

УДК 541.64 : 542.954

ПОЛИАРИЛАТЫ 1,7-БИС-(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)КАРБОРАНА *

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

Ранее мы сообщили [1, 2] о синтезе и свойствах полиарилатов 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана. Настоящая работа посвящена получению полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и сравнению их свойств со свойствами соответствующих полиарилатов на основе *ортого*-изомера — 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана.

1,7-Бис-(4-карбоксифенил)карборан был получен по уточненной методике [3]; полиарилаты на его основе синтезированы акцепторно-катализической и высокотемпературной поликонденсацией.

Обсуждение результатов

Предварительно с целью выяснения оптимальных условий синтеза карборансодержащих полиарилатов акцепторно-катализической поликонденсации на примере взаимодействия хлорангидрида 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена (фенолфлуорена) было исследовано влияние температуры процесса и концентрации исходных веществ на молекулярный вес образующегося полимера. Поликонденсацию проводили в ацетоне в присутствии триэтиламина двумя способами, различающимися последовательностью введения исходных веществ в реакционную среду [4] **. Мольное соотношение взятых в реакцию хлорангидрида 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана, бисфенола и триэтиламина составляло 1 : 1 : 2.

Различие в последовательности введения исходных веществ в реакцию практически не оказывает влияния на величину приведенной вязкости η_{sp} растворов полимеров, а в пределах исследованных концентраций исходных веществ (0,0125—0,2 моль/л) приведенная вязкость (0,5%-ного раствора полимера в тетрахлорэтане при 25°) образующегося полиарилата меняется незначительно с изменением концентрации реагентов от 0,6 до 0,9—1,0 дл/г (при температуре реакции 40°). Однако температура реакции существенно влияет на молекулярный вес полиарилата 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и фенолфлуорена.

В интервале температур —10—50° (предельно возможная температура при поликонденсации в ацетоне) приведенная вязкость полимера постепенно увеличивается с ростом температуры реакции от 0,26—0,32 до ~1,1—1,3 дл/г.

В связи с этим при синтезе различных полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана мы остановились на следующих условиях проведения

* 1,7-Бис-(4-карбоксифенил)дикарбоклозодекаборан.

** Метод А — к раствору двухатомного фенола и триэтиламина прибавляли хлорангидрид дикарбоновой кислоты. Метод Б — к раствору двухатомного фенола и хлорангидрида дикарбоновой кислоты прибавляли триэтиламин.

акцепторно-катализитической поликонденсации: метод А, температура реакции 50°, концентрация исходных веществ 0,05 моль/л каждого.

Синтез полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией осуществляли в α -хлорнафталине при 220° в течение 10 час., концентрация исходных веществ составляла 2,0 моль/л каждого.

В табл. 1 приведены свойства полученных нами полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана. Из данных этой таблицы видно, что оба упомянутых выше метода поликонденсации могут быть с успехом использованы для синтеза высокомолекулярных полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана.

Из сравнения свойств полученных полимеров со свойствами полиарилатов 1,2-бис-(4-карбоксифенил) карборана [2] следует, что температуры размягчения T_g полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана практически совпадают с T_g соответствующих полимеров орто-изомера при условии одинакового фазового состояния (табл. 2).

Необходимо также отметить, что в случае одноядерного двухатомного фенола типа гидрохинона или двухъядерного типа дифенилолпропана переход от полиарилатов орто-изомера к полиарилатам более симметричного мета-изомера 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана приводит к повышению упорядоченности структуры полиарилатов.

Полученные в аналогичных условиях синтеза и выделения полимеры 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана и названных выше бисфенолов обладают, судя по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1), достаточно высокой степенью упорядоченности. Так, если полиарилат 1,2-бис-(4-карбоксифенил) карборана и дифенилолпропана (диана), полученный акцепторно-катализитической поликонденсацией, аморфен, то соответствующий полимер на основе мета-изомера обладает уже кристаллической структурой с высокой степенью упорядоченности (рис. 1 (см. вклейку к стр. 1236) и табл. 2, полимер 3).

Полиарилаты 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана и двухатомных фенолов с карбовой группировкой (боковой циклической группировкой, один из атомов углерода которой связан одновременно с *n*-оксифенильными остатками, например фенолфталеин, фенолфлуорен, фенолантрон и т. п.) мало отличаются по степени упорядоченности от аналогичных полимеров на основе орто-изомера.

Можно лишь отметить некоторую склонность к аморфизации при переходе к полиарилатам на основе мета-изомера.

Карборансодержащие полиарилаты обладают хорошей растворимостью в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле, ксилоле). Определение растворимости в них указывает на несколько большую растворимость полимеров менее симметричного орто-изомера бис-(4-карбоксифенил) карборана. Это можно проиллюстрировать на примере полиарилата на основе 4,4'-диоксидифенилоксида, который в случае обоих изомеров имеет одинаковую аморфную структуру (табл. 3, полимер 2).

Термическая и термоокислительная устойчивость полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана, синтезированных акцепторно-катализитической поликонденсацией, была исследована методом ТГА (рис. 2, 3, табл. 2). Кроме того, было оценено уменьшение в весе полимеров при нагревании их на воздухе при 400° в течение 3 час. (рис. 3, табл. 2). Для сравнения мы исследовали и обычный полиарилат терефталевой кислоты и фенолфлуорена (полиарилат Д-9) [5], полученный также акцепторно-катализитической поликонденсацией. Сравнение термоокислительной устойчивости полиарилатов 1,2-бис-(4-карбоксифенил) карборана [1] и полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана показывает, что температура начала уменьшения в весе на воздухе в условиях ТГА для этих полимеров практически одинакова, т. е. все карборансодержащие полиарилаты начинают терять в весе при 400—420°, за исключением полимеров гидрохинона и диоксидифенилоксида (рис. 2, табл. 2), температуры начала уменьшения

К статье В. П. Привалко

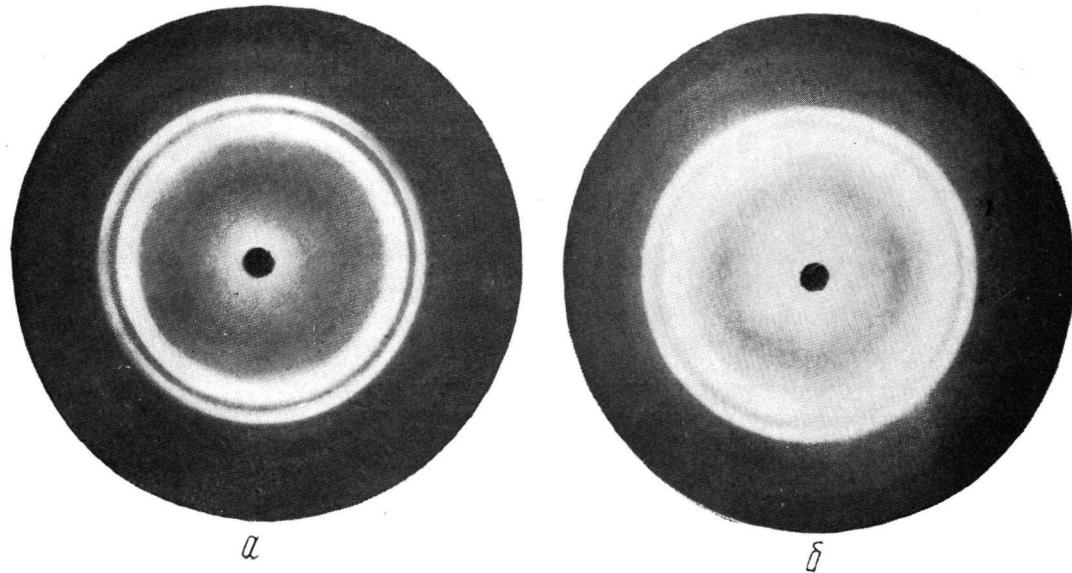


Рис. 1. Рентгенограммы закаленного, закристаллизованного путем нагрева до 0° (a) и отожженного (б) образцов ПЭА-2770

К статье В. В. Коршака и др., к стр. 1306

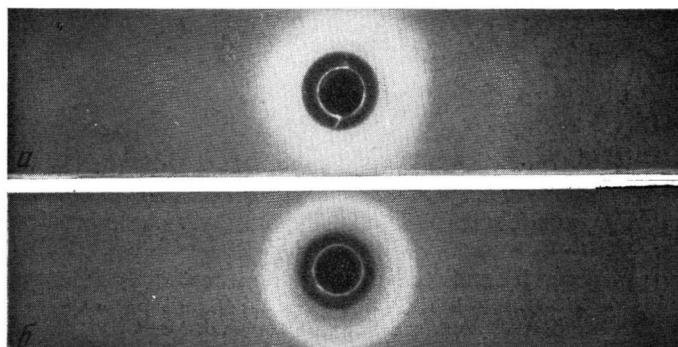
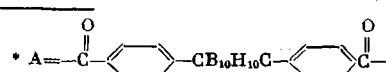


Рис. 1. Дебаеграммы полиарилатов 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана (а) и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана (б), полученных акцепторно-катализитической поликонденсацией

Таблица 1

Свойства полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана, полученных методом высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсации

Поли- мер, №	Элементарное звено полиарилата *	Акцепторно-катализитическая поликонденсация **				Высокотемпературная поликонденсация **			
		η , дЛ/г	данные рентгеноструктур- ного анализа	механические свойства пленки **		η , дЛ/г	данные рентгеноструктур- ного анализа	механические свойства пленки ***	
				σ , кГ/см ²	ϵ , %			σ , кГ/см ²	ϵ , %
1	A-O-  -O-	0,6	Кристаллический высо- коупорядоченный	Пленка хрупкая	0,9	Кристаллический со средней степенью упо- рядоченности	Пленка хрупкая		
2	A-O-  -O-	2,0	Аморфный	990	10	1,9	Аморфный	850	3
3	A-O-  -O-	0,6	Кристаллический высо- коупорядоченный	650	2	2,3	Кристаллический со средней степенью упо- рядоченности	720	4
4	A-O-  -O-	1,3	Кристаллический со средней степенью упо- рядоченности	1050	5	1,2	То же	660	2
5	A-O-  -O-	1,1	Кристаллический мало- упорядоченный	920	4	0,7	»	740	2
6	A-O-  -O-	2,0	То же	1100	7	2,4	Кристаллический мало- упорядоченный	1220	3



** Выходы полимеров количественные.

*** Пленки получены поливом из 5%-ного раствора полимера в хлороформе; σ — предел прочности при растяжении, ϵ — удлинение пленки при разрыве,

Таблица 2

Термические свойства полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана *

Полимер, №	Т. размягч. из термоме- ханической кривой, °С	Данные рентгеноструктурного анализа	Температура начала умень- шения веса по- лимера в атмо- сфере гелия, °С	Температурный интервал интен- сивного разло- жения полимера в атмосфере гелия, °С	«Коксовый» остаток при на- гревании поли- мера в атмосфе- ре гелия до 900° **, % от первоначального веса	Температура начала уменьшения в весе полимера при нагревании на воздухе, °С	«Коксовый» остаток полимера при нагрева- нии на воздухе, % от первоначального веса	
							при 400° *** в течение 3 час.	до 900° **
1	320 (320)	Кристаллический высокоупорядоченный (Кристаллический малоупорядоченный)	370 (375)	430—570 (400—560)	81 (86)	380 (380)	91 (94)	85 (88)
2	280 (290) 320	Аморфный («)	400 (405)	450—570 (420—580)	80 (86)	390 (390)	85 (90)	60 (85)
3	(290) 360	Кристаллический высокоупорядоченный (Аморфный)	400 430	450—580 (420—590)	78 (83)	400 (400)	92 (96)	81 (62)
4	(350) 340	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	410 420	420—590 (430—580)	88 (81)	420 (400)	86 (95)	50 (60)
5	(350)	Кристаллический малоупорядоченный (Кристаллический со средней степенью упорядоченности)	410	420—580	87	410 (410)	90 (96)	58 (70)
6	340 (350)	Кристаллический малоупорядоченный (Кристаллический со средней степенью упорядоченности)	420 (400)	440—570 (420—580)	83 (85)	400 (400)	98 (98)	80 (78)

* В скобках указаны соответствующие значения для полиарилатов 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана. Полиарилаты обеих кислот были получены акцепторно-катализитической поликонденсацией.

** При непрерывном повышении температуры со скоростью 4,5 на воздухе и 5 град/мин в атмосфере гелия.

*** В изотермических условиях в течение 3 час.

в весе которых составляют 380 и 390° соответственно. Деструкция карбонодержащих полиарилатов протекает медленно и в некоторых случаях на кривых (рис. 2, кривые 1, 3, 6) заметны отчетливые участки замедления и даже прекращения уменьшения в весе полимеров (кривая 1), наблюдавшиеся в области 600—650°. В последовательности, примерно соответствующей величине уменьшения в весе полимеров, происходит изменение экзотермического пика на кривой ДТА. (Совмещенные кривые ТГА и ДТА снимали на образцах строго одинакового веса — 80 мг, предварительно подвергнутых одинаковой подготовке перед испытанием (см. экспериментальную часть).) Наименьший тепловой эффект наблюдается у полимера

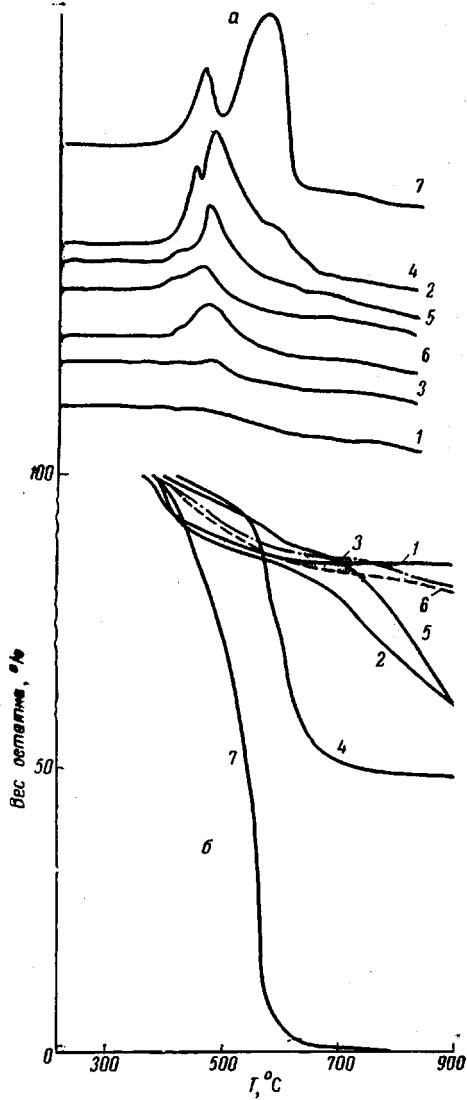
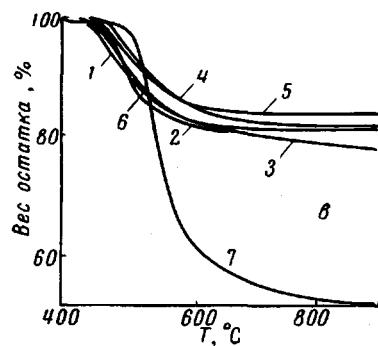


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и динамического ТГА (б, в) полиарилатов на основе 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и различных бисфенолов, нагретых на воздухе со скоростью 4,5 (а, б), в атмосфере гелия со скоростью 5 град/мин (в). Здесь и на рис. 3 цифры у кривых — номера полимеров в табл. 2; 7 — полиарилат Д-9



гидрохинона (рис. 2, кривая 1), который одновременно показывает и наименьшее уменьшение в весе ($\sim 15\%$) при нагревании до 900°. Наибольший экзотермический эффект свойствен полиарилату Д-9, который при этом практически сгорает нацело. «Коксовый» остаток у полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана так же высок, как и у полимеров соответствующего орто-изомера (табл. 2).

При термической деструкции (в атмосфере гелия, при скорости нагревания образца полимера 5 град/мин) для полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана по сравнению с полиарилатами 1,2-бис-(4-карбокси-

фенил) карборана характерно некоторое сужение температурного интервала интенсивного уменьшения в весе и незначительное уменьшение коксового остатка при нагревании до 900° (табл. 2, рис. 2, б).

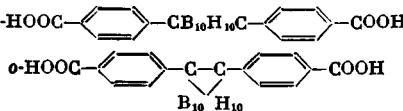
Изучение термоокислительной деструкции карбонатодержащих полиарилатов и полиарилата Д-9 в изотермических условиях показало существенное различие в поведении этих полимеров. Так, при нагревании карбонатодержащих полиарилатов на воздухе при 400° в течение 3 час. уменьшение в весе образцов составляет 2—15% (одновременно они теряют растворимость (рис. 3)). В противоположность этому полиарилат Д-9 начинает разлагаться еще до достижения 400°, и глубина его разложения монотонно увеличивается во времени. По истечении 3 час. полиарилат Д-9 уменьшает свой вес примерно на 35%. Сравнение деструкции карбонатодержащих полиарилатов при изотермическом нагревании (400°, 3 часа) свидетельствует о практически одинаковом поведении (ход кривых и уменьшение в весе) полимеров на основе орто-[1] и мета-изомеров бис-(4-карбоксифенил) карборана (табл. 2).

Экспериментальная часть

Все исходные вещества и растворители были очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным; 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан и 4,4'-диоксидифенилоксид были очищены дополнительно возгонкой в вакууме (150°/1·10⁻² мм). После такой очистки 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан имел т. пл. 165,5—167,0 (литературные данные — 156° [6]) и 4,4'-диоксидифенилоксид — 174,5—175° (литературные данные — 162° [7]).

Таблица 3

Растворимость полиарилатов орто- и мета-изомеров бис-(4-карбоксифенил)карборана

Двухатомный фенол	Изомер бис-(4-карбоксифенил)карборана	Растворители		
		бензол	толуол	ксилол
Гидрохинон		Нерастворим при нагревании То же	Нерастворим при нагревании То же	Нерастворим при нагревании То же
4,4'-Диоксидифенилоксид 2,2-Бис-(4-оксифенил)пропан	Meta Орто Мета Орто	Растворим » Растворим при нагревании Растворим	Набухает Растворим Растворим при нагревании Растворим	Набухает Растворим Нерастворим при нагревании Растворим при нагревании Растворим при нагревании То же
9,9-Бис-(оксифенил)флуорен	Мета	»	»	Растворим при нагревании Растворим при нагревании То же
9,9-Бис-(4-оксифенил)антрацен-10-Фенолфталеин	Орто Мета Орто Мета Орто	» » » Набухает Нерастворим при нагревании	Набухает Растворим Набухает »	Набухает Растворим Набухает »

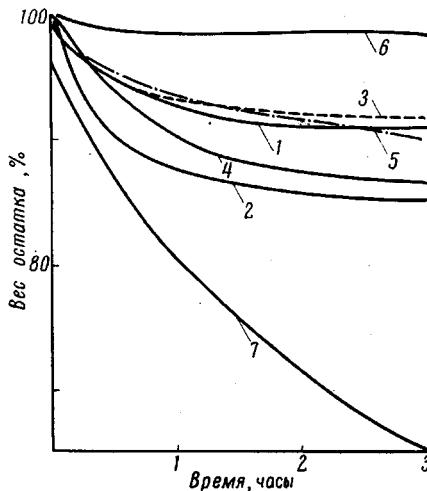


Рис. 3. Уменьшение в весе полиарилатов 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и полиарилата Д-9 при нагревании на воздухе в течение 3 час. при 400°

1,7-Бис-(4-карбоксифенил)карборан и его хлорангидрид были синтезированы по уточненной методике [3]. Продукт после кристаллизации из гептана и возвонки в вакууме при $150^\circ/1 \cdot 10^{-3}$ мм имел т. пл. $160-161^\circ$. Синтезированные полиарилаты после тщательной промывки большим количеством дистиллированной воды до полного удаления солянокислого триэтиламина сушили, растворяли в хлороформе и осаждали метанолом. Полимеры сушили при $160-170^\circ/1-2$ мм в течение 3 час.

Термоокислительную деструкцию исследуемых полиарилатов изучали на дериватографе.

Термическую деструкцию полиарилатов в инертной атмосфере изучали на термовесах В-60 фирмы «ДАМ» при нагревании навески образца в 20 мг со скоростью 5 град/мин.

Авторы приносят благодарность В. Г. Данилову за проведение термогравиметрического анализа полимеров в инертной атмосфере.

Выводы

1. Исходя из 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и различных двухатомных фенолов, синтезированы высокомолекулярные карборансодержащие полиарилаты.

2. При условии одинакового фазового состояния полиарилаты 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана по температуре размягчения, температуре начала уменьшения в весе, величинам «кохсовых» остатков и растворимости мало отличаются от соответствующих полиарилатов 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана.

3. Замена 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана на его изомер — 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборан — в случае одноядерных бисфенолов типа гидрохинона или двухъядерных типа дифенилолпропана приводит к повышению степени упорядоченности образующихся полиарилатов.

4. Замена орто-изомера на мета-изомер бис-(4-карбоксифенил)карборана в случае кардовых двухатомных фенолов (типа фенолфталеин, фенолфлуорен, фенолантрон и т. п.) приводит к некоторому снижению степени упорядоченности образующихся полиарилатов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А13, 848, 1971.
2. В. Г. Данилов, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А13, 2360, 1971.
3. В. И. Станко, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Т. Н. Вострикова, А. И. Калачев, Ж. общ. химии, 39, 573, 1969.
4. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
5. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.
6. H. Schnell, H. Krimm, Angew. Chemie, 75, 662, 1963.
7. C. Hacussermann, E. Bauer, Ber., 30, 738, 1897.

POLYARYLATES BASED ON 1,7-bis-(4-CARBOXYPHENYL)CARBORANE

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. I. Kalachev,
P. M. Valetskii, N. S. Titova, V. I. Stanko

Summary

On the basis of 1,7-bis-(4-carboxyphenyl)carborane chloride and bis-phenols of different structure, some high-molecular film-forming carborane-containing polyarylates have been synthesized. Their properties are compared with those of polyarylates based on 1,2-bis-(4-carboxyphenyl)carborane.