

УДК 541.64:678.86

**ПОЛИАРИЛАТЫ 1,2-БИС-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)-*o*-БАРЕНА
(1,2-БИС-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ) ДИКАРБАКЛОЗОДОДЕКАБОРАН)**

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

Со времени появления первых сведений о получении и свойствах отдельных представителей нового класса бороганических соединений карбороанов [1], в том числе $C_2B_{10}H_{12}$ — дикарбаклозододекаборана — барена [2—4] и его трех структурных изомеров [5, 6] *o*-, *m*- и *n*-баренов, было опубликовано значительное число работ, посвященных синтезу полимеров на основе функциональных производных наиболее доступных *o*- и *m*-баренов [7].

Имеются также сведения [8] о практическом использовании баренсодержащих полимеров, в первую очередь в тех случаях, когда требуются материалы с повышенной термической стойкостью.

В подавляющем большинстве случаев для получения таких полимеров были использованы алифатические производные барена, содержащие необходимые реакционноспособные группы. Полученные баренсодержащие линейные полимеры обладали, однако, как правило, невысоким молекулярным весом и низкими температурами стеклования [9—11]. Можно полагать, что наряду с проявлением специфических свойств барена, представляющего собой сильную электроноакцепторную группу, и его структурных особенностей, обуславливающих возможные стерические затруднения, одна из причин такого положения заключается в недостаточно подробном изучении условий образования этих полимеров.

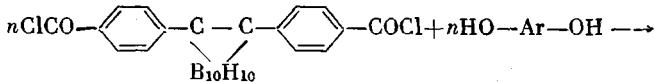
Поскольку барен представляет собой термически весьма стабильное соединение (при $\sim 450^\circ$ *o*-барен без разложения изомеризуется в более устойчивый *m*-барен [5], а выше 600° образуется равновесная смесь *m*- и *n*-баренов наряду с дифаренилами и стеклоподобными полимерными продуктами [12, 13]), наибольший интерес могут представлять баренсодержащие полимеры с высокими температурами стеклования. С этой точки зрения нам представлялось более логичным исходить из ароматических дифункциональных производных барена.

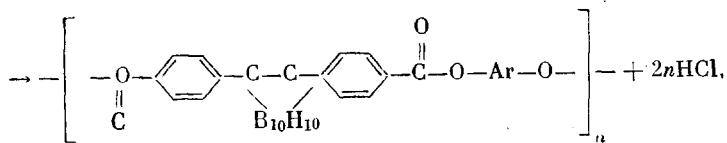
В качестве представителей этого ряда мы синтезировали 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барен и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)-*m*-барен [14].

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию полииарилатов на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена.

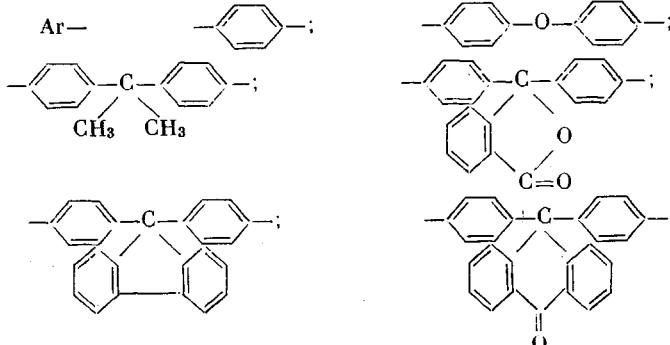
Результаты и их обсуждение

Баренсодержащие полииарилаты были получены взаимодействием хлорангидрида 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена с соответствующими двухатомными фенолами, которое осуществляли методами низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсации в растворе





где



Свойства полученных полиарилатов приведены в таблице и на рис. 1, 2.

В первую очередь необходимо отметить, что во всех приведенных случаях были получены полимеры с достаточно высоким молекулярным весом, сопоставимым с молекулярными весами ранее исследованных обычных полиарилатов [15]. Так, например, определенный светорассеянием в растворе тетрагидрофурана молекулярный вес полимера I (таблица) с приведенной вязкостью в тетрахлорэтане 0,6 дL/g составил 44 000. Так же как и в случае полиарилатов обычных ароматических дикарбоновых кислот, полиарилаты 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена обладают высокими температурами размягчения от ~300 до ~350°. Вместе с тем им свойственна хорошая растворимость в ряде органических растворителей.

Это позволяет заключить, что наличие в полимерной цепи объемистой бареновой группы, ослабляя межцепное взаимодействие, существенно улучшает растворимость полимеров, так же как и фталидная, флуореновая и другие аналогичные группы [16—18].

Поливом из раствора баренсодержащих полимеров в хлороформе были получены бесцветные прочные пленки (исключение составляет полиарилат с гидрохиноном, пленка которого была хрупкой, что, возможно, объясняется недостаточным молекулярным весом полимера). Следует подчеркнуть, что независимо от структуры и метода получения пленкам баренсодержащих полиарилатов свойственно незначительное удлинение даже в случае образцов с очень высоким молекулярным весом. Эта особенность требует дальнейшего исследования.

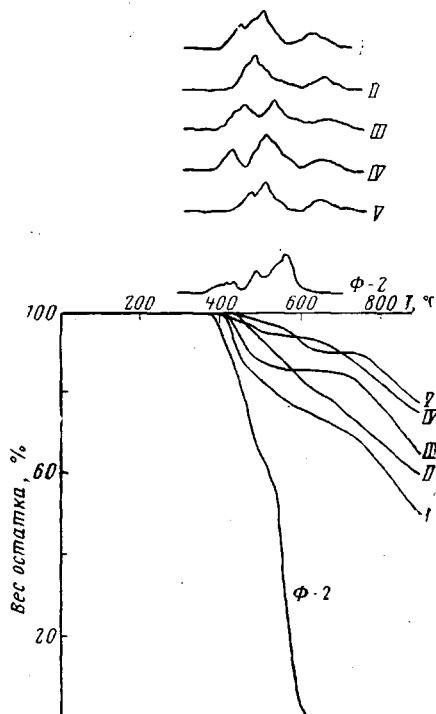


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТА, снятые на воздухе со скоростью нагрева 4,5 град/мин на дериватографе системы F. Paulik — I. Paulik — L. Erdey (обозначения полимеров см. таблицу)

Свойства полиарилатов 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-о-фенена

Поли- мер*, N	Строение полимера	** $\tau_{\text{пр}}$, дл/г	Т. раз- мягч. в капил- ляре, °C	Т. размягч. по термо- механической кривой***, °C	Свойства пленок		Данные рентгено- структурного анализа	Растворимость
					σ , кГ/см²	ϵ , %		
I		1,2	350—360	350	570	—	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	В хлороформе, ТХЭ, ТГФ****
II IIIa		0,9	380—390	350	680	4	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	То же
		2,3	380—390	350	820	5	»	
III		0,9	320—330	290	570	4	Аморфный	»
IV		0,6	340—350	320	Пленка хрупкая	—	Кристаллический малоупорядоченный	В хлороформе, ТХЭ
V		0,9	380—395	350	470	—	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	В хлороформе, ТХЭ, ТГФ
VI		0,6	320—330	290	500	23	Аморфный	В хлороформе, ТХЭ, ТГФ

* Полимеры I–VI получены методом низкотемпературной поликонденсации, полимер IIa — методом высокотемпературной поликонденсации.

** 0,5%-ный раствор полимера в тетрахлорэтане при 25°.

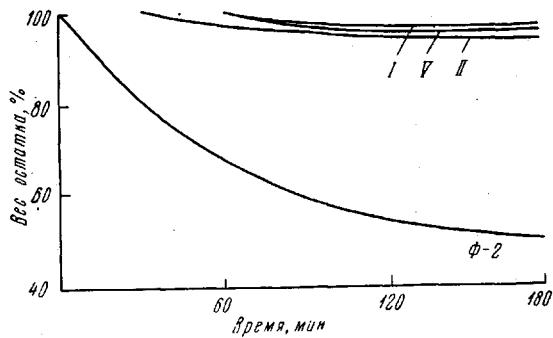
*** За температуру размягчения из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой.

**** ТХЭ — тетрахлорэтан, ТГФ — тетрагидрофуран.

Полиарилаты на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена и двухатомных фенолов, имеющих в своем составе объемистые группировки (фталидную, флуореновую, анtronовую), по данным рентгеноструктурного анализа, обладают кристалличностью со средней степенью упорядоченности. Наоборот, баренсодержащим полиарилатом на основе таких двухатомных фенолов, как дифенилолпропан, 4,4'-диоксидифенилоксид и гидрохинон свойственна аморфная или малоупорядоченная структура (таблица). Вместе с тем известно [15], что полиарилаты обычных ароматических дикарбоновых кислот с такими двухатомными фенолами в большей степени склонны к кристаллизации, чем полиарилаты на основе двухатомных фенолов с объемистыми боковыми заместителями (заметное исключение составляют лишь полиарилаты 9,9-бис-(*n*-оксифенил)антрона-10 [19]). Ранее на полиарилатах фенолфталеина было также показано [16], что при переходе от полиарилатов ароматических дикарбоновых кислот типа терефталевой или изофталевой к полиарилату 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты наблюдается определенное упорядочение структуры. И наоборот, полиарилаты последней кислоты и такого двухатомного фенола, как, например, гидрохинон — аморфны. Можно предполагать, что аналогичный эффект наблюдается и при введении в макромолекулы полиарилатов остатков 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена.

Одна из задач настоящего исследования заключалась в выявлении возможности повышения термической стабильности полиарилатов путем введения в их состав бареновых групп. Термическая стабильность баренсодержащих полиарилатов была изучена методом термогравиметрии на воздухе как в динамических, так и в изотермических (при 400°) условиях. Для сравнения в аналогичных условиях был исследован также известный полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-2), полученный методом низкотемпературной поликонденсации (приведенная вязкость в тетрахлорэтане 1,6 дL/g при 25°). На рис. 1 представлены термогравиметрические кривые и кривые ДТА исследованных нами полимеров. Как видно, баренсодержащие полиарилаты начинают терять в весе при 410—420°, что на 20—30° выше по сравнению с полиарилатом Ф-2. Это различие невелико и более существенным является то, что у баренсодержащих полимеров деструкция протекает медленнее и в ряде случаев на кривых ТГ (см., например, кривые III и V) наблюдаются отчетливые участки замедления или прекращения деструкции, т. е. кривые ТГ имеют S-образный вид. Эти участки расположены в интервале приблизительно от 600 до 700°. Одновременно на кривых ДТА в этом же интервале температур имеются небольшие экзотермические пики. В случае полиарилата Ф-2 экзотермический пик в области 600—700° вообще отсутствует, а при более низких температурах экзотермические эффекты падают на область интенсивного разложения. Полиарилат Ф-2 на воздухе в этих условиях до ~650° разлагается на 100%. При этой температуре баренсодержащие полимеры теряют в весе лишь ~5—25%. При дальнейшем нагревании до 900° потери в весе составляют от ~25 до 50%.

При нагреве на воздухе в изотермических условиях в течение длительного времени (рис. 2) баренсодержащие полиарилаты начинают терять в



весе на 30—60 мин. позднее и разлагаются с меньшей скоростью, чем полиарилат Ф-2. Кроме того, как видно из рис. 2, кривые потери в весе при соответствующей температуре у баренсодержащих полиарилатов довольно быстро выходят на плато и дальнейшие потери в весе не наблюдаются.

В случае же полиарилата Ф-2 в исследованном интервале времени (180 мин. при 400°) потеря в весе монотонно увеличивается.

Экспериментальная часть

Получение баренсодержащего полиарилата низкотемпературной поликонденсацией. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, барботером для пропускания инертного газа и термометром и помещенную в глицериновую баню, загружали после тщательной продувки колбы инертным газом 0,831 г (0,0023 моль) 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена (т. пл. 228—229°) и растворяли его в 23 мл ацетона (0,1 моль/л). Затем к раствору добавляли 0,68 мл триэтиламина (очищенного по ранее описанному способу [20]) и при перемешивании нагревали раствор до 50°. После достижения этой температуры к раствору быстро добавляли 1 г (0,0024 моль) хлорангидрида 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена (последний был получен и очищен по ранее описанному способу [14] и имел т. пл. 178—179,5°) в виде тонкоизмельченного порошка. Реакцию продолжали в токе инертного газа при энергичном перемешивании еще в течение одного часа, после чего реакционную смесь выливали в метанол, выпавший полимер отфильтровывали и тщательно промывали большим количеством холодной воды до полного удаления солянокислого триэтиламина, сушили, растворяли в хлороформе и осаждали метанолом. Получили белый порошкообразный продукт с приведенной вязкостью 0,5%-ного раствора в тетрахлорэтане при 25° 0,9 д.л./г. Выход полимера составляет 95% от теоретич.

Получение баренсодержащего полиарилата высокотемпературной поликонденсацией. В конденсационную пробирку, снабженную барботером для пропускания инертного газа, загружали 1,247 г (0,0035 моль) 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена, 1,5 г (0,0035 моль) хлорангидрида 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена и 3,5 мл α -хлорнафталина. Концентрация раствора исходных веществ составляет 1 моль/л каждого. Поликонденсацию проводили в токе инертного газа, поднимая температуру реакционной смеси до 220° в течение 3 час. и выдерживая реакционную смесь при этой температуре несколько часов. По окончании реакции, которая определяется по прекращению выделения хлористого водорода, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли хлороформом и осаждали полимер метанолом. Выпавший полимер отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре метанолом и водой до отсутствия следов хлористого водорода в промывных водах и сушили при 120° 3 часа. Выход полимера — 95% от теоретич., приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в тетрахлорэтане при 25° 2,3 д.л./г.

Выводы

- Исходя из 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена и двухатомных фенолов различного строения, получены баренсодержащие полиарилаты высокого молекулярного веса.
- Показано, что баренсодержащие полиарилаты обладают высокими температурами размягчения, хорошей растворимостью в доступных органических растворителях и образуют прочные пленки.
- Найдено, что баренсодержащие полиарилаты обладают повышенной по сравнению с обычными полиарилатами термостойкостью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Б. М. Михайлов, Бороуглеводороды, изд-во «Наука», 1968.
- Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, О. Ю. Охlobystин, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2238.
- M. Fein, I. Bobinski, M. Mayes, N. Schwartz, M. Cohen, Inorg. Chem., 2, 1111, 1963.
- T. Heying, I. Ager, S. Clark, D. Mangold, H. Goldstein, M. Hillman, R. Polak, I. Szumarski, Inorg. Chem., 2, 1089, 1963.
- D. Greifstein, I. Dvork, Inorg. Chem., 2, 1128, 1963.
- S. Rapetti, T. Heying, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2295, 1964.
- Прогресс полимерной химии, 1968, под. ред. В. В. Коршака, изд-во «Наука», 1969, стр. 321.

8. Х. А. Шредер, Международный симпозиум по неорганическим полимерам, Лондон, 1969, экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1969, № 13, 4.
 9. I. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3113, 1964.
 10. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Саришвили, Б. А. Акимов, Пласт. массы, 1965, № 5, 20.
 11. Р. А. Свицын, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, А. А. Аскадский, П. З. Сорокин, Пласт. массы, 1965, № 8, 18.
 12. В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин, А. И. Климова, И. С. Астахова, Ю. Т. Стручков, Г. П. Климова, Ж. общ. химии, 39, 833, 1969.
 13. В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. В. Гольтяпин, Ж. общ. химии, 39, 2686, 1969.
 14. В. И. Станко, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Г. Н. Вострикова, А. И. Калачев, Ж. общ. химии, 39, 573, 1969.
 15. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
 16. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962; Авт. свид. 140990, 1961, Бюлл. изобретений, 1961, № 17, 51.
 17. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомолек. соед., 6, 1403, 1555, 1964.
 18. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.
 19. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 27, 1969.
 20. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, Высокомол. соед., А11, 73, 1969.
-

**POLYARYLATES OF 1,2-bis-(*p*-CARBOXYPHENYL)-
o-BARENE (1,2-bis-(*p*-CARBOXYPHENYL) DICARBAKLOZODODECABORANE)**

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. I. Kalachev,
P. M. Valetsky, V. I. Stanko*

Summary

Polyacrylates were obtained from 1,2-bis-(*p*-carboxyphenyl)-*o*-barene and different diphenols. It was shown that barene containing polymers are more thermostable than the usual polyarylates. They dissolve better in the usual solvents and films obtained by glazing polymer solutions have strong mechanical durability.