

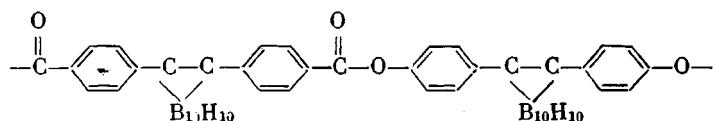
УДК 541.64:542.953:547.244

О ПОЛИАРИЛАТЕ С 1,2-ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ  
В ЦЕПИ

*П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, Т. М. Бабчиницер,  
А. И. Калячев, В. П. Лебедев, С. В. Виноградова,  
В. И. Станко, В. В. Коршак*

На основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана синтезирован полиарилат с 1,2-дифенилкарборановыми звеньями в цепи, который способен к образованию высококристаллических структур. Определены параметры элементарной ячейки полимера и рассчитаны степени кристалличности различных образцов. Определены условия аморфизации и кристаллизации полимера и исследованы свойства аморфных и кристаллических образцов. Установлено, что аморфный полимер обладает большей термической устойчивостью.

В развитии исследований по синтезу гетероцепочных полимеров с 1,2- и 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами в цепи [1-4] нами были получены полиарилаты на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана. Было установлено, что эти полимеры по своим свойствам значительно отличаются от схожих с ними по строению полиарилатов 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-карборана. Особенно интересными свойствами обладает полиарилат, имеющий наряду со сложноэфирной группой лишь 1,2-дифенилкарборановые звенья в цепи



Этот полимер был получен поликонденсацией 1,2-бис-(4-оксифенил)-карборана и хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана.

Данная работа посвящена изучению свойств этого полимера.

Оказалось, что вне зависимости от того, осуществляли ли синтез полимера акцепторно-катализитической поликонденсацией в среде ацетона с использованием триэтиламина или высокотемпературной поликонденсацией в среде хлорированного дифенила (совола) и  $\alpha$ -хлорнафталина, образующийся полимер имел кристаллическую структуру и не растворялся, за исключением тетрагидрофурана, ни в одном из известных для полиарилатов растворителей.

Различные образцы полиарилата с 1,2-дифенилкарборановыми звеньями в цепи изучены нами методом рентгенено- и электронографии и электронной микроскопии. Определение степени кристалличности образцов полиэфира проводили методом рентгеновской дифракции. Для измерения интенсивности рентгеновского углового рассеяния был использован дифрактометр УРС-50И с медным излучением и дифференциальным фильтром.

Расчет степени кристалличности образцов, произведенный по методу Германса [5], показал, что наиболее высокой кристалличностью обладают

полимеры, полученные высокотемпературной поликонденсацией в  $\alpha$ -хлорнафталине при  $220^\circ$  в течение 15–18 час. Синтез полиарилатов акцепторно-катализитической поликонденсацией в ацетоне или поликонденсацией в соволе с быстрым нагреванием раствора исходных соединений в течение 0,5 часа до  $320^\circ$ , выдержке реакционной смеси при этой температуре в течение 1 часа с последующим быстрым охлаждением до  $0^\circ$  дает образцы с меньшей степенью кристалличности (в ряде случаев такой способ проведения высокотемпературной поликонденсации позволил кристаллизующиеся полиарилаты получить в аморфном состоянии [6, 7]). В последнем случае полимер наряду с тетрагидрофураном становится растворимым в циклогексаноне. Все полимеры практически не размягчаются до  $400^\circ$  (рис. 1). Выше этой температуры начинается их термическая деструкция. Однако было обнаружено, что после переосаждения из раствора в тетрагидрофуране в охлажденную воду или метанол полимер аморфизуется и приобретает растворимость в таких обычных для полиарилатов растворителях, как хлороформ, тетрахлорэтан, и даже бензол. Подбором условий переосаждения можно получить практически полностью аморфные образцы. В зависимости от степени аморфизации образцы после переосаждения из раствора в тетрагидрофуране размягчаются при  $260$ – $290^\circ$  (рис. 1). Такие аморфные образцы нам удалось повторно закристаллизовать нагреванием 3%-ного раствора полимера в тетрахлорэтане, из которого в процессе кристаллизации полимер начинает выпадать, или медленным, в течение нескольких суток, упариванием раствора полимера в хлороформе. Полученные таким образом кристаллические образцы также не размягчаются до  $400^\circ$ .

Степень кристалличности полиарилата с 1,2-дифенилкарборановыми звеньями можно изменять и термической обработкой. Так, последовательное нагревание одного и того же образца со степенью кристалличности 55% при  $230$ ,  $290$  и  $330^\circ$  на воздухе в течение 30 мин. приводит к снижению степени кристалличности до 26, 22 и 16% соответственно. При нагревании образца при  $450^\circ$  степень кристалличности понижается до 5–8%, и на рентгенограмме появляются узкие рефлексы низкомолекулярных продуктов деструкции полимера. Помимо определения степени кристалличности полимера нами также были рассчитаны параметры элементарной ячейки. При этом, поскольку пленки исследуемого полиэфира не поддаются одноосной ориентации, что затрудняет использование метода рентгенографии для этой цели, изучение кристаллической структуры проводили методом электронографии и электронной микроскопии. Электронографические данные получены на электронографе ЭГ-1; электронные микрофотографии на электронном микроскопе УЭМВ-100. Объектами исследований служили тонкие пленки аморфного полимера, отлитые из 0,5–1%-ного раствора в тетрахлорэтане или хлорбензоле и обработанные затем парами  $CCl_4$  или тетрахлорэтана при  $80$ – $120^\circ$ . Для выращивания монокристаллов использовали методику [9]. Надмолекулярные образования, наблюдавшиеся в тонкой закристаллизованной пленке полимера, представлены на рис. 2. Монокристаллическая природа пластинчатых образо-

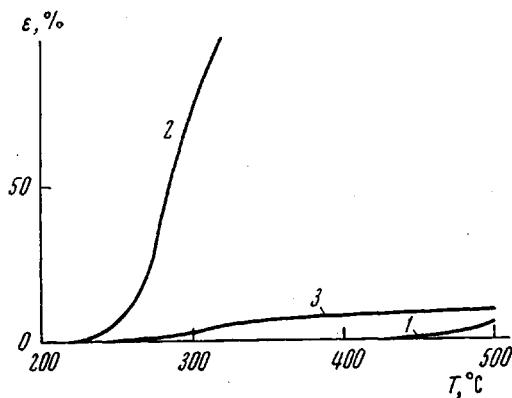


Рис. 1. Термомеханические кривые высококристаллического (1); аморфизованного (2) и повторно закристаллизованного образцов (3)

Степень кристалличности полиарилата с 1,2-дифенилкарборановыми звеньями можно изменять и термической обработкой. Так, последовательное нагревание одного и того же образца со степенью кристалличности 55% при  $230$ ,  $290$  и  $330^\circ$  на воздухе в течение 30 мин. приводит к снижению степени кристалличности до 26, 22 и 16% соответственно. При нагревании образца при  $450^\circ$  степень кристалличности понижается до 5–8%, и на рентгенограмме появляются узкие рефлексы низкомолекулярных продуктов деструкции полимера. Помимо определения степени кристалличности полимера нами также были рассчитаны параметры элементарной ячейки. При этом, поскольку пленки исследуемого полиэфира не поддаются одноосной ориентации, что затрудняет использование метода рентгенографии для этой цели, изучение кристаллической структуры проводили методом электронографии и электронной микроскопии. Электронографические данные получены на электронографе ЭГ-1; электронные микрофотографии на электронном микроскопе УЭМВ-100. Объектами исследований служили тонкие пленки аморфного полимера, отлитые из 0,5–1%-ного раствора в тетрахлорэтане или хлорбензоле и обработанные затем парами  $CCl_4$  или тетрахлорэтана при  $80$ – $120^\circ$ . Для выращивания монокристаллов использовали методику [9]. Надмолекулярные образования, наблюдавшиеся в тонкой закристаллизованной пленке полимера, представлены на рис. 2. Монокристаллическая природа пластинчатых образо-

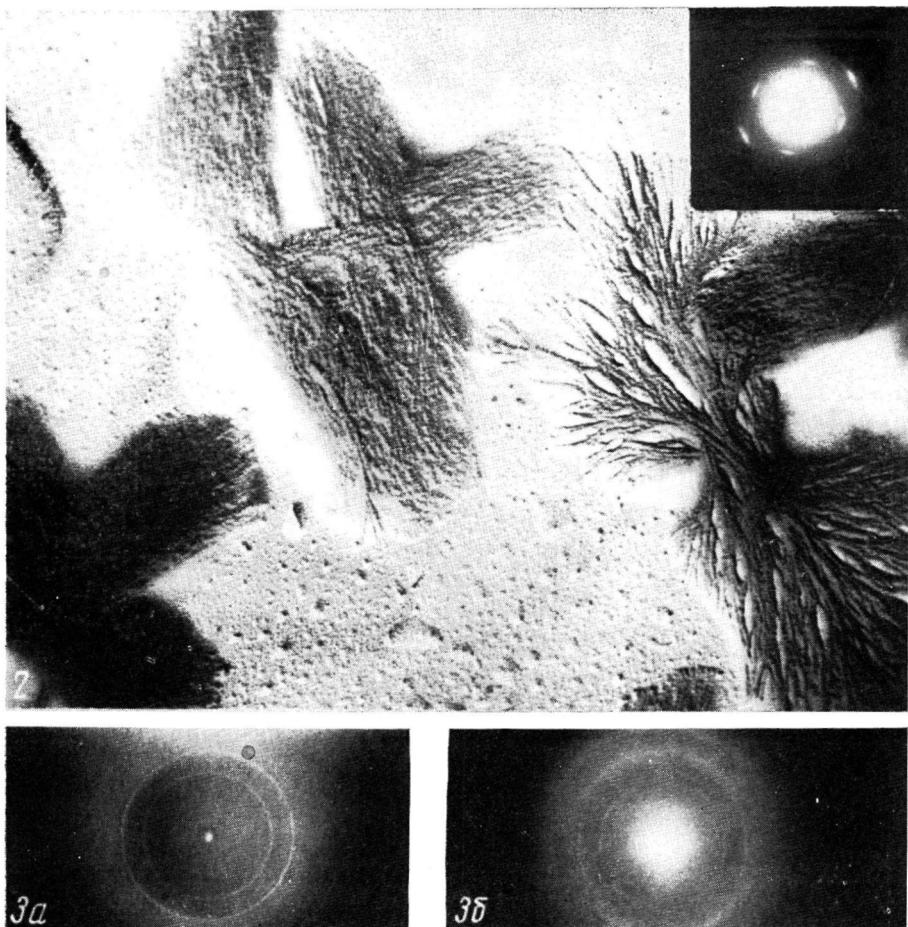


Рис. 2. Электронная микрофотография и картина микродифракции монокристаллов полиакрилата с 1,2-дифенилкарборановыми звенями в цепи

Рис. 3. Электронограммы пленки полиэфира из раствора в тетрахлорэтане, выдержанной 24 часа в парах  $\text{CCl}_4$ :

*a* — съемка без наклона, *б* — пленка наклонена к электронному лучу на  $60^\circ$

ваний подтверждается микродифракционной картиной, приведенной на этом же рисунке. Расположение рефлексов на микродифракционной картине соответствует двумерной решетке в базисной плоскости с параметрами  $a=11,8$  и  $b=10,6 \text{ \AA}$ . Съемка электронограмм пленок при наклоне

объекта к электронному пучку  $\sim 60^\circ$  обнаружила в них аксиальную структуру с периодом  $15,1 \text{ \AA}$  (рис. 3). Таким образом, в качестве элементарной ячейки полиарилата с 1,2-дифенилкарборановыми звенями может быть предложена ромбическая ячейка с параметрами  $a=11,64$ ,  $b=10,68$  и  $c=15,1 \text{ \AA}$ . В качестве объекта для исследова-

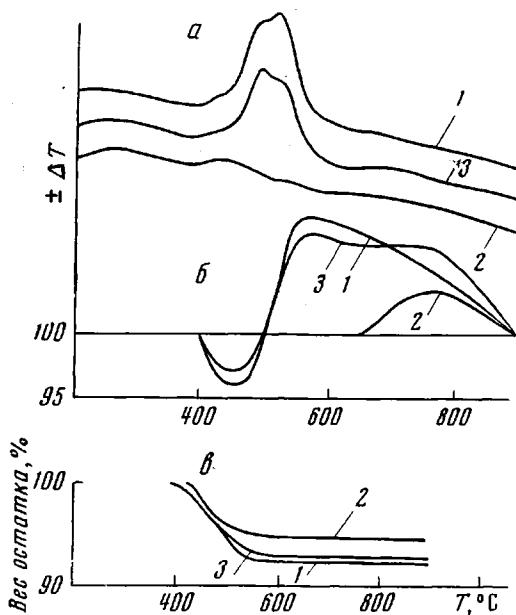


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ДТА (а) и ТГА (б, в) образцов полиарилата различной степени кристалличности, снятые на воздухе (а, б) и в атмосфере гелия (в). Скорость нагревания  $4,5$  (а, б) и  $5$  град/мин (в). Обозначения см. рис. 1

Рис. 5. Зависимость уменьшения в весе образцов полиарилата различной степени кристалличности от длительности нагревания на воздухе при  $400^\circ$ . Обозначения см. рис. 1

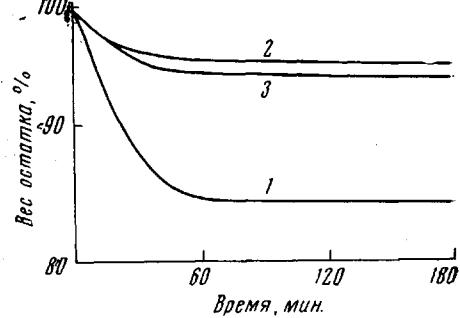


Рис. 5

ния термической устойчивости был взят образец непосредственно после реакции со степенью кристалличности  $\sim 35\%$ . Часть этого полимера подвергали аморфизацию переосаждением из раствора в тетрагидрофуране (степень кристалличности  $\sim 6\%$ ) и последующей повторной кристаллизации нагреванием раствора полимера в тетрахлорэтане (степень кристалличности  $\sim 25\%$ ). Обычно для полимеров одинакового или близкого химического строения, переходящих в высокоэластическое или расплавленное состояние при разной температуре, наибольшей термической устойчивостью обладает более высокоплавкий образец, что объясняют диффузионным торможением деструктивных процессов в твердой фазе полимера (так называемый «эффект клетки» [8]). В нашем случае наблюдается обратная картина: наименьшие потери в весе как в условиях динамической (в интервале  $400$ – $500^\circ$ ), так и в условиях изотермической (при  $400^\circ$  в течение 3 час.) термогравиметрии, показывает аморфизованный образец (рис. 4 и 5). С повышением степени кристалличности полимера во всех случаях увеличиваются потери в весе, а при динамическом нагревании на воздухе резко меняется характер самого процесса деструкции. Так, аморфизованный образец не показывает изменений в весе до  $\sim 650^\circ$ , одновременно на кривой ДТА (во всех случаях брали одинаковые навески образцов в  $80 \text{ mg}$ ) наблюдается очень слабый экзотермический пик при  $440^\circ$  (рис. 4, а, кривая 2). Кристаллические образцы обнаруживают уменьшение в весе при  $400^\circ$ ; у полимера же, взятого непосредственно после реакции (наибольшая степень кристалличности), этот процесс протекает

особенно резко. В зависимости от степени кристалличности мы наблюдаем все более увеличивающийся экзотермический пик на кривой ДТА в области 440–550° (рис. 4,а, кривые 1 и 3). Можно предположить, что повышенная термическая устойчивость аморфного полимера с относительно низкой температурой размягчения обусловлена или повышением стабилизирующего влияния карбоновых групп в расплаве полимера, или образованием более термически устойчивых вторичных соединений за счет процессов взаимодействия по карбоновым группам, протекание которых в расплаве или в высокоэластическом состоянии облегчено. В высококристаллических полимерах с высокими температурами плавления проявление этих эффектов, очевидно, затруднено. Однако в настоящее время мы не имеем возможности дать точное объяснение наблюдаемым фактам и это явится задачей дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность В. Г. Данилову за проведение термогравиметрических исследований в инертной атмосфере.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., A13, 848, 1971.
2. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 195, 1351, 1970.
3. В. Г. Данилов, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A13, 2360, 1971.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко, Высокомолек. соед., A14, 1306, 1972.
5. P. Negmans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1963.
6. S. W. Kantor, F. F. Holub, Пат. США 3036990; 3036991, 1962; Chem. Abstrs, 57, 7468, 1962.
7. Л. А. Беридзе, Диссертация, 1970.
8. Б. А. Долгопольский, Б. А. Ерусланский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
9. G. N. Patel, R. D. Patel, J. Polymer Sci., 8, A-2, 47, 1970.