

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1973

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова,
А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова,
В. В. Коршак*

Сравнительное исследование термической деструкции полиарилатов 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена и терефталевой кислоты (Д-9), 1,2- и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана (*o*-БП и *m*-БП) показало стабилизирующее влияние карборанового ядра на термическую устойчивость сложноэфирной связи и позволило установить, что термический распад полиарилата *o*-БП протекает по двум механизмам: до 450° преобладают гетеролитические реакции, а при более высоких температурах — радиально-цепные процессы.

Термическая деструкция полиарилатов, в первую очередь карбового типа, исследована достаточно подробно [1—3]. Настоящая работа посвящена изучению процессов термической деструкции полиарилатов, содержащих в основной цепи *o*- и *m*-карборановые группы [4, 5].

Экспериментальная часть

Образцы полиарилатов для исследований получены низкотемпературной поликонденсацией, исходя из хлорангидридов 1,2- и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(*n*-оксифенил)флуорена. Аналогично, исходя из хлорангидрида терефталевой кислоты и того же двухатомного фенола, синтезировали полиарилат Д-9 (табл. 1).

После высыпания в вакууме при 110—120° в течение суток содержание влаги в полимерах не превышало 0,6% (по Фишеру). Термическую деструкцию исследуемых полимеров изучали в вакууме 10⁻³ мм на установке, общая схема которой существенно не отличается от аналогичных приборов, описанных в литературе [6]. Предварительно было установлено, что полученные при этом результаты не отличаются от результатов деструкции, осуществляющейся при вакууме 10⁻⁶ мм. Таким образом, можно принять, что изучавшиеся процессы протекали в условиях термической деструкции. Кинетику выделения газообразных продуктов фиксировали по ртутному манометру. Состав газовой смеси анализировали на хроматографе «Цвет-4». Анализ летучих продуктов термического разложения полиарилатов осуществляли методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра МИ-1305 [7].

Высокомолекулярный нецветкий и нерастворимый остаток после деструкции исследовали при помощи ИК-спектроскопии на таблетках КBr со строго определенным количеством исследуемого остатка. Образовавшиеся группы В—ОН определяли прямым титрованием 0,01 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина с добавкой маннита натрия.

Исследование гидролитического влияния воды на полиарилаты осуществляли, проводя деструкцию образца в парах воды на установке, описанной выше.

Деструкцию модельных соединений проводили в запаянных ампулах при 400° в течение 1 часа. Предварительно содержимое ампулы откачивали на высоковакуумной установке при 10⁻⁵ мм.

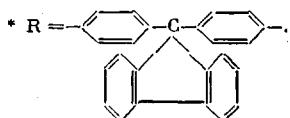
Обсуждение результатов

Ранее было показано [8], что основными газообразными продуктами деструкции полиарилатов являются CO и CO₂ и что сама деструкция проходит за счет разрыва сложноэфирной связи. Было установлено, что на-

личие между двумя оксифенильными остатками двухатомного фенола группировок карбового типа, например флуореновой, в полиарилате Д-9 приводит к существенному повышению термической устойчивости ароматических полиэфиров. Исследование термической деструкции полиарилатов [9] с различным содержанием в цепи остатков дифенил-*o*-карборана показало резкое отличие этих полимеров от обычных полиарилатов в поведении при нагревании. В случае полимера *o*-БИ количество выделяющейся CO_2 является постоянным в области $450\text{--}500^\circ$ и выше 500° начинает

Таблица 1
Строение и свойства исследуемых соединений

Обозначение полимера	Элементарное звено *	Т. разм.мягч. **, °C	$\eta_{\text{пр}}^{0,5\%}$ -ного раствора в тетрахлорэтане при 25° , дЛ/г	$M \cdot 10^3$ ***
Д-9	$\text{---C}(=\text{O})\text{---n-C}_6\text{H}_4\text{---C}(=\text{O})\text{---O---R---O---}$	355	1,2	71,4
<i>o</i> -БИ	$\text{---C}(=\text{O})\text{---n-C}_6\text{H}_4\text{---C---C}\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{cases}\text{---n-C}_6\text{H}_4\text{---C}(=\text{O})\text{---O---R---O---}$	350	0,9	52,0
<i>m</i> -БИ	$\text{---C}(=\text{O})\text{---n-C}_6\text{H}_4\text{---C---B}_{10}\text{H}_{10}\text{---C---n-C}_6\text{H}_4\text{---C}(=\text{O})\text{---O---R---O---}$	350	0,9	52,0



** За температуру размягчения из термомеханической кривой принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой, снятой при нагрузке на образец полимера в виде порошка $0,8 \text{ кГ/см}^2$ и скорости подъема температуры $70\text{--}80 \text{ град/час}$.

*** Определен методом светорассеяния.

снова возрастать, достигая предела при 600° , и более не изменяется до 800° (табл. 2). Наоборот, выделение CO_2 из полиарилата Д-9 достигает максимума при 500° и затем несколько понижается, оставаясь после 650° неизменным с восстановлением в CO , что было показано ранее [8]. Аналогичная реакция была подтверждена специальными опытами конверсии CO_2 в CO на карбонизованном остатке полиарилата *o*-БИ. Полимер с *m*-карборановой группой в цепи занимает промежуточное положение: зависимость выделившегося CO_2 от температуры не имеет для него двух участков роста выделения CO_2 как у полиарилата *o*-БИ и не проходит через максимум как у полиарилата Д-9.

Данные по выделению CO в полиарилате *o*-БИ показывают, что при $450\text{--}500^\circ$ количество CO не изменяется и снова начинает возрастать от 550° , а у полиарилата Д-9 монотонно возрастает до 700° . У полиарилата *m*-БИ количество выделившегося CO также монотонно возрастает до 700° , однако оно заметно ниже, чем у полиарилата Д-9, и сравнимо с количеством CO , образующимся при деструкции полиарилата с *o*-карборановыми группами в цепи. Суммарное количество образующихся при деструкции окислов углерода у полиарилата Д-9 значительно выше по сравнению с карборансодержащими полиарилатами (табл. 2) и достигает при 500° 1,76 молей окислов, что приближается к предельной величине для одной суммарной единицы, содержащей две сложноэфирные группы. У полиарилатов *o*- и *m*-БИ эта величина составляет при 500° 0,27 и 0,83 моля, а при нагревании в течение 1 часа при 800° не превышает 1,05 и 1,40 моля соот-

ветственно. На основании этих данных можно высказать предположение, что присутствие карборанового ядра в цепи полиарилата оказывает заметное влияние на его стабильность. Это подтверждается ИК-спектрами высокомолекулярных остатков после деструкции полиарилатов Д-9 и *o*-БП (рис. 1). С ростом температуры деструкции происходит постепенное уменьшение интенсивности полосы поглощения, характерной для сложноэфир-

Таблица 2

Состав продуктов термической деструкции полиарилатов Д-9, *o*-БП и *m*-БП в вакууме за 1 час

T, °C	Общие потери, вес. %	Низкомолекулярные продукты, вес. %	Газообразные продукты, моль/осново-моль				
			общее количество, вес. %	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
Полиарилат Д-9							
350	0,48	0,05	0,43	0,05	0,001	--	--
400	4,51	2,39	2,12	0,17	0,03	0,001	--
450	14,21	6,41	7,80	0,73	0,17	0,002	--
500	28,96	16,50	12,46	1,16	0,47	0,010	--
550	38,20	24,58	13,62	1,10	0,74	0,30	--
600	43,00	28,37	14,63	0,96	0,89	0,76	0,03
700	47,00	31,62	15,38	0,89	0,97	2,21	0,17
800	48,00	32,23	14,77	0,88	0,98	3,34	0,17
Полиарилат <i>o</i>-БП							
350	0,032	--	--	--	--	0,11	--
400	3,45	2,90	0,55	0,07	0,04	0,25	--
450	11,02	9,02	2,00	0,18	0,16	0,50	--
500	10,03	8,17	1,83	0,15	0,12	1,27	--
550	14,80	12,25	2,55	0,21	0,15	2,05	--
600	18,50	13,61	4,89	0,38	0,40	3,10	0,08
700	22,19	14,53	7,66	0,37	0,67	6,90	0,40
800	25,00	15,28	9,72	0,36	0,69	10,80	0,72
Полиарилат <i>m</i>-БП							
350	0,015	--	0,015	--	--	0,05	--
400	1,51	0,78	0,73	0,09	0,08	0,10	--
450	6,00	4,07	1,93	0,20	0,15	0,35	--
500	9,00	4,24	4,76	0,55	0,28	0,90	--
550	11,20	5,63	5,57	0,61	0,41	1,80	--
600	13,00	6,43	6,57	0,62	0,55	2,95	0,09
700	15,00	6,53	8,47	0,65	0,73	6,00	0,25
800	16,70	7,37	9,33	0,65	0,75	8,65	0,27

ной группы при 1710 см^{-1} в обоих полимерах. В случае полиарилата Д-9 при $500-550^\circ$ наблюдается исчезновение этой полосы поглощения. Как было показано выше, в этом же температурном интервале количество выделившихся окислов углерода достигает максимального значения. При деструкции полиарилата *o*-БП полосы поглощения при 1710 см^{-1} сохраняются на ИК-спектрах образцов, прогретых при 700° ; сохраняется также полоса поглощения при 2600 см^{-1} , характерная для валентных колебаний карборанового ядра [10].

Из приведенных в табл. 2 данных также вытекает, что другим характерным отличием в поведении карборансодержащих полиарилатов при нагревании является заметно большее количество выделяющегося водорода, в особенности при температурах $350-500^\circ$. И в этом случае полимер с *m*-карборановыми группами в цепи занимает промежуточное положение между полиарилатом Д-9 и *o*-БП, для которого количество выделившегося водорода достигает 10 молей/осново-моль (табл. 2).

Для более глубокого изучения механизма деструкции полиарилата *o*-БП и стабилизирующего влияния карбоновой группы нами проведен кинетический анализ экспериментальных данных по выделению окислов углерода и водорода для полиарилатов *o*-БП и Д-9, который позволил установить, что уравнение первого порядка удовлетворительно описывает начальный участок кинетических кривых. Были построены графики зависимости констант скоростей образования газообразных продуктов распада от обратной температуры (рис. 2) и рассчитаны эффективные энергии активации данных процессов (табл. 3). Значение энергии активации процесса, приводящего к образованию водорода, для полиарилата *o*-БП в интервале температур 350—450° в два с лишним раза меньше, чем для полиарилата Д-9 (14 и 31 ккал/моль соответственно), т. е. значительно ниже, чем это можно было ожидать для гомолитического отрыва атомов водорода. Специальными опытами было показано, что выделение водорода борсодержащим полимером начинается с 250°. Это позволяет предположить, что данный процесс носит гидролитический характер и может быть обусловлен взаимодействием карбоновой группы со следами воды, присутствующей в полимере.

Опыты, поставленные по проведению термической деструкции при 400° в присутствии избытка воды, подтверждают это предположение (табл. 4). Если различие в количестве выделившегося водорода для высущенного *o*-БП и полимера, подвергавшегося деструкции в присутствии избытка воды, составляет 0,45 моля/осново-моль, то у полиарилата Д-9 в обоих случаях выделяется одинаковое количество водорода — всего лишь 0,001 моля/осново-моль.

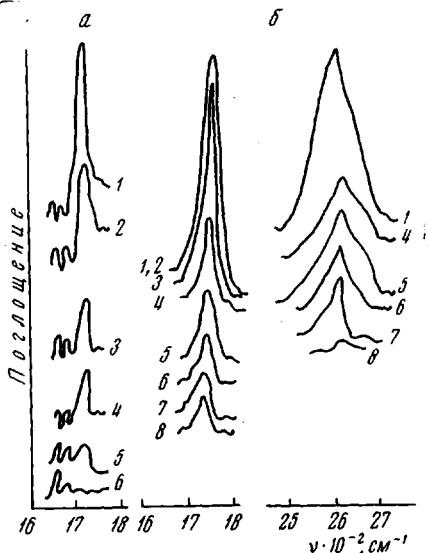


Рис. 1. ИК-спектры полиарилатов Д-9 (а) и *o*-БП (б) после старения в вакууме в течение 1 часа при температурах:

1 — 0, 2 — 350, 3 — 400, 4 — 450, 5 — 500,
6 — 550, 7 — 600, 8 — 700°

Таблица 3

Эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}}$ термодеструкции
полиарилатов по газовыделению

Полимер	Температурный интервал, °C	$E_{\text{эфф}}$ (ккал/моль) по выделению		
		CO	CO ₂	H ₂
<i>o</i> -БП	350—450	29	30	14
	» 500—550	15	20	76
Д-9	350—450	31	21	31

Однако у полиарилата Д-9 количество выделившейся CO₂ при деструкции с избытком воды возрастает более чем в 2,5 раза по сравнению с высушенным образцом, в то время как у карбонсодержащего полимера оно изменяется весьма незначительно, что подтверждает стабилизирующее влияние карбонового ядра. Количество выделившейся CO во всех случаях остается практически неизменным. Кажущаяся энергия активации

процессов, сопровождающихся выделением окиси и двуокиси углерода у *o*-БП, близка (29 и 30 ккал/моль соответственно), в то время как у полиарилата Д-9 энергия активации образования CO_2 значительно ниже (20 ккал/моль).

Все эти данные свидетельствуют о том, что на начальном этапе деструкции полиарилатов большую роль играют гидролитические процессы.

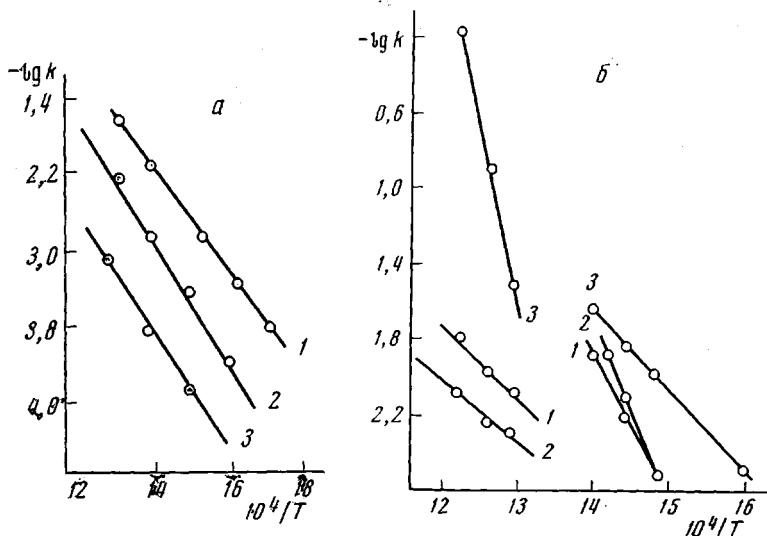


Рис. 2. Зависимость константы скорости образования газообразных продуктов распада полиарилата Д-9 (а) и *o*-БП (б) в вакууме от обратной температуры: 1 — CO_2 ; 2 — CO; 3 — H_2

Однако взаимодействие с сорбированной в небольшом количестве водой протекает по-разному для обычных полиарилатов (Д-9) и полиарилатов с карборановыми группами в цепи. Для обычных полиарилатов, очевидно, на начальном этапе деструкции характерен гидролиз сложноэфирной связи с последующим декарбоксилированием образовавшейся карбоксильной

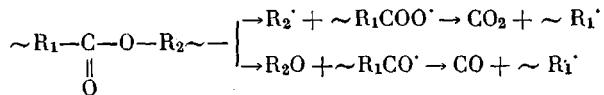
Таблица 4

Состав газообразных продуктов термической деструкции полиарилатов Д-9 и *o*-БП при 400° за 1 час в различных условиях

Полимер	Условия опыта и методы обработки полимера	Газообразные продукты, моль/осново-моль		
		CO_2	CO	H_2
<i>o</i> -БП	Обезвоженный абсолютным бензolem	0,04	0,05	0,27
	Высушенный в вакууме (10^{-3})	0,07	0,04	0,25
	В присутствии избытка воды	0,09	0,07	0,75
Д-9	Вакуум (10^{-3})	0,17	0,03	0,001
	В присутствии избытка воды	0,65	0,03	0,001

группы и выделением CO_2 . Этот процесс затрагивает основную полимерную цепь. В случае же полиарилата с *o*-карборановой группой в цепи доминирует взаимодействие воды, представляющей собой слабый нуклеофил, с карборановым ядром с образованием аниона дикарбундекарборана [12]. Этот процесс протекает в результате распада карборанового ядра полимера и является причиной низкой энергии активации выделения водоро-

да. Очевидно, этот процесс протекает легче, чем гидролиз сложноэфирной связи, которая в случае карборансодержащих полимеров остается незатронутой и подвергается лишь гомолитическому распаду [11]



Протекание избирательного расщепления карборанового ядра под влиянием нуклеофильных реагентов происходит с переходом его в дикарбундекарборан [12] с выделением борной кислоты и водорода. Это подтверждают результаты титрования водных экстрактов остатков деструкции полимера *o*-БИ (рис. 3) и ИК-спектрами. Кроме того, возникший в процессе деструкции *o*-БИ продукт был идентифицирован как дикарбундекарборан (полоса поглощения на ИК-спектре 2560 cm^{-1} [10]).

Выделение водорода при деструкции полиарилата *o*-БИ может происходить не только под влиянием воды, но и других нуклеофильных реагентов, например, при действии вторичных продуктов распада сложноэфирной связи.

Действительно, если взять механическую смесь дифенил-*o*-карборана и дифениловый эфир терефталевой кислоты в мольном соотношении 1 : 2 и сравнить продукты распада этой смеси с продуктами распада отдельно взятых компонентов, то количество водорода в продуктах разложения в первом случае существенно выше (табл. 5).

Предположительно, на основании разобранных выше возможных реакций процесс деструкции карборансодержащего полимера можно представить следующей схемой.

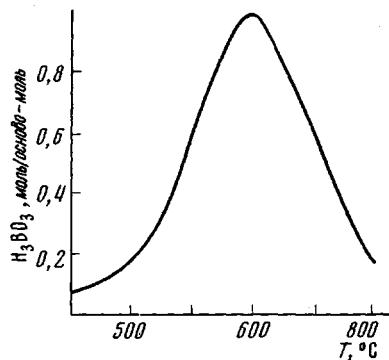


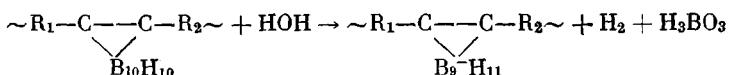
Рис. 3. Количество борной кислоты, образующейся в процессе деструкции полиарилата *o*-БИ

Таблица 5

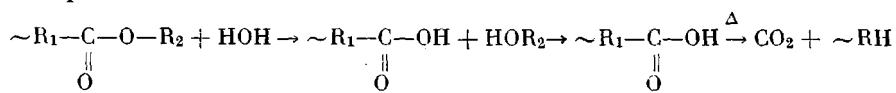
Термическая деструкция модельных соединений при 400° в ампулах в течение 1 часа

Модельные соединения	Состав газообразных продуктов, моль/моль		
	CO ₂	CO	H ₂
<i>o</i> -Дифенилкарборан	—	—	0,03
Дифениловый эфир терефталевой кислоты	0,05	0,19	0,006
Механическая смесь <i>o</i> -дифенилкарборана и дифенилового эфира терефталевой кислоты (мольное соотношение 1 : 2)	0,07	0,08	2,03

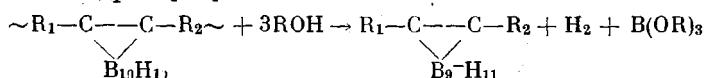
1. Взаимодействие карборанового ядра с водой с последующим распадом образовавшегося дикарбундекарборана



2. Гидролиз сложноэфирной связи с последующим декарбоксилированием образовавшейся кислоты



3. Взаимодействие вторичных продуктов распада сложноэфирной связи с карборановым ядром [12]



На основе изложенных выше фактов можно сделать вывод о значительно большей роли гетеролитических процессов на начальном этапе деструкции ароматических полиэфиров по сравнению с гомолитическим распадом.

По-видимому, карборановое ядро ввиду своей большей активности по отношению к нуклеофильным реагентам связывает воду и тем самым защищает сложноэфирную связь от гидролитического расщепления.

При высоких температурах начинают преобладать реакции гомолитического распада, что подтверждается составом низкомолекулярных продуктов, исследованных методом масс-спектрометрического анализа (фенол, бензол, толуол, дифенил, флуорен, бензойная кислота), общее количество которых указано в табл. 2, и данными ЭПР (при 500° концентрация радикалов для полиарилата Д-9 составляет $2,3 \cdot 10^{20}$, то для *o*-БН — $0,7 \cdot 10^{18}$ спин/г соответственно).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., **A10**, 1362, 1968.
2. В. В. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., **7**, 1614, 1965.
3. И. В. Журавлева, Диссертация, 1965.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., **A13**, 848, 1971.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, И. С. Титова, Высокомолек. соед., **A14**, 1206, 1972.
6. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Гудов, Л. И. Ладфер, Высокомолек. соед., **1**, 1696, 1959.
7. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харькова, Высокомолек. соед., **A11**, 1930, 1969.
8. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.
9. 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**, 1551, 1970.
10. А. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1016.
11. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., **A9**, 1362, 1967.
12. R. A. Wilsbock, M. E. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1642, 1964.