

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОПОЛИКАРБОРАНА

Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.,
Кац Г. А., Генин Я. В.

Карборансодержащие полимеры привлекают внимание благодаря наличию ценных свойств. Одним из наиболее интересных свойств карборансодержащих полиамидов, которые могут стать основой их использования, являются термические свойства. Известно, что при нагревании в инертной атмосфере или вакууме до $\sim 900^\circ$, они почти не теряют в весе, практически не деформируются и выделяют минимальное количество низкомолекулярных продуктов пиролиза [1]. Имеющиеся на сегодняшний день сведения, однако, не дают полного представления о характере термических превращений *m*-карборансодержащих ПА при высоких температурах ($\sim 1000^\circ$).

Для решения этих вопросов был проведен термический анализ *m*-карборансодержащего ПА на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина



с одновременным хроматографическим анализом выделяющихся газообразных продуктов пиролиза, а также изучением нелетучих продуктов пиролиза методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Полимер был получен низкотемпературной поликонденсацией в растворе из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина [2], имел $\eta_{\text{пр}}=1,4 \text{ дL/g}$ (0,5%-ный раствор в ДМФ) и $M=8,9 \cdot 10^4$, определенную светорассеянием в ТГФ.

Термический анализ проводили на термическом анализаторе CD-TD 16–24 AVAGÈ французской фирмы «Seteram». Для анализа использовали программу линейного подъема температуры со скоростью ~ 8 град/мин. Образец весом 0,0896 г помещали в тигель из сплава платина – родий 10%. В качестве сравнительной ячейки использовали такой же тигель, заполненный стабилизированной окисью алюминия. Образец находился в среде гелия высокой чистоты под абсолютным давлением 1060 мбар. Реакционную камеру промывали гелием (расход 2 л/ч).

С целью дегазации образца и очистки реакционной камеры производили откачку системы до вакуума 0,13 Па с последующим заполнением гелием и выдержкой до постоянного веса при 196° . При этом образец потерял в весе 1,4%. После стабилизации образец был подвергнут термическому анализу.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения.

Изменения в образце – выделение водорода и следов двуокиси углерода (рис. 1) – начинаются при 248° . Судя по тому, что CO_2 появляется при столь низкой температуре и в очень незначительных количествах, а выделение ее прекращается к 350° , можно полагать, что источником CO_2 является декарбоксилирование концевых карбоксильных групп ПА.

Выделение водорода сопровождается небольшим эндотермическим эффектом и вызвано, по всей вероятности, расщеплением *m*-карборанового ядра в ПА до аниона дикарбаундекаборана, которое происходит, как было показано ранее, именно в этой области температур [1]. Интенсивность выделения водорода достигает максимума при 300 – 350° , после чего количество водорода несколько уменьшается.

При 374° начинается выделение метана, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Общие потери в весе при 374° составляют $\sim 2,2\%$. Появление метана в продуктах пиролиза при относительно низкой температуре можно объяснить разрушением дикарбаундекаборатной структуры, поскольку известно, что она довольно неустойчива, особенно в полимерах [3]. При более высокой температуре ($\sim 600^\circ$) источником метана могут быть также бензолльные кольца [4].

Дальнейшее повышение температуры приводит к новой очень интенсивной волне выделения водорода, достигающей максимума при 651° и сопровождающейся поглощением тепла. Выделение водорода прекращается при 824° , при этом общие потери в весе составляют $\sim 7,5\%$, а максимальная скорость потерь 8 мг/ч . Среди других летучих продуктов пиролиза *m*-карборансодержащего ПА в интервале 374 – 824° обнаружены в очень незначительных количествах вода, окись и двуокись углерода.

В интервале 824 – 1088° образец устойчив, следовательно, можно считать, что при 824° завершается процесс формирования стабильной вторич-

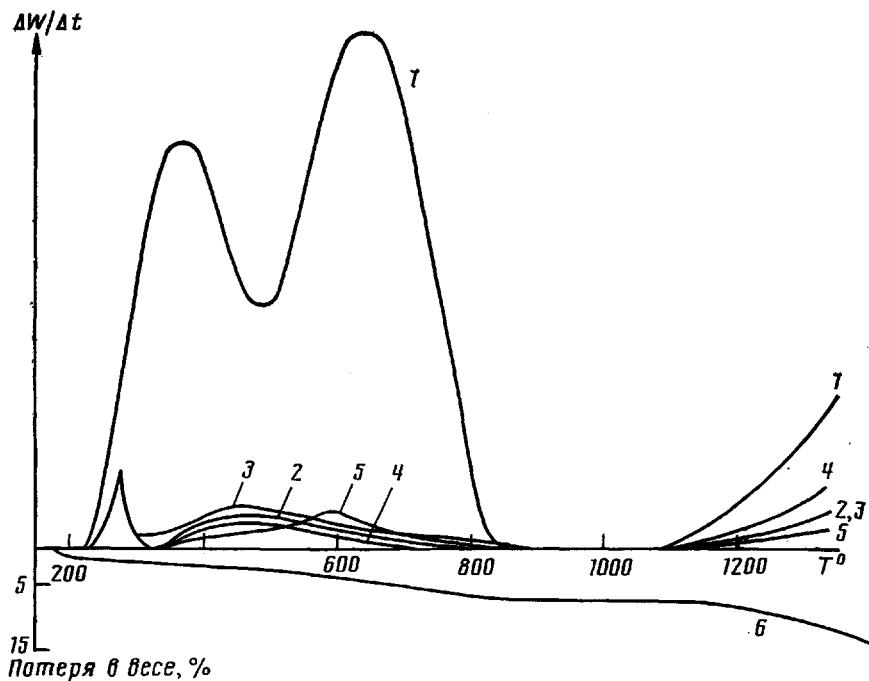


Рис. 1. Дифференциальные кривые газовыделения при пиролизе *m*-карборансодержащего ПА: 1 – H_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO , 4 – H_2O , 5 – CH_4 ; 6 – кривая ТГА *m*-карборансодержащего ПА в гелии. Скорость нагревания 8 град/мин

ной структуры – пирополикарборана. Пиролиз *m*-карборансодержащего ПА выше 1088° вызывает интенсивное разложение пирополикарборана с выделением водорода, окиси и двуокиси углерода. Скорость потерь в весе достигает 30 мг/ч , а общие потери в весе при 1372° составляют $\sim 14\%$. На рис. 1 представлена кривая ТГА *m*-карборансодержащего ПА при нагревании его до 1372° в гелии. Хорошо виден стабильный участок в интервале 824 – 1088° – область устойчивости пирополикарборана.

Термический анализ *m*-карборансодержащего ПА при температуре выше 1372° на термоанализаторе GD-TD-16-24-AVAGE оказался невозможным, так как твердый продукт пиролиза выше 1372° является чрезвычайно активным и вызывает разложение платино-родиевого тигля, что влечет за собой изменение в спаях термоблока детектора и, как следствие, искажение показаний приборов. Что же представляет собой твердый продукт пиролиза при 196 – 824° , а также пирополикарборан?

На ранних стадиях пиролиза (до 300°) – это высокомолекулярный, аморфный, растворимый в органических растворителях, устойчивый к гидролизу и окислению полимер, сохранивший исходные физико-химические характеристики ПА. ИК-спектр и элементный состав его и исходного *m*-карборансодержащего ПА идентичны [1]. При повышении температуры пиролиза выше 300° полимер темнеет, теряет растворимость;

данные ИК-спектроскопии показывают появление дикарбаундекаборатных фрагментов [1]. Образование дикарбаундекаборатных фрагментов сопровождается вначале ветвлением полимера, а затем его сшиванием как за счет удаляющегося из *m*-карборанового ядра атома бора, так и в результате термических превращений дикарбаундекаборатных структур. Дифрактограмма подтверждает оставшуюся неизменной аморфную структуру полимера (имеется аморфное гало с центром $2\theta=16^\circ$). *m*-Карборансодержащий ПА при температуре пиролиза выше 300° становится хрупким и гидролитически неустойчивым на воздухе. В продуктах его гидролиза оттитрована борная кислота [4]. В элементном составе такого полимера заметно уменьшение содержания водорода при практически неизменном содержании прочих элементов (таблица).

Элементный состав *m*-карборансодержащего ПА, пиролизованного при различных температурах

T°	Найдено, %				
	C	H	B	N	O *
Исходный	50,49	5,29	28,43	7,36	9,43
500	50,60	2,87	23,71	7,83	9,99
900	50,65	0,58	23,93	8,20	11,64
1372	52,33	0,77	30,60	8,97	7,33

* Вычислено по остатку.

При 824° , как уже отмечено, образуется стабильный пиролизованный остаток — пирополикарборан. Поскольку в процессе его образования выделяется практически только водород, элементный состав пирополикарборана при 900° характеризуется значительно пониженным содержанием водорода, что видно из таблицы. Здесь же приведен элементный состав остатка после пиролиза *m*-карборансодержащего ПА при 1372° , т. е. продукта деструкции пирополикарборана. Увеличение количества выделяющихся CO_2 и CO при температуре выше 1088° вызывает повышение содержания углерода, бора, азота за счет уменьшения содержания кислорода в пиролизованном остатке.

По химической стойкости пирополикарборан отличается от исходного *m*-карборансодержащего ПА. Если последний вполне устойчив к действию кислот и разрушается под действием щелочи, пирополикарборан более устойчив в щелочной среде, чем в кислой. Так, за 10 ч кипячения в 40%-ной водной щелочи он теряет в весе 3,8%, а за такое же время выдержки в концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре — 15,9%. В воде пирополикарборан устойчив как при комнатной температуре, так и при кипячении. Как и исходный *m*-карборансодержащий ПА, пирополикарборан не деформируется при нагревании до 500° под нагрузкой 10 МПа. Наиболее резко отличается пирополикарборан от *m*-карборансодержащего ПА по термоокислительной устойчивости, что видно из рис. 2. Хорошо известно [1] необычное поведение *m*-карборансодержащих ПА в условиях термоокисления (рис. 2, кривая 1): при $\sim 230^\circ$ начинается увеличение веса, достигающее максимума ($\sim 26\%$) при $\sim 450^\circ$, после чего происходят потери в весе, составляющие при 900° около 3%. При окислении пирополикарборана не происходит никаких изменений в весе вплоть до 600° (рис. 2, кривая 2). При 750° потери в весе пирополикарборана не превосходят 2% и лишь при более высоких температурах возрастают, достигая 20% при 900° . Далее происходит быстрое разложение пирополикарборана. В отличие от *m*-карборансодержащего ПА пирополикарборан не горит на воздухе в пламени горелки.

Следует отметить, что пирополикарборан, полученный из *m*-карборан-содержащего ПА в виде пленки, сохраняет не только форму, но и прочность пленки исходного полимера, она лишь слегка окрашивается в коричневый цвет.

Рентгенографический анализ пирополикарборана свидетельствует о его высококристаллической структуре. На дифрактограмме имеются сильные дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями 2,37; 2,05; 1,17 Å и ряд максимумов с меньшей интенсивностью. В то же время на дифракционной кривой имеется аморфное гало с центром $2\theta = 14,5^\circ$, что свидетельствует о наличии в пирополикарборане аморфной фазы.

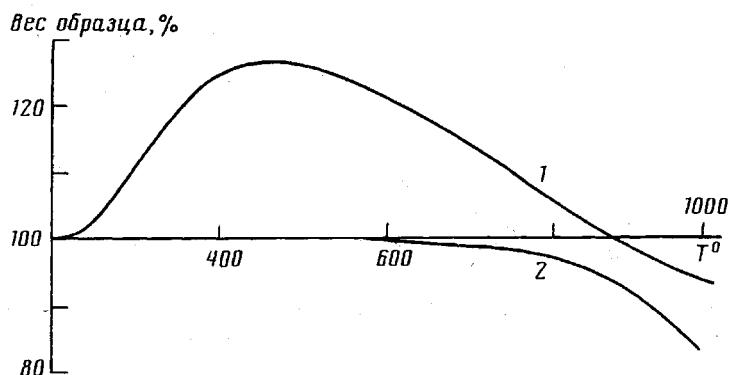


Рис. 2. Кривые ТГА исходного (1) и прогретого при 1000° *m*-карборан-содержащего ПА (2). Скорость нагревания 5 град/мин

При более высоких температурах пиролиза вплоть до 1372° высококристаллическая структура продукта пиролиза сохраняется, однако положение дифракционных максимумов изменяется. На дифрактограмме пиролизованного остатка полимера, полученного при 1372° имеются максимумы с межплоскостным расстоянием 2,69; 2,48; 2,36; 1,56; 1,41 Å и ряд других менее интенсивных максимумов, при этом полностью отсутствует аморфная составляющая.

Установить однозначно, какие именно структуры присутствуют в пирополикарборане, на основании имеющихся данных не представляется возможным. Однако эти же данные позволяют считать, что вторичная структура пирополикарборана, образующаяся при нагревании *m*-карборансодержащего ПА в инертной атмосфере до 824°, представляет собой сшитую структуру с энергетически прочными связями В–С, В–Н, В–О и не содержит карбида бора В₄С, нитрида бора BN, элементарного углерода в какой-нибудь кристаллической модификации и элементарного бора, как это можно было заключить из результатов элементного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Данилов В. Г., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Лейтес Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1517.
- Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1816.
- Коршак В. В., Комарова Л. Г., Кац Г. А., Петровский П. В., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 628.
- Коршак В. В., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1557.

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

Поступила в редакцию
20.VI.1986