

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541.64:547.244

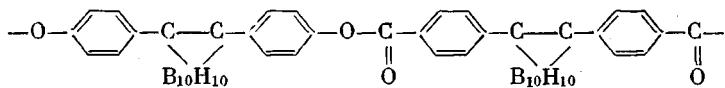
## ОБ ОСОБЕННОСТИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАРИЛАТА 1,2-бис-(4-оксифенил)КАРБОРАНА И 1,2-бис-(4-карбоксифенил)КАРБОРАНА

*Е. К. Ляменкова, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова,  
В. С. Напков, В. С. Маточкин, П. М. Валецкий,  
С. В. Виноградова, С. А. Павлова, В. В. Коршак*

Показано различие в поведении при нагревании кристаллического и аморфизованного образцов полиарилата 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана, которое может быть обусловлено различием в молекулярной подвижности в области 280–380°. Установлено, что процессы, протекающие при термоокислительной деструкции карборансодержащих полимеров в области умеренных температур, приводят к образованию структур со связями В–О.

Термическая деструкция полиарилатов, содержащих в цепи *o*- и *m*-карборановые группы, отличается от деструкции обычных ароматических сложных полиэфиров [1, 2]. Поведение при нагревании смешанных полиарилатов зависит от относительного содержания в макромолекуле остатков карборановых групп [3].

В настоящей работе рассмотрены термическая и термоокислительная деструкция полиарилата на основе 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана



с максимальным содержанием в элементарном звене полимера *o*-карборановых групп. При исследовании термической устойчивости этого полимера в условиях динамического термогравиметрического анализа (ТГА) [4] было обнаружено его аномальное поведение: высококристаллический образец обладал меньшей устойчивостью при нагревании по сравнению с более низкоплавким, практически аморфным образцом.

Условия синтеза кристаллического полимера, его аморфизация и свойства получаемых продуктов описаны ранее [4].

Высокотемпературной поликонденсацией в  $\alpha$ -хлорнафталине получали образец со степенью кристалличности ~55% и  $M=13\,000$  (определен методом светорассеяния в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ)). Переосаждение его из 5%-ного раствора в ТГФ водой при 0° получали с выходом 99,5% образец со степенью кристалличности ~6% и  $M=14\,000$ .

Для исследования изменений, происходящих в полимере при нагревании, снижали дифференциальные ИК-спектры аморфного и кристаллического образцов «гомополимера» на дувулевом спектрофотометре UR-20 в области 400–3700  $\text{cm}^{-1}$ . Пленки полимера отливали из 3–4%-ного раствора в ТГФ и сухом хлороформе непосредственным поливом на пластиночку КВг. (Ранее было установлено [4], что

при испарении раствора аморфизованного полимера в хлороформе происходит его кристаллизация; при отливке пленки из раствора в ТГФ полимер сохраняет аморфную структуру.) Приготавляли по две пленки аморфного и кристаллического образцов полимера одинаковой толщины, спектры которых полностью скомпенсированы. Затем одну из этих пленок нагревали в вакууме  $\sim 10^{-3}$  тор в течение различного времени при 320, 370, 390, 410 и 450° и использовали в качестве образца. Спектр исходного вещества приводили в процентах поглощения.

Динамические термогравиметрические исследования проводили на установке УВДТ [5] в вакууме  $(1-3) \cdot 10^{-3}$  тор. Навеска порошкообразных образцов составляла 8–10 мг. Измерения осуществляли на диапазоне чувствительности, при котором 1 мг соответствовала полная шкала самописца ЭПП-09. Скорость нагревания – 2,5 град/мин.

Для исследования молекулярной подвижности методом ПМР из порошкообразных образцов с целью повышения объемного веса изготавливали таблетки прессованием при комнатной температуре и давлении 50–100 кГ/см<sup>2</sup>. Образцы сушили в течение нескольких часов по постоянному веса при 120° для удаления сорбированной воды, вакуумировали при остаточном давлении  $10^{-1}$  тор и запаивали в стеклянные ампулы под вакуумом.

Спектры ПМР снимали на модифицированном спектрометре 5535 на частоте 16 Мгц. Контрольные измерения проводили на спектрофотометре широких линий фирмы «Varian».

Термическую деструкцию полимеров проводили на установке в статических условиях при остаточном давлении  $10^{-3}$  тор, термоокислительную деструкцию проводили на этой же установке при давлении кислорода, необходимом для достаточно полного окисления полимера. Навеска порошкообразных образцов составляла 10–15 мг. Анализ газообразных продуктов деструкции проводили на хроматографе «Цвет-4».

Различное поведение при деструкции образцов полиарилата 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана с различной степенью кристалличности в условиях динамического ТГА [4] могло быть обусловлено химическими процессами в твердой фазе, которые для аморфного и кристаллического полимеров должны протекать по-разному из-за влияния диффузионных факторов и молекулярной подвижности. В связи с этим в интервале –160–400° в образцах полиарилата различной степени кристалличности методом ПМР широких линий (при 16 Мгц) была изучена молекулярная подвижность.

Оказалось, что как в исходном кристаллическом, так и в аморфизованном полимерах наблюдается уменьшение ширины линии и второго момента в области низких температур (–100–20°) (рис. 1). Расчет второго момента по Ван-Флеку [6] (рассчитывается только внутримолекулярный вклад при максимально вытянутой конформации молекулы) показал, что это сужение линии может быть обусловлено лишь только подвижностью карборановых групп.

При температурах выше комнатной второй момент полимеров незначительно уменьшается. Аналогичное уменьшение  $\Delta H^2$  в полип-фенилентерефталате и ряде других полимеров объясняется уменьшением межмолекулярного вклада при увеличении амплитуды колебаний атомных групп [7].

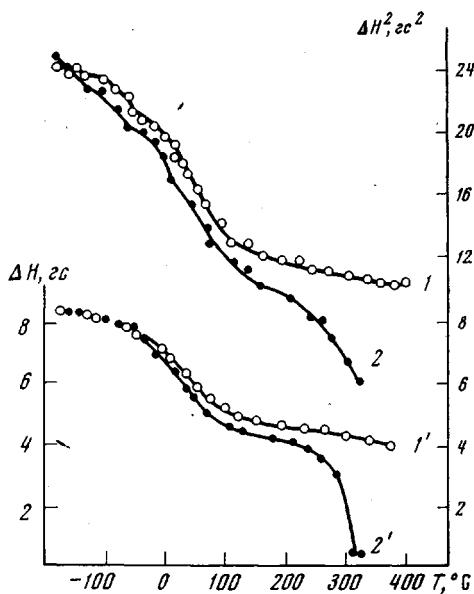


Рис. 1. Зависимость  $\overline{\Delta H^2}$  (1, 2) и  $\Delta H$  (1', 2') от температуры для кристаллического (1, 1') и аморфизованного образцов «гомополимера» (2, 2')

Весьма интересным фактом является существенная зависимость температуры сужения линии от степени кристалличности полимера. В кристаллическом образце этого сужения достичь не удалось. В образце, аморфизованном осаждением из раствора в ТГФ в холодную воду, оно происходит при  $280^\circ$ . Здесь, по-видимому, играют роль два фактора: уменьшение конформационной энтропии аморфных областей в процессе кристаллизации и образование более рыхлой структуры при аморфизации.

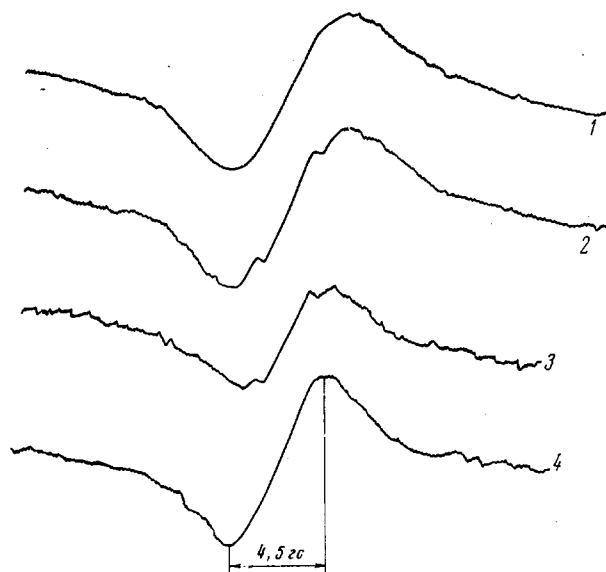


Рис. 2. Спектры ПМР аморфизированного образца «гомополимера» при  $22$  (1),  $45$  (2) и  $285^\circ$  (3) и спектр образца, предварительно прогретого при  $250^\circ$  в вакууме  $\sim 10^{-3}$  тор в течение  $6$  час.,  $120^\circ$  (4)

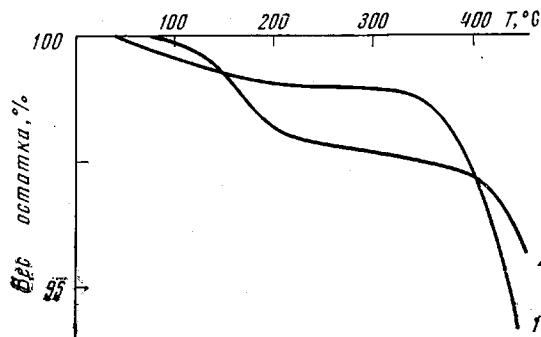


Рис. 3. Кривые динамического ТГА в вакууме образцов кристаллического (1) и аморфизированного «гомополимера» (2)

Было установлено, что спектры ПМР носят сложный характер и могут быть представлены в общем случае суммой трех компонент. Наиболее интенсивная компонента имеет ширину  $5-7$  гс и обусловлена магнитным диполь-дипольным взаимодействием ядер, не связанных химическими силами. Наиболее широкая компонента дает основной вклад в «крылья» кривой. Интенсивность этой компоненты уменьшается с ростом температуры, однако превышает уровень шумов вплоть до температур, непосредственно предшествующих размягчению. В аналогичных соединениях, не со-

держащих карбоновых групп, широкая компонента не наблюдается и, следовательно, ее можно объяснить взаимодействием ядер связанных атомов В и Н.

Узкая компонента в спектре, наблюдавшаяся в диапазоне температур 30–300°, не изменяет существенно свою интенсивность до температуры размораживания сегментальной подвижности. Обусловлена она, по-видимому, размораживанием подвижности связанный воды. Прогревание полимера при 250° и остаточном давлении ~10<sup>-3</sup> тор в течение 6 час. приводит к исчезновению этой компоненты (рис. 2). Как будет показано ниже, такое прогревание приводит к повышению термоокислительной устойчивости полимера в изотермических условиях.

По данным прецизионного динамического ТГА в вакууме аморфный образец содержит приблизительно в 2 раза больше воды (рис. 3). В области 285–340° наблюдается дополнительная S-образная ступень потери веса, слабо заметная на приведенном рисунке, но отчетливо выраженная на ленте самописца. По-видимому, эта ступень связана с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние и, соответственно, с увеличением скорости диффузии остатков воды в полимере. Не исключено также, что эти потери частично связаны с протеканием в размягченном (высокоэластическом) состоянии химических процессов, сопровождающихся выделением летучих продуктов и одновременно образованием структур, ингибирующих при более высоких температурах радикальные процессы деструкции. Отсутствие таких превращений в условиях динамического ТГА в кристаллическом образце и удерживание им воды при более высоких температурах приводят к его быстрому разрушению в области плавления при 400–420°.

В изотермических условиях в вакууме различие в поведении кристаллического и аморфного образцов полимера незначительно. Общий ход раз-

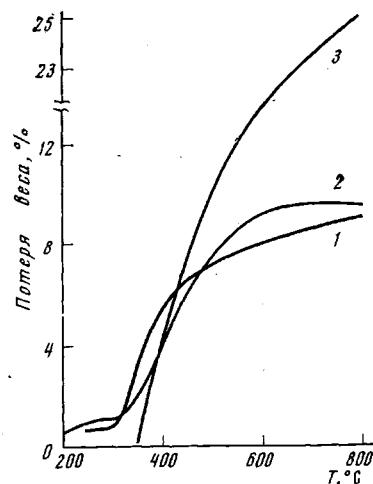


Рис. 4. Зависимость потерь в весе от температуры нагревания в вакууме в течение 1 часа кристаллического (1) и аморфизованного образцов «гомополимера» (2) и полиарилата 1,2-бис-(4-карбокси-фенил)карборана и 9,9-бис-(4-окси-фенил)флуорена (3) [2]

Таблица 1  
Состав газообразных продуктов термоокислительной деструкции кристаллического и аморфизованного образцов «гомополимера»\*

Полимер	T, °C	Водород моль/осново-моль	Борная кислота ** —	Полимер	T, °C	Водород моль/осново-моль	Борная кислота ** —
Кристал- лический	250	0,004	—	Аморфи- зованый	250	0,003	—
	300	0,02	0,80		300	0,02	0,1
	350	0,13	0,70		350	0,17	0,1
	400	0,36	0,40		400	0,56	0,4
	500	0,99	1,16		500	1,02	1,2

\* Деструкцию проводили при давлении O<sub>2</sub> 120 тор в течение 1 часа. Оксиды углерода в продуктах деструкции отсутствуют.

\*\* Содержание борной кислоты в водном экстракте из подвергнутого деструкции образца.

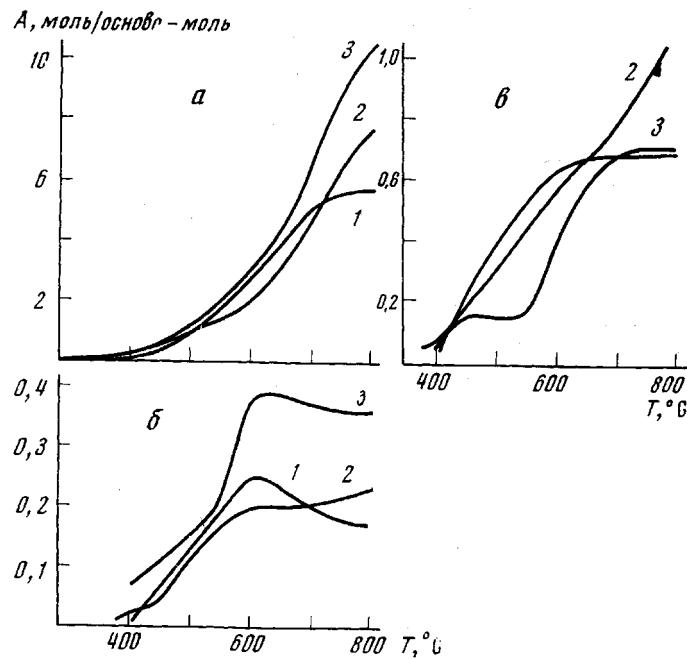


Рис. 5. Зависимость выделения водорода (а),  $\text{CO}_2$  (б) и  $\text{CO}$  (в) в процессе деструкции полиарилатов от температуры нагревания в вакууме в течение 1 часа. Обозначения см. рис. 4

ложения у обоих модификаций полимера одинаков. Можно лишь отметить меньшие общие потери в весе и содержании газообразных продуктов деструкции (водород) у кристаллического образца. Очевидно, при длительном нагревании, в особенности при повышенных температурах, различие в свойствах сглаживается за счет аморфизации кристаллического образца [4]. Однако и аморфный, и кристаллический образцы показывают меньшие общие потери в весе и более низкое содержание двуокиси углерода и водорода в газообразных продуктах деструкции по сравнению с исследованным ранее полиарилатом на основе 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена [2] (рис. 4, 5). Очевидно, это явление обусловлено увеличением содержания карборановых групп в элементарном звене полиарилатов при переходе от полимеров 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана с обычными двухатомными фенолами к карборансодержащему гомополимеру.

Исследование в изотермических условиях термоокислительной деструкции аморфного и кристаллического образцов также не показало большого различия в их поведении. Наиболее интересным является то, что в условиях термоокислительной деструкции окислы углерода в продуктах деструкции отсутствуют. При этом водорода выделяется несколько больше, чем при деструкции в вакууме (табл. 1). Образцы полимера, предварительно прогретые в окислительной среде, при повторном нагревании в вакууме выделяют значительно меньше окислов углерода и в несколько меньшей степени — водорода (табл. 2). Это может свидетельствовать о том, что в процессе окисления в полимерах с *o*-карборановыми группами в цепи происходят химические превращения, приводящие в целом к повышению их термической и термоокислительной устойчивости.

Повышению термоокислительной устойчивости способствует и предварительное прогревание образцов при  $250^\circ$  и остаточном давлении  $10^{-3}$  тор в течение 6 час., что связано с удалением воды.

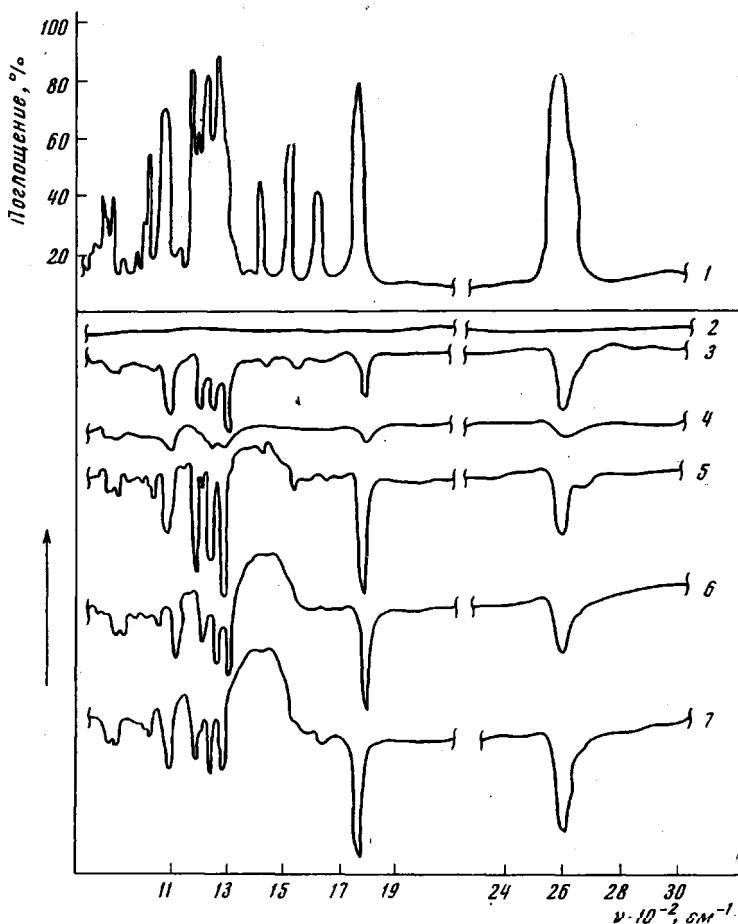


Рис. 6. ИК-спектры пленок аморфизованного образца гомополимера, подвергавшихся нагреванию:

1 — спектр исходного образца; 2 — скомпенсированный дифференциальный спектр пленок исходного образца; 3—7 — дифференциальные спектры пленок образца после прогревания: 3 — 320°, 8 час., 4 — 370°, 2 часа, 5 — 390°, 6 час., 6 — 410°, 6 час., 7 — 450°, 6 час.

Для выяснения характера протекающих процессов были получены дифференциальные ИК-спектры пленок полимера, нанесенных непосредственно на пластины NaCl и прогретых при различных температурах. Как видно из рис. 6, нагревание пленок полимера при 320 и 370° приводит лишь к понижению интенсивности полос поглощения  $2600\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связей В—Н [8]),  $1750\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С=О в сложноэфирной группе), а также и других полос поглощения. Полимер при таком нагревании теряет растворимость. Эту же картину мы наблюдаем и при более высоких температурах. Однако при 390° появляется новая размытая полоса поглощения в области  $1300—1500\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность этой полосы, слабо разрешенной на две соседние, постепенно увеличивается в процессе нагревания образцов при 410 и 450°. Полосы поглощения в этой области в литературе относят к колебаниям связей В—О [9]. Такое поведение характерно как для аморфного, так и для кристаллического образцов. Методика снятия дифференциальных ИК-спектров не позволяет сделать количественных выводов и тем самым установить различие в поведении полимера в зависимости от его степени кристалличности.

Таблица 2

**Влияние условий обработки на термическую и термоокислительную устойчивость «гомополимера»**

(Кристаллический образец, продолжительность нагревания 1 час)

Опыт, №	Условия опыта	T, °C	Состав продуктов, моль/осново-моль				
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
1	Окисление при давлении O <sub>2</sub> 120 tor	350	0,13	—	—	—	0,70
2	Образец, предварительно окисленный в условиях опыта 1, деструкцию проводили при остаточном давлении 10 <sup>-3</sup> tor *	350	0,06 (0,09)	—	—	—	—
3	То же	500	0,66 (1,10)	0,16 (0,38)	0,04 (0,13)	0,018 (0,06)	0,55
4	Образец, предварительно прогретый при 250° и остаточном давлении 10 <sup>-3</sup> tor в течение 6 час. Термоокисление — при давлении O <sub>2</sub> 120 tor	350	0,042 0,13	—	—	—	0,20 (0,70)

\* В скобках приведены данные опытов при тех же условиях для исходных образцов.

Приведенные выше результаты позволяют предположить, что возможное образование спиртных систем со связями B—O в окислительной среде является одной из причин наблюдаемого для карбонатсодержащих полимеров высокого «коксового» остатка. В повышении термической устойчивости карбонатсодержащих полимеров определенную роль могут играть продукты химических превращений карбонатных групп при повышенных температурах и взаимодействие этих групп с нуклеофильными агентами типа воды [10], карбонила и т. п.

В заключение приносим благодарность Л. А. Лейтес за помощь в снятии и обсуждении ИК-спектров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 1706, 1973.
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. П. М. Валецкий, Е. К. Ляменкова, Т. М. Бабчинцев, А. Н. Калачев, В. П. Лебедев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 2200, 1973.
5. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
6. J. H. Von Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
7. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, П. М. Валецкий, Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», 1968, стр. 86.
8. Л. А. Лейтес, Л. Е. Виноградова, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1016.
9. F. Miller, C. Wilkins, Analyt. Chem., 24, 1253, 1952.
10. С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, С. А. Павлова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 207, 1133, 1972.