

УДК 541.64:547.244

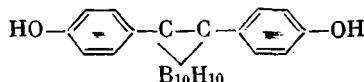
ПОЛИАРИЛАТЫ 1,2-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)КАРБОРАНА

*П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, С. В. Виноградова,
В. И. Станко, В. В. Коршак*

Получены полиарилаты 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и различных ароматических дикарбоновых кислот и установлено, что большинство из них обладает тенденцией к образованию упорядоченных структур. Ограниченнная растворимость, обусловленная кристаллизацией полимеров в процессе их образования, является причиной получения полимеров низкого молекулярного веса. Аморфные однородные полиарилаты на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана имеют высокие значения приведенной вязкости.

В отличие от описанных в [1–4] олигомерных низкоплавких эфиров на основе алифатических производных *o*- и *m*-карборана-12*, использование ароматических бифункциональных производных этих соединений, в частности 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана [6], позволило получить ароматические сложные полиэфиры (полиарилаты) высокого молекулярного веса, которые, наряду с высокими температурами размягчения, обладают по сравнению с обычными полиарилатами повышенной термостойкостью [7–10].

Развивая эти исследования, мы синтезировали полиарилаты на основе не описанного ранее двухатомного фенола-1,2-бис-(4-оксифенил)дикарбазозо-додекаборана [1,2-бис-(4-оксифенил)карборана] [11]

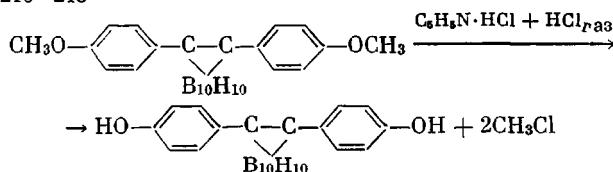


Настоящая работа посвящена изучению условий получения и свойств таких полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные соединения и растворители были очищены по известным методикам и имели константы, соответствующие литературным данным.

1,2-Бис-(4-оксифенил)карборан получали деметилированием 1,2-бис-(4-анизил)-карборана по методу Прея [12] нагреванием с солянокислым пиридином в токе сухого HCl при ~210–215°.



Полученный продукт после сушки экстрагировали в приборе Сокслета около 8 час. *n*-гептаном, перекристаллизовывали из сухого бензола с Al₂O₃ и затем возгоня-

* Исключение составляют сложные полиэфиры на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты, где удалось получить полимеры с молекулярным весом от 2400 до 19 000 [5].

ли в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм при $\sim 160-165^\circ$. Выход 1,2-бис-(4-оксифенил) карборана 71% от теоретич.; т. пл. 190-191°.

Найдено, %: С 51,23; 51,39; Н 6,27; 6,37; В 32,62; 32,67. $C_{14}H_{20}B_{10}O_2$. Вычислено, %: С 51,22; Н 6,09; В 32,62.

Получение дибензоата 1,2-бис-(4-оксифенил) карборана осуществляли в условиях, аналогичных синтезу полимеров акцепторно-катализитической поликонденсацией, взаимодействием дифенола с хлористым бензоилом в среде ацетона при 20° с использованием в качестве акцептора триэтиламина. После сушки продукт перекристаллизовывали из спирта; выход 97% от теоретич.; т. пл. 209-210°.

Найдено, %: С 63,02; 62,74; Н 5,43; 5,43; В 20,02; 20,05. $C_{28}H_{28}B_{10}O_4$. Вычислено, %: С 62,74; Н 5,27; В 20,16.

ИК-спектры 1,2-бис-(4-оксифенил) карборана и его дибензоата подтверждают строение этих соединений.

Синтез полимеров. Акцепторно-катализитическую поликонденсацию проводили по методике [13] (метод I). К раствору двухатомного фенола и триэтиламина прибавляли после 5 мин. выдержки хлорангидрид кислоты (метод Ia). К раствору хлорангидрида кислоты и двухатомного фенола прибавляли триэтиламин (метод Ib). Высокотемпературную поликонденсацию проводили при 220° в течение 15 час. в соволе, а-хлорнафталине при дифенилсульфоне (метод II). Высокотемпературную поликонденсацию проводили также в соволе с нагревом до 320° в течение 0,5 часа, выдержкой при этой температуре в течение 1,5 часа и быстрым охлаждением до комнатной температуры [14]. При проведении поликонденсации по такому способу в а-хлорнафталине температура реакции составляла 250° , в дифенилсульфоне 340° . Через 1 час поликонденсации пробирку охлаждали в смеси воды со льдом (метод III). Кроме того, по методу III проводили высокотемпературную поликонденсацию, применяя в качестве катализатора тонкодисперсный порошок магния из расчета 2 моля Mg на 1 моль 1,2-бис-(4-оксифенил) карборана (метод IV) [15, 16].

Результаты и их обсуждение

Синтез полиарилатов 1,2-бис-(4-оксифенил) карборана был осуществлен нами акцепторно-катализитической и высокотемпературной поликонденсацией (табл. 1).

Отметим, что только в случае 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой и 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислот образуются полиарилаты с относительно высокими значениями приведенной вязкости. Полиарилаты этих дикарбоновых кислот независимо от условий синтеза обладают аморфной структурой, в то время как полимеры терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот, полученные высокотемпературной поликонденсацией, имеют по рентгенографическим данным кристаллическую структуру высокой степени упорядоченности и не растворяются ни в одном из известных для полиарилатов растворителей, включая такие, как трифтоторуксусная и серная кислоты. При акцепторно-катализитической поликонденсации образуются полимеры с меньшей степенью упорядоченности. Однако и в этом случае полиарилат терефталевой кислоты нерастворим. Не дала положительного результата и попытка получить указанные полимеры высокотемпературной поликонденсацией с применением тонкодисперсного магния в качестве катализатора [15, 16] или быстрым нагревом раствора исходных соединений в высококипящем растворителе до $250-340^\circ$ с последующей поликонденсацией при этих температурах в течение ~ 1 часа и очень быстрым охлаждением реакционного раствора до комнатной температуры (такой способ проведения поликонденсации позволяет иногда осуществлять синтез труднорастворимых полимеров в гомогенных условиях [17] или получать аморфизованные полиарилаты с хорошей растворимостью [14]). Полиарилат 1,2-бис-(4-оксифенил) карборана и терефталевой кислоты в этом случае непосредственно после синтеза растворялся в смеси тетрахлорэтана с фенолом, однако сразу же после растворения полимер выпадал из раствора в высококристаллическом состоянии и затем уже не растворялся ни в каких растворителях.

Промежуточное положение занимает полимер на основе изофталевой кислоты, который обладает меньшей степенью упорядоченности и лучшей растворимостью, но был получен с невысоким значением приведенной вязкости растворов. Во всех этих случаях в ходе поликонденсации этот поли-

Таблица 1

Условия получения и свойства полиарилатов 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и различных дикарбоновых кислот

Хлорангидрид кислоты	Метод получения	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, dL/g (в ТХЭ)	Т. размягч., °C	Данные рентгеноструктурного анализа	Органические растворители, растворяющие полимер **	Температура начала изменения в весе, °C ***		«Коксовый» остаток при 900°, %	
							на воздухе	в гелии	на воздухе	в гелии
Изофталевой	Ia	86	0,31	245	Кристаллический малоупорядоченный	Хлороформ, ТХЭ, ТГФ	350	360	70	90
	II	93	0,20	240	»	»				
	III	90	0,11	280	»	»				
	IV	87	0,14	220	»	»				
Терефталевой	Ia	85	—	~ 400	Кристаллический высокоупорядоченный	Нерастворим	380	380	82	88
	II	86	—	> 400	»	»				
	III	90	—	~ 400	»	»				
4,4'-Дифенилдикарбоновой	Ia	85	0,20	~ 400	Кристаллический со степенью средней упорядоченности	ТХЭ	370	370	85	85
	II	90	—	> 400	Кристаллический высокоупорядоченный	Нерастворим				
	III	85	0,20	~ 400	Кристаллический малоупорядоченный	ТГФ, ТХЭ				
4,4'-Дифенилоксикарбоновой	Ia	90	0,92	275	Аморфный	Хлороформ, ТХЭ, ТГФ, бензол	380	400	75	88
4',4"-Дифенилфталиддикарбоновой	II	90	0,46	285	»	»				
	Ia	90	0,62	330	»	»	400	410	77	85
	II	95	0,28	300	»	»				

* За т. размягч. принимали точку пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области течения полимера при нагрузке на образец 0,8 kG/cm^2 и скорости подъема температуры 80 град/час .

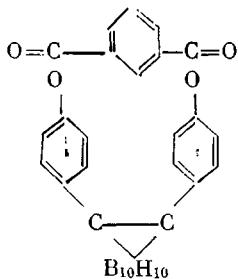
** ТХЭ — сим-тетрахлорэтан, ТГФ — тетрагидрофуран.

*** На воздухе измерения проводили на дериватографе МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 4,5 град/мин . В гелии измерения проводили на термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция) при скорости нагревания 5 град/мин .

мер уже при низких степенях превращения выпадал из реакционной среды, и в дальнейшем поликонденсация могла протекать только в гетерогенных условиях.

Естественно предположить, что такая ограниченная растворимость кристаллизующихся полиарилатов 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана* и протекание поликонденсации в гетерогенных условиях являются причиной образования полимеров невысокого молекулярного веса. Поэтому на примере более растворимого полимера изофтальевой кислоты и 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана мы исследовали более подробно условия акцепторно-катализитической полиэтерификации, при которой, как известно [18], ограниченная растворимость полиарилатов и протекание процесса в гетерогенных условиях не препятствует получению полимеров с высоким молекулярным весом.

Однако изменение температуры процесса и концентрации исходных соединений, а также порядка их введения в реакцию [13] не привело к получению полимеров с высоким значением приведенной вязкости раствора. При этом обнаружено, что заметная часть образующегося продукта (до 30%) растворяется в ацетоне и может быть таким образом отделена от основной массы полимера, приведенная вязкость которого несколько выше, чем у части, растворимой в ацетоне ($\eta_{sp}=0,09 \text{ дL/g}$). Поскольку в процессе поликонденсации не исключено



взаимодействие дихлорангидрида изофтальевой кислоты с группами OH одной молекулы 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана с образованием соответствующего циклического соединения (молекулярный вес 458), мы измерили эбулиоскопически молекулярный вес растворимой фракции. Он оказался равным 2400, что соответствует примерно пентамеру. Не дало положительного результата и проведение акцепторно-катализитической поликонденсации в других, в том числе растворяющих этот полимер средах (дихлорэтане, тетрагидрофуране, диоксане, бензole, хлорбензоле). Интересным является следующее наблюдение: при проведении акцепторно-катализитической поликонденсации в смеси ацетона и дихлорэтана 2,5 : 10 по объему (в дихлорэтане полимер растворяется) часть полимера почти сразу же выпадает из реакционной среды, другая часть остается в растворе до окончания поликонденсации, при этом η_{sp} растворимой фракции составляет 0,16 дL/g, а фракции полимера, выпадающей в ходе синтеза из раствора, — 0,07 дL/g. Это служит дополнительным подтверждением тому, что при выпадении полимера из реакционной среды поликонденсация в выпавшем в осадок полимере прекращается, в то время как в растворимой фракции рост цепи продолжается.

Большинство приведенных выше результатов позволяет предположить, что в случае полиарилатов 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана образование полимеров со значительной упорядоченностью (в случае однородного полиарилата 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)-

* Тенденция к образованию полимеров с большей упорядоченностью в случае двухатомных фенолов по сравнению с полимерами на основе дикарбоновых кислот такого же строения была отмечена на примере полиарилатов 9,9-бис-(4-оксифенил)-антрона-10 и, соответственно, 9,9-бис-(4-карбоксифенил)антрона-10 [14].

карборана были получены образцы со степенью кристалличности до 55% [19], что представляет собой очень большую величину для ароматических сложных полиэфиров) и соответственно ограниченной растворимостью обуславливает преждевременное прекращение роста полимерной цепи*.

Один из способов нарушения упорядоченности заключается в получении сополимеров. С этой целью был получен ряд смешанных полиарилатов изофтальевой и терефталевой кислоты, 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и

Таблица 2

Условия получения и свойства смешанных полиарилатов
1,2-бис-(4-оксифенил)карборана

Исходные соединения (моля)	Мольное соотношение	Метод получения	Выход полимера, %	η_{sp}^{25} , дл./г. (в ТХЭ)	Т. разм., °С	Данные рентгеноструктурного анализа	Органические растворители, растворяющие полимер
1,2-Бис-(4-оксифенил)карборан, фенолфталеин, хлорангидрид терефталевой кислоты	0,5 : 0,5 : 1	Ia	86	1,53	340	Кристаллический малоупорядоченный	Хлороформ, ТХЭ, ТГФ
		Ib	85	1,67	320	То же	»
		Ib *	80	0,56	320	Кристаллический малоупорядоченный	»
		II	82	0,33	340	Кристаллический высокоупорядоченный	»
	0,9 : 0,1 : 1	III	85	0,40	325	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	Смесь фенол — ТХЭ
		Ia	80	0,43 **	290	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	»
		II	85	—	310	Кристаллический высокоупорядоченный	Нерастворим

* Вместо ацетона взят дихлорэтан.

** Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси фенол — ТХЭ (1:3 по весу) при 25°. Остальные примечания см. табл. 1.

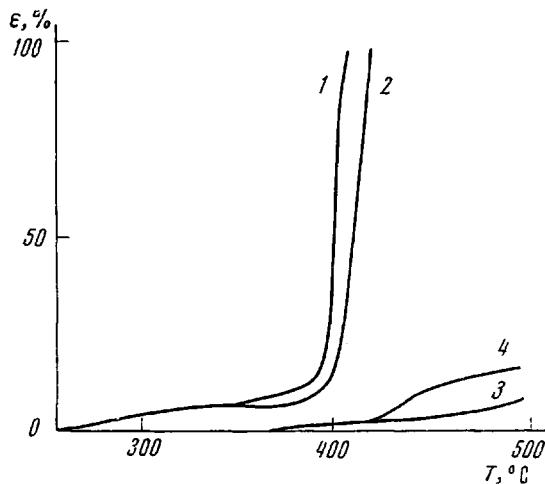
фенолфталеина. Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что при относительно высоком содержании остатков фенолфталеина ** степень упорядоченности образующегося полимера понижается, улучшается его растворимость и приведенные вязкости растворов таких полимеров достаточно высоки. При повышении содержания в смешанных полиарилатах остатков 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана степень их упорядоченности увеличивается, растворимость падает и молекулярные веса таких полимеров невысоки. Эти результаты подтверждают высказанное выше предположение о том, что тенденция к образованию полиарилатов упорядоченной структуры препятствует в ходе синтеза таких полимеров образованию продуктов с высоким молекулярным весом.

Способ получения полиарилатов на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана также оказывается и на их термомеханических свойствах. Если у

* Определенное противоречие этому предположению мы наблюдаем лишь при проведении акцепторно-катализитической поликонденсации в гомогенных условиях (в дихлорэтане, тетрагидрофуране, диоксане, бензole, хлорбензole). Причина образования при этом полимеров невысокого молекулярного веса требует дополнительного исследования.

** По данным элементного анализа состав смешанных полиарилатов соответствует мольному отношению взятых в реакцию исходных веществ.

аморфных полиарилатов 4,4'-дифенилксиддикарбоновой или 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислот термомеханические кривые образцов, полученных акцепторно-катализитической и высокотемпературной поликонденсацией, практически одинаковы, то для кристаллизующихся полимеров терефталевой или 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты температура размягчения зависит от способа получения образцов (рисунок). Менее упорядоченные образцы, полученные акцепторно-катализитической поликонденсацией или высокотемпературной поликонденсацией с быстрым нагреванием исходных соединений до 320° и последующим быстрым охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры после проведения поликонден-



Термомеханические кривые полиарилатов 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана, полученных на основе терефталевой (1, 3) и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот (2, 4) по методам III (1, 2) и II (3, 4)

сации (метод III, табл. 1), размягчаются при ~400°. Образцы, синтезированные в условиях обычной высокотемпературной поликонденсации при 220° и наиболее упорядоченные, не размягчаются вплоть до температуры их деструкции.

Результаты термогравиметрического анализа полиарилатов 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (табл. 1) свидетельствуют о том, что в тех случаях, когда полимеры обладают достаточным молекулярным весом (например, полиарилат 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты), им свойственны такие же высокие температуры начала изменения в весе, как и у полиарилатов на основе карбоксильного производного 1,2-дифенилкарборана [7]. Для всех исследованных полимеров наблюдается присущий карбонсодержащим полиарилатам высокий «коксовый» остаток при нагревании как на воздухе, так и в инертной атмосфере.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Green, N. Mayes, A. F. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., B2, 109, 1964.
2. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3113, 1964.
3. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Саршвили, Б. А. Акимов, Пласт. массы, 1965, № 5, 20.
4. Р. А. Свицын, А. Ф. Жигач, И. Г. Саршвили, А. А. Аскадский, П. З. Сорокина, Пласт. массы, 1965, № 8, 18.
5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.

6. В. И. Станко, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Т. Н. Вострикова, А. И. Калачев, Ж. общ. химии, **39**, 573, 1969.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., **A13**, 848, 1971.
8. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, **195**, 1351, 1970.
9. В. Г. Данилов, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A13**, 2380, 1971.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко, Высокомолек. соед., **A14**, 1306, 1972.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Е. К. Ляменкова, В. А. Братцев, Г. И. Данилова, Авт. свид. 334221, 1969; Бюлл. изобретений 1972, № 12, 92.
12. V. Rgey, Ber., **74**, 1219, 1941.
13. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B9**, 522, 1967.
14. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 931.
15. M. Matzner, R. P. Kurkju, R. I. Cotter, R. Barclay, J. Polymer Sci., **B3**, 389, 1965.
16. M. Matzner, R. P. Kurkju, R. I. Cotter, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3295, 3309, 1965.
17. S. W. Kantor, F. F. Holub, Пат. США 3036990, 1962; Chem. Abstrs, **57**, 7468, 1962; Пат. США 3036991, 1962; Chem. Abstrs, **57**, 7468, 1962.
18. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., **A10**, 1329, 1968.
19. П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, Т. М. Бабчинцер, А. И. Калачев, В. П. Лебедев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A15**, 2200, 1973.