уменьшаются в 2–3 раза по сравнению с исходным значением.

Таким образом, деструкция разнозвенных полиамидов, содержащих в основной цепи дикарбаундекаборатные и *m*-карборановые группировки, при хранении на воздухе протекает по дикарбаундекаборатным фрагментам.

Установленный нами факт разрушения дикарбаундекаборатных фрагментов в полиамидах может оказаться полезным при рассмотрении механизма стабилизирующего действия этих полимеров в процессе термоокислительной деструкции ароматических полиамидов [4]. Кроме того, путем регулирования содержания дикарбаундекаборатных фрагментов в разнозвенных полиамидах, по-видимому, можно менять температурный диапазон проявления их стабилизирующих свойств.

Спектры ПМР получали на спектрометре «Bruker WP 200-SY» (200,13 МГц) в ДМФА. Хим. сдвиги измерены относительно сильнопольного сигнала ДМФА ($\delta = 2,88$ м.д.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2424.
2. Korshak V. V., Bekasova N. I., Komarova L. G., Kats G. A. Markomolek. Chem., 1984, B 185, S. 2313.
3. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Петровский П. В., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 30.
4. 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. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 119.

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

Поступила в редакцию
1.IX.1984