

УДК 541.64 : 536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНКАРБОРАНДИОЛОВОЙ СМОЛЫ

*Е. А. Ионова, А. Н. Антонов, Н. А. Лапина,
Ю. Я. Харитонов*

Как известно, соединения карборана обладают большой химической стойкостью и чрезвычайно высокой термической стабильностью [1—5]. Эти особенности в сочетании с сильными электроноакцепторными свойствами карборанового ядра дают возможность рассматривать поликарбораны как химически и термически устойчивые связующие.

Настоящая работа посвящена изучению процессов деструкции и структурообразования, происходящих при термической обработке полиоксипропиленкарборандиоловой смолы до 600—800°.

Экспериментальная часть

Исследование были подвергнуты полиоксипропиленкарборандиоловая смола (жидкость с вязкостью 22 *пузаз* и молекулярным весом 490) и продукты ее термического разложения, полученные путем нагревания смолы в атмосфере аргона при 250, 400 и 600° в течение 0,4, 1 и 4 час. соответственно. После термообработки смолы при 250° была получена вязкая жидкость, при 400 и 600° — порошки серовато-черного цвета.

Исследования проводили методами ИК-спектроскопии, газохроматографического и термического анализов. ИК-спектры поглощения (600—5000 см^{-1}) были получены на спектрометре ИКС-14А.

Полиоксипропиленкарборандиоловую смолу, а также продукт ее термической обработки при 250° исследовали в тонких слоях между пластинками КВг; твердые образцы — в виде суспензий в вазелиновом масле, а также в таблетках с КВг.

Термический анализ смолы проводили на дериватографе. Навеска образца 300—400 мг , нагревание — в токе аргона со скоростью 10 *град/мин* до 800°. В качестве инертного вещества использовали прокаленную окись алюминия. Состав газообразных продуктов деструкции, отобранных в определенных температурных интервалах, анализировали на хроматографе ХЛ-4. Описание установки, методика отбора и анализа даны в [6].

Результаты и их обсуждение

Данные термического анализа свидетельствуют о том, что смола начинает претерпевать изменения при температурах ~140°. Интенсивная деструкция ее в основном протекает выше 220°. На кривой ДТА до 300° этому процессу соответствует эндотермическая область разложения, после которой обнаруживается экзолик 335° (рис. 1). По литературным данным этот экзоэффект обусловлен окислением смолы [2]. Возможно, он вызван не только процессами окисления (разложение идет в инертной среде), а главным образом развивающимися процессами структурирования. Второй экзоэффект при 370—480° вызван процессами разложения смолы, сопровождающимися выделением водорода, метана и углеводородов C_3 (табл. 1). Потеря веса, как это следует из кривой ДТГ, наблюдается при 140—320° с максимумом скоростей разложения при 330° (рис. 1).

Расчет кинетических параметров реакций, протекающих в этом интервале температур, позволяет выделить три области деструкции, отличающиеся величинами эффективной энергии активации $E_{\text{эфф}}$ (табл. 2).

На первой стадии (140 — 250°) деструкция смолы сопровождается выделением газообразных продуктов и разрывом полимерной цепи по кислородным связям. Последнее предположение подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования смолы, термообработанной при

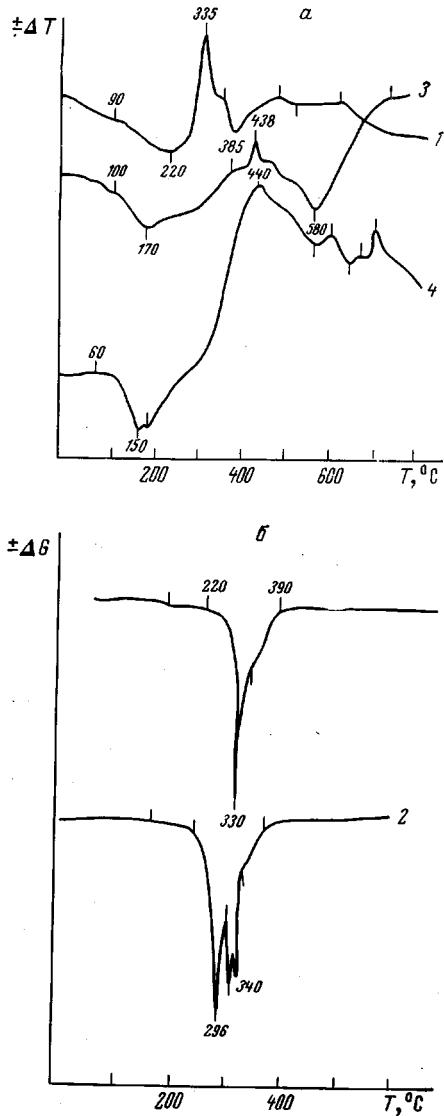


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ДГТ (б) исходной (1) и термообработанной при 250 (2), 400 (3) и 600 (4) полиоксипропиленкарборандиоловой смолы

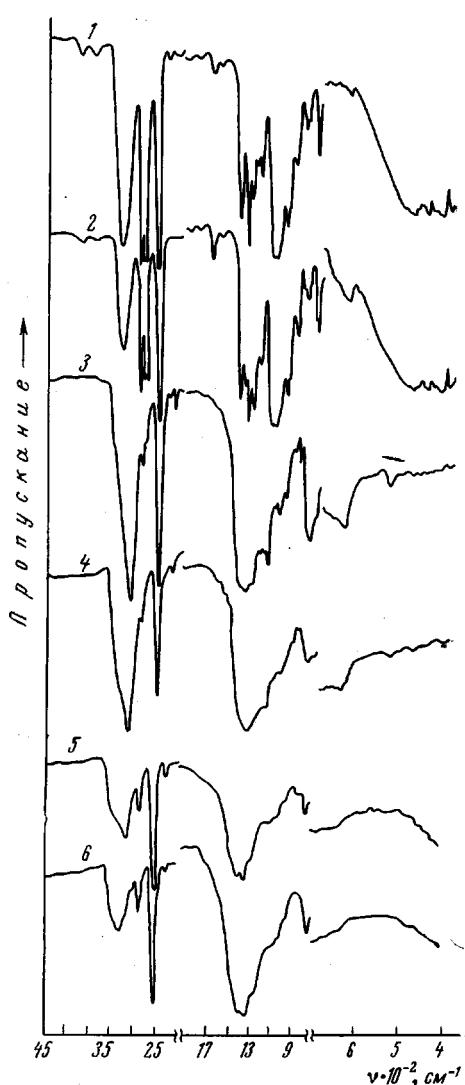


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) полиоксипропиленкарборандиоловой смолы и подвергнутой термообработке при 250 (2), 400 (3, 5, 6) и 600° (4). Продолжительность термообработки $0,4$ (1—4), 1 (5) и 4 часа (6)

250° . В спектре этой смолы между полосами деформационных колебаний групп CH_3 (1460 , 1378 cm^{-1}) появляется полоса $\sim 1412 \text{ cm}^{-1}$. Наличие полосы с такой частотой, большая интенсивность полосы $\sim 1378 \text{ cm}^{-1}$ по отношению к полосе при 1460 cm^{-1} , а также плечо 1334 cm^{-1} , расположенное с низкочастотной стороны полосы 1377 cm^{-1} , указывают на то, что ис-

следуемый образец может содержать ацетоксигруппу, метилкетон, метокси-карбонил и группы $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ [7, 8].

Кроме полосы поглощения при 1412 см^{-1} в спектре имеется максимум с частотой 1650 см^{-1} . Появление его можно объяснить образованием в процессе термического разложения карбонильных групп *.

Таблица 1

**Состав газовой фазы, выделенной при деструкции
полиоксипропиленкарборандиоловой смолы**

Темпера- турный интервал отбора, °C	Компоненты газа, мл/г					
	H_2	CH_4	CO	CO_2	углеводороды	
					C_2	C_3
20—200	1,6	2,2	7,4	0,04	1,20	6,00
200—330	4,7	4,3	9,8	0,06	3,97	10,60
330—350	1,9	12,8	7,5	0,69	6,20	12,30
350—390	2,4	0,6	1,4	0,43	0,90	2,70
390—470	1,7	15,9	1,1	0,04	0,17	0,21

Таблица 2

**Характеристика деструкции исходной и термообработанной
полиоксипропиленкарборандиоловой смолы**

исследуемые образцы	Температурный интервал, °C	Степень деструкции, %	$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль	Выход карбонизированного продукта, %
Исходная смола	140—220	7,0	4,41	17,6
	220—280	12,1	13,25	
	280—330	23,8	28,40	
Смола, термообработанная при 250°	180—200	0,9	24,9	18,9
	200—250	3,5	10,8	
	250—300	26,2	35,7	
	320—330	12,9	62,0	

Результаты анализа газовой фазы показали наличие в ней пропилена; CO_2 ; C_2H_2 ; H_2 ; CO и др. (табл. 1). Значительное содержание фракции C_3 и CO свидетельствует о разрыве цепочки по кислородным связям. Вероятно, наряду с разрывом цепи по кислородным связям, происходит отрыв боковых групп CH_3 , и протекают процессы, сопровождающиеся образованием двойных связей $\text{C}=\text{C}$. Одновременно могут проходить процессы поликонденсации по гидроксильным и водородным связям. Высказанное предположение подтверждается результатами термического исследования.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что величины энергии активации, рассчитанные для области $140—280^\circ$, слишком малы. Эти величины вряд ли можно принять за истинные значения энергий активаций процессов деструкции, протекающих при указанных температурах. Однако ИК-спектроскопические исследования исходной и термообработанной смолы не показали каких-либо изменений в характере водородных связей. Как видно из рис. 2, широкая интенсивная полоса поглощения $\sim 3363 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям OH-групп, после обработки смолы при 250° не претерпевает изменений. Уширение и сильное смещение в низкочастотную область этой полосы относительно положения полос свободных групп OH ($3600—3700 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о том, что все концевые группы OH связаны водородными связями.

* Появление полос $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре смолы, прогретой при 250° , можно объяснить также наличием $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Дальнейшее повышение температуры вызывает быстрое разложение смолы, которое практически заканчивается к 400° .

В ИК-спектре смолы, термообработанной при 400° , исчезают полосы валентных и деформационных колебаний групп CH_3 ($2882, 1460$ и 1378 см^{-1}), а также полосы поглощения $1412, 1650 \text{ см}^{-1}$. Не обнаруживается и широкая интенсивная полоса в области $1075—1140 \text{ см}^{-1}$, которая относится к колебаниям связей $—\text{C}—\text{O}—\text{C}—$. Однако полосы колебаний связей $\text{C}—\text{H}$ (2886 см^{-1}) сохраняются даже тогда, когда смолу выдерживали при 400° довольно длительное время — от 1 до 4 час. (рис. 1). Выше 400° , скорее всего, протекают процессы структурирования смолы. Наряду с этими процессами происходит дальнейшая деструкция смолы, сопровождающаяся разрушением связей $\text{C}—\text{H}$ и выделением метана (табл. 1). В спектре смолы, термообработанной при 600° , полоса колебаний групп CH исчезает.

Интересно отметить, что полосы поглощения групп OH сохраняются и после термообработки смолы при 600° . Наблюдается лишь смещение этой полосы в низкочастотную область до 3200 см^{-1} ($\Delta\nu = 150 \text{ см}^{-1}$). Это указывает на то, что прочность водородной связи несколько возрастает ($\sim 5 \text{ ккал/моль}$) (рис. 2) *.

Длительная термообработка смолы при 400° способствует некоторому разупрочнению водородных связей, о чем свидетельствует сдвиг полосы поглощения групп OH в высокочастотную область (рис. 2).

Трудно сказать какие изменения претерпевают карбоновые ядра, так как область поглощения карбонового цикла ($900—1250 \text{ см}^{-1}$) очень сложна и не поддается однозначной интерпретации. ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о том, что нагревание смолы до 250° не вызывает изменений в строении карбонового ядра, так как спектры в этой области не изменяются (рис. 2). Сохраняется и полоса 2590 см^{-1} , которую на основании литературных данных [9, 10] можно отнести к валентным колебаниям боргидридных групп карбонового цикла.

Карбоновые ядра, вероятно, сохраняются и после термической обработки смолы при 400° . Как видно из рис. 2, в ИК-спектре обнаруживаются полосы колебаний карбонового цикла и валентных колебаний концевых связей $\text{B}—\text{H}$. В спектрах нет интенсивных полос поглощения в интервале $1500—2200 \text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний мостиковых связей $\text{B}—\text{H}$.

Появление широкой полосы поглощения в области $1300—1460 \text{ см}^{-1}$, возможно, следует объяснить образованием связей $\text{B}—\text{O}$.

Следует отметить, что процессы термической обработки полиоксиэтиленкарбондиоловой смолы способствуют некоторому сшиванию структуры и ее упрочнению. Это подтверждается вычисленными величинами $E_{\text{эфф}}$ (табл. 2), а также экзотермическим характером кривых ДТА для смолы, обработанной при 400 и 600° (рис. 1). С увеличением температуры обработки возрастает площадь экзотермического максимума при 440° , отвечающего процессам структурирования. В отличие от исходной смолы, для термически обработанных смол характерно наличие экзоэффекта при $570—580^\circ$ (дегидрирование), а для смолы с температурой обработки 600° — второго эндоэффекта в области $645—670^\circ$.

Далее следуют четкие экзопики, соответствующие уплотнению и конденсации формирующейся структуры. Выход карбонизованного остатка у смолы, подвергнутой предварительной термообработке, несколько выше, чем у исходной (табл. 2).

Авторы приносят глубокую благодарность Л. П. Михайловой за предоставленные образцы.

* Известно [7], что понижение частот ν_{OH} на $\sim 35 \text{ см}^{-1}$ приближенно соответствует упрочнению водородных связей на $\sim 1 \text{ ккал/моль}$.

Выводы

1. Изучены процессы термического разложения полиоксипропиленкарборандиоловой смолы. Найдено, что основная деструкция протекает в интервале температур 250—400° и сопровождается разрывом полимерной цепи по кислородным связям. Карборановые ядра при этих температурах сохраняются.

2. Показано, что концевые группы OH в полиоксипропиленкарборандиоловой смоле связаны прочными водородными связями. Кратковременная термическая обработка смолы при 400—600° способствует некоторому упрочнению водородных связей, длительная выдержка смолы при 400° вызывает их разупрочнение.

Поступила в редакцию
14 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. Г. Сарышвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
2. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарышвили, М. В. Соболевский, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 321.
3. В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 37, 353, 1968.
4. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Луковец, Кремнеэлементоорганические соединения, изд-во «Химия», 1966, стр. 202.
5. K. Issleib, R. Linder, A. Tzschach, Z. Chem., 6, 1, 1966.
6. Н. А. Лапина, Т. А. Балашова, В. Ф. Ермаков, Сб. Конструкционные материалы на основе графита, вып. 4, изд-во «Металлургия», 1968.
7. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYOXYPROPYLENE-CARBORANEDIOL RESIN

*E. A. Ionova, A. N. Antonov, N. A. Lapina,
Yu. Ya. Kharitonov*

Summary

The results are presented of an investigation of the processes occurring during heat-treatment of polyoxypropylene-carboranediol resin at 600—800°. The investigation has been carried out with the use of IR-spectroscopy, gas chromatography and thermal analysis.
