

УДК 541.64 : 536.4

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ  
1,2-БИС-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)-*o*-БАРЕНА — [1,2-БИС-  
(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)ДИКАРБАКЛОЗОДОДЕКАРБОРАНА]**

**В. Г. Данилов, А. И. Калачев, С. В. Виноградова,  
П. М. Валецкий, В. И. Станко, В. В. Коршак**

Ранее нами были приведены сведения о синтезе и некоторых свойствах полиарилатов, содержащих в полимерной цепи бареновые (карборановые) группы [1]. В частности, отмечено, что при термоокислительной деструкции таких полимеров, исследованной методом ТГА, при нагревании до 900° был обнаружен необычайно высокий «коксовый» остаток (до ~ 80%). Обычные полиарилаты в аналогичных условиях на воздухе сгорают нацело уже при 650—700°.

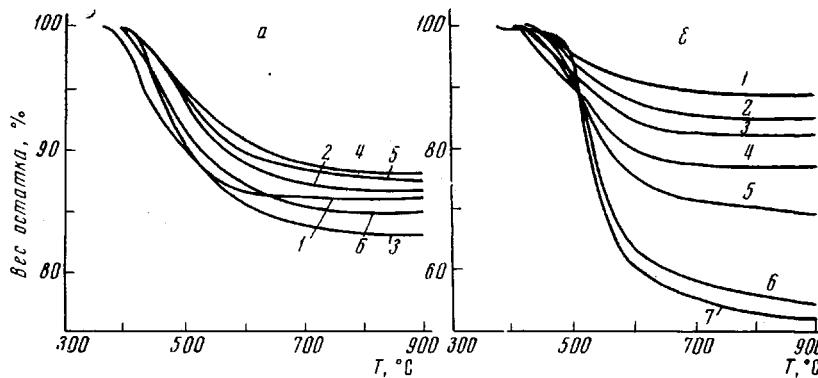


Рис. 1. Кривые динамического ТГА полиарилатов. Нагревание со скоростью 5 град/мин в атмосфере гелия. Цифры у кривых соответствуют порядковому номеру полимеров в табл. 1 (а) и табл. 2 (б)

Можно было предположить, что такой высокий «коксовый» остаток обусловлен образованием минерального остатка, например борного ангидрида  $B_2O_3$ , в результате окисления баренсодержащих полиарилатов.

Поэтому представлялось интересным изучить поведение баренсодержащих полиарилатов при нагревании в инертной атмосфере и сравнить полученные данные с результатами при нагревании данных полимеров на воздухе. Мы исследовали термическую деструкцию полиарилатов 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена, включая смешанные полиарилаты, содержащие в своем составе различное количество 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена и обычной ароматической дикарбоновой кислоты.

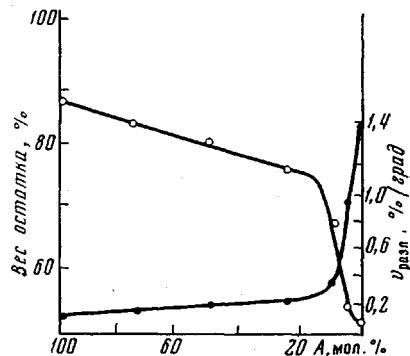
Исследование проводили методом ТГА на термовесах «В-60» фирмы «ДАМ» в атмосфере гелия при нагревании навески образца 20 мг со скоростью 5 град/мин. Все баренсодержащие полиарилаты были получены низкотемпературной поликонденсацией в ацетоне в присутствии триэтиламина. Полимеры после синтеза тщательно про-

мывали водой от солянокислого триэтиламина, растворяли в хлороформе и осаждали метанолом. Перед снятием кривой ТГА полимеры сушили в течение 3 час. при 160° в вакууме 1–2 мм.

Характеристики исследованных полиарилатов приведены в табл. 1, 2 и рис. 1–3.

Из рис. 1, а видно, что все баренсодержащие полиарилаты начинают терять в весе при 400–410°. Исключение составляет полиарилат на основе гидрохинона (кривая 1), потеря в весе у которого начинается при 370°.

Рис. 2. Влияние состава смешанных полиарилатов на выход «коксового» остатка при 900° и скорость интенсивного разложения  $v_{разл}$  по данным ТГА в атмосфере гелия. А — содержание в сополимере звеньев 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена



Следует отметить, что характер кривых ТГА баренсодержащих полиарилатов отличается от кривых ТГА обычных полиарилатов.

Потери в весе у последних начинаются  $\sim$  при 350°, деструкция проходит в интервале 350–450° с небольшой скоростью с последующим быстрым разложением, сопровождающимся потерей до 50% веса образца [2].

У полиарилатов на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена область относительно высокой скорости деструкции (по величине потери веса) начинается практически сразу же после начала весовых потерь. Однако скорость и глубина последующего разложения в этом случае в несколько раз меньше, чем для обычных полиарилатов. «Коксовый» остаток у баренсодержащих полиарилатов составляет 83–88%, что у обычных органических полимеров на-

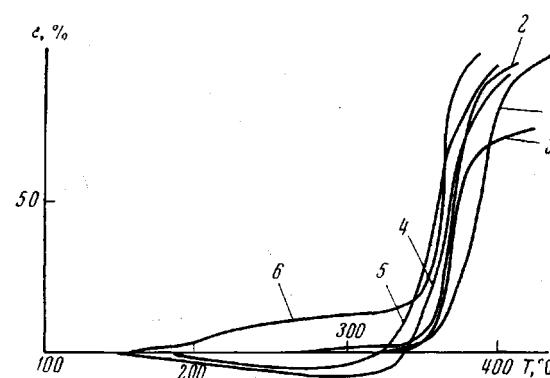


Рис. 3. Термомеханические кривые смешанных полиарилатов. Цифры у кривых соответствуют порядковым номерам полимеров в табл. 2

блудается, например, у полимеров типа полифенилена [3]. В табл. 1 приведены также значения «коксового» остатка, образующегося при термоокислительной деструкции баренсодержащих полимеров [1].

Как видно, при термической деструкции, когда практически исключено окисление бора в бареновых ядрах, остаток после деструкции даже несколько выше, чем при нагревании на воздухе. Исходя из этого, можно предположить, что высокий «коксовый» остаток, образующийся при нагревании баренсодержащих полиарилатов на воздухе, не обязательно обусловлен окислением с образованием большого минерального остатка, а вообще характерен для процессов деструкции баренсодержащих полиарилатов. Для изучения влияния содержания бареновых групп на характер

Таблица 1

Свойства баренсодержащих полиарилатов на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена

| Полимер, № | Исходный дифенол                       | $[\eta] * \cdot 10^{4/2}$ | «Коксовый» остаток, % от первоначального веса при нагревании |            | Температурный ** интервал интенсивного разложения, °C | Температура начала потери веса, °C |
|------------|--|---------------------------|--|------------|---|------------------------------------|
|            |  |                           | в атмосфере гелия  | на воздухе |   |                                    |
| 1          | Гидрохинон                             | 0,6                       | ~ 320  | 375        | 400—560   | 86                                 |
| 2          | 4,4'-Диоксидлифенилоксид               | 0,6                       | ~ 290  | 405        | 420—580   | 86                                 |
| 3          | 4,4'-Диоксидлифенил-2,2-пролан         | 0,9                       | ~ 290  | 400        | 420—590   | 83                                 |
| 4          | 0,9,Бис-( <i>n</i> -оксифенил) флуорен | 0,9                       | ~ 350  | 410        | 420—590   | 86                                 |
| 5          | 9,9-Бис-( <i>n</i> -оксифенил) анtron  | 0,9                       | ~ 350  | 410        | 420—580   | 87                                 |
| 6          | Фенолфталеин                           | 1,2                       | ~ 350  | 400        | 420—580   | 85                                 |

\* Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в тетрахлорэтане при 25°.

\*\* За температуру размягчения полимера принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в областях, где полимер выходит на течение при нагрузке 0,8 кг/см<sup>2</sup>.

\*\*\* За температурный интервал интенсивного разложения взят интервал между двумя точками пересечения касательных к соответствующим ветвям S-образной кривой ТГА.

термической деструкции полиарилатов нами был получен ряд смешанных полиарилатов 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена, терефталевой кислоты и 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена (табл. 2).

Кривые ТГА этих сополимеров и соответствующих однородных полиарилатов приведены на рис. 1, б. Следует отметить, что все эти полимеры имеют почти одинаковые температуры размягчения (около 350°) и структуру. Таким образом, влияние этих факторов на деструктивные процессы, включая условия выделения летучих продуктов из полимерной массы (что может сказываться на температуре начала потери в весе на кривых ТГА), можно считать практически одинаковым.

Процесс разложения смешанных полиарилатов до определенного содержания в них остатков 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена близок по характеру к разложению однородного баренсодержащего полиарилата.

С увеличением содержания в сополимере остатков терефталевой кислоты наблюдается постепенное увеличение скорости разложения, понижение температуры начала деструкции полимера и уменьшение коксового остатка. Интересно отметить, что кривые зависимости скорости разложения в точке перегиба кривых ТГА \* и «коксового» остатка при нагревании до 900° от состава смешанных полиарилатов (рис. 2) разделяются на два различных по характеру участка. При содержании в сополимере остатков 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена выше 25 мол. % наблюдается практически линейная зависимость скорости деструкции и «коксового» остатка от состава сополимеров. При дальнейшем увели-

\* За скорость разложения в данном случае взят тангенс угла наклона касательной, проведенной в точке перегиба кривой ТГА к оси абсцисс, %/град.

Таблица 2

Свойства смешанных полиарилатов 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена, терефталевой кислоты и 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена\*

| Полимер, № | Исходные вещества, моли               |                                   |   | Элементарный состав полимера |      |       |            |      |       | $\delta \text{d}/\text{e}$<br>Mn, | Т. размлч., °C<br>(по термомеханической кривой) | Данные рентгеноструктурного анализа                 | Температура начала потери веса, °C | Температурный интервал интенсивного разложения, °C | «Коксовый» остаток при 900°, % |  |  |  |  |  |  |
|------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------|------|-------|------------|------|-------|-----------------------------------|---|---|------------------------------------|--|--------------------------------|--|--|--|--|--|--|
|            | 9,9-бис-( <i>n</i> -оксифенил)флуорен | хлорангидрид терефталевой кислоты | хлорангидрид 1,2-бис-( <i>n</i> -карбоксифенил)- <i>o</i> -барена | вычислено, %                 |      |       | найдено, % |      |       |                                   |   |   |                                    |  |                                |  |  |  |  |  |  |
|            |                                       |                                   |   | C                            | H    | B     | C          | H    | B     |                                   |   |   |                                    |  |                                |  |  |  |  |  |  |
| 1          | 1                                     | 0                                 | 1,0   | 70,43                        | 4,86 | 15,46 | 70,73      | 5,07 | 14,9  | 0,9                               | 350   | Кристаллический со средней степенью упорядоченности | 410                                | 420—590  | 88                             |  |  |  |  |  |  |
| 2          | 1                                     | 0,25                              | 0,75  | 72,70                        | 4,77 | 12,59 | 72,02      | 4,24 | 12,41 | 0,6                               | 350   | То же   | 405                                | 420—590  | 85                             |  |  |  |  |  |  |
| 3          | 1                                     | 0,50                              | 0,50  | 75,36                        | 4,61 | 9,17  | 74,41      | 4,62 | 9,19  | 0,9                               | 345   | Кристаллический малоупорядоченный                   | 400                                | 420—590  | 82                             |  |  |  |  |  |  |
| 4          | 1                                     | 0,75                              | 0,25  | 78,56                        | 4,43 | 5,05  | 77,99      | 4,52 | 4,78  | 0,8                               | 350   | То же   | 395                                | 420—590  | 77                             |  |  |  |  |  |  |
| 5          | 1                                     | 0,90                              | 0,10  | 80,81                        | 4,29 | 2,15  | 79,72      | 4,20 | 2,15  | 0,7                               | 340   | »   | 390                                | 450—590  | 67                             |  |  |  |  |  |  |
| 6          | 1                                     | 0,95                              | 0,05  | 81,63                        | 4,24 | 1,09  | 80,49      | 4,55 | 1,29  | 0,7                               | 355   | »   | 390                                | 490—580  | 54                             |  |  |  |  |  |  |
| 7          | 1                                     | 1,0                               | 0   | 82,48                        | 4,19 | 0     | 82,41      | 4,28 | 0     | 1,2                               | 355   | »   | 370                                | 500—560  | 52                             |  |  |  |  |  |  |

\* Свойства смешанных полиарилатов изучали в условиях, указанных в примечании к табл. 1.

чении содержания в сополимере остатков терефталевой кислоты происходит резкое увеличение скорости деструкции и уменьшение «коксового» остатка.

Аналогично, температурный интервал интенсивного разложения у полимеров с содержанием остатков 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена 100—25 мол.-% практически одинаков (420—590°). Далее с ростом содержания остатков терефталевой кислоты этот интервал начинает становиться более узким, приближаясь к температурному интервалу интенсивного разложения однородного полиарилата терефталевой кислоты и 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена.

Очевидно, лишь в этом случае в значительной мере проявляется влияние терефталевой кислоты на термостойкость полимера, что и вызывает уменьшение скорости потери в весе на начальном этапе деструкции. Однако даже наличие в полиарилате 10 мол.-% звеньев 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена оказывает большое влияние на максимальную скорость деструкции и глубину разложения полимера. Введение же в полиарилат только 5 мол.-% остатка 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена существенно не увеличивает «коксовый» остаток полимера, хотя и значительно понижает скорость интенсивного разложения этого полиарилата по сравнению с обычным полиарилатом Д-9.

Из приведенного выше можно заключить, что деструкция баренсодержащих и обычных полиарилатов, вероятно, протекает по разным механизмам. Причем до определенного содержания остатков 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена (в нашем случае 25 мол.-%) сохраняется характер деструкции, присущий всем баренсодержащим полиарилатам. При меньшем содержании в сополимере остатков 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена начинают проявляться характерные признаки деструкции обычных полиарилатов.

### Выводы

1. Установлено, что термическая деструкция баренсодержащих полиарилатов по сравнению с деструкцией обычных полиарилатов имеет ряд особенностей: более высокие температуры начала деструкции и скорость деструкции на начальном участке, более широкий температурный интервал интенсивного разложения полимера и меньшая скорость деструкции на этом участке.

2. Баренсодержащим полиарилатам свойствен значительно более высокий «коксовый» остаток при нагревании до 900°.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко. Высокомолек. соед., А13, 848, 1971; В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Т. Н. Вострикова, А. И. Калачев, Авт. свид. 235300; Бюлл. изобретений, 1970, № 2, стр. 206.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, Л. А. Беридзе, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., Б12, 129, 1970.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 744.

### THERMAL DEGRADATION OF POLYARYLATES BASED ON 1,2-bis-(*n*-CARBOXYPHENYL)-*o*-BARENE

[1,2-bis-(*n*-CARBOXYPHENYL) DICARBAKLOSODODECARBORANE]

*V. G. Danilov, A. I. Kalachev, S. V. Vinogradova, P. M. Valetskei,  
V. I. Stanko, V. V. Korshak*

### Summary

It is shown that, as compared with ordinary polyarylates, barene-containing polyarylates based on 1,2-bis-(*p*-carboxyphenyl)-*o*-barene have a higher thermal stability (as is evidenced by TGA) and a greater coke residue, the magnitude of which depends on the content of 1,2-bis-(*p*-carboxyphenyl)-*o*-barene units in the polymer chain.