

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 6

1977

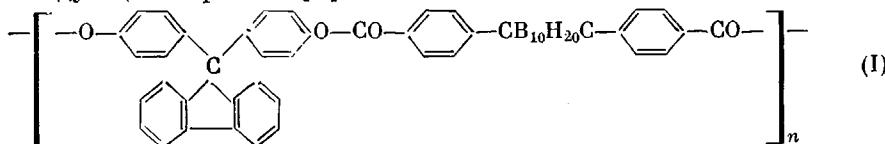
УДК 541.64:547.244

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Журавлева И. В., Виноградова Н. Е., Павлова С.-С. А.,
Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Коршак В. В.*

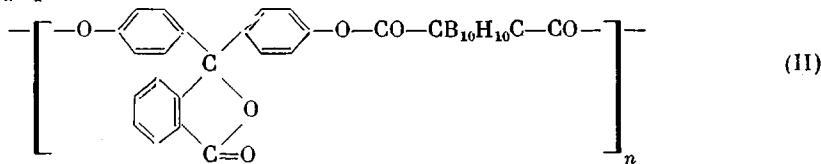
Исследована термическая деструкция полиарилата на основе хлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и фенолфталеина, а также ряда соединений, моделирующих различные участки полимерной цепи. Показано влияние химического строения изученных соединений на их термическую устойчивость. Высказано предположение о возможном механизме распада *m*-карборансодержащих полиэфиров и модельных соединений.

Ранее было сообщено об исследовании *m*-карборансодержащего полиэфира следующего строения [1]:



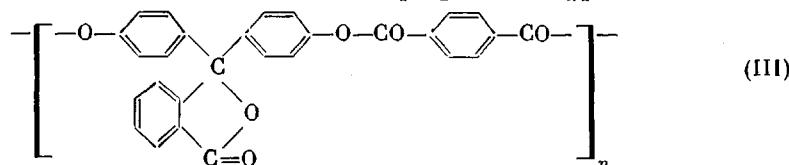
На основании полученных данных было показано, что введение карборанового фрагмента в полимерную цепь приводит к увеличению стабильности полиарилатов. Но каков механизм действия этого фрагмента, в чем проявляется его специфическое поведение, продолжает оставаться еще недостаточно ясным.

Мы продолжили исследования по изучению взаимного влияния карборанового ядра и сложноэфирной связи. Исследуемый в настоящей работе полиарилат II отличается от ранее изученного тем, что карборановое ядро и сложноэфирная связь

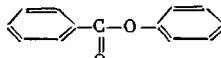
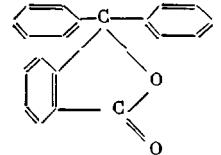
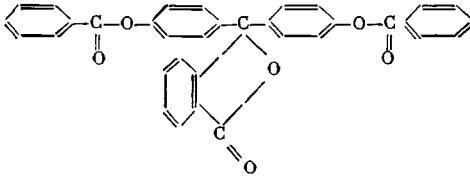
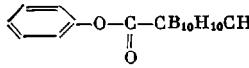
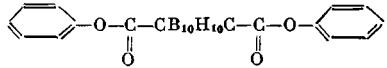
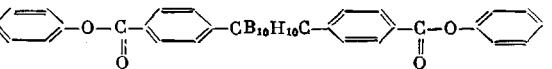


расположены в макроцепи по-соседству, а не разделены фенильным кольцом. Такое изменение химического строения полимерной цепи неожиданно привело к существенным изменениям термостойкости полиарилата II по сравнению с полимером I.

Для получения более четкой картины взаимного влияния карборановой и сложноэфирной группы результаты исследования полиарилата II сравнивались с результатами, полученными при изучении деструкции полиарилата III, не содержащего в цепи карборанового фрагмента



Модельные соединения

| Обозначение | Формула | Название | T. пл., °C |
|-------------|---|---|------------|
| M-1 |  | Фенилбензоат | 67–68 |
| M-2 |  | Дифенилфталид | 225–225,5 |
| M-3 |  | Фенолфталеиндибензоат | 173–174 |
| M-4 |  | Фениловый эфир <i>m</i> -карборанкарбоновой кислоты | 41–42 |
| M-5 |  | Дифениловый эфир <i>m</i> -карборандикарбоновой кислоты | 85,5–86,5 |
| M-6 |  | Дифениловый эфир бис-(4-карбоксифенил)- <i>m</i> -карборана | 155–156 |

Был исследован ряд соединений, моделирующих элементарное звено полимера. Структурные формулы и свойства соединений приведены в таблице.

Карборансодержащий полиарилат II получен низкотемпературной поликонденсацией из хлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и фенолфталеина [3]. Аналогично, исходя из фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты, синтезирован полиарилат III. После высушивания в вакууме при 90–100° в течение 72 ч содержание влаги в полимерах не превышало 0,2% (по Фишеру).

Деструкцию полимеров в вакууме и в парах воды (давление водяных паров 19–20 torr) исследовали на статической установке, общая схема которой существенно не отличается от аналогичных приборов, описанных в литературе [2]. Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе «Цвет-4» на колонках с углем марки СКТ.

Деструкцию модельных соединений проводили в запаянных ампулах, предварительно откаченных на вакуумной установке.

При деструкции полиарилата II так же, как было ранее показано [1, 6], образуется большое количество водорода, который начинает выделяться при низких температурах (300°), в то время как при деструкции полиарилата III, не содержащего карборанового фрагмента, водород образуется начиная с температуры 450° и в значительно меньших количествах (рис. 1). Наличие перегиба на кривой выделения водорода в полимере II свидетельствует о двух возможных направлениях его образования. До 450° преобладает реакция образования H₂ за счет распада карборанового фрагмента, а начиная с 450° наряду с распадом карборанового фрагмента происходит распад ароматической части полимера (рис. 1, полимер III).

Полиэфир II начинает разлагаться раньше (320°), чем полимер III, не содержащий карборанового фрагмента в цепи (350°), но начиная с 450° скорость полиарилата II уменьшается и суммарное количество окислов углерода остается постоянным и значительно меньшим, нежели в случае полиарилата III (рис. 1).

Изменение направления реакции термораспада сложноэфирной группы для карборансодержащего полиарилата также является отличием от полиэфиров, не содержащих карборановую группу. Для полиарилатов типа III в области температур 350–500° протекает реакция, сопровождающаяся в основном выделением CO₂. В газообразных продуктах термодеструкции полизефира II начиная с 400° преобладает окись углерода.

Нагревание полимера II до 800° не приводит к полному разложению, так как сумма окислов углерода составляет лишь 1,65 моль/осново-моль

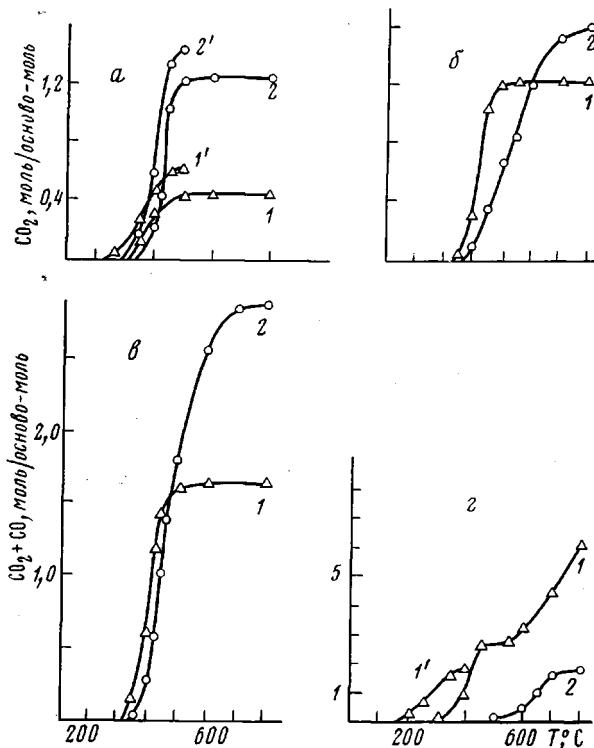


Рис. 1. Зависимость количества газообразных продуктов от температуры деструкции полиарилатов II (1, 1') и III (2, 2') в вакууме (1, 2) и в парах воды (1', 2'): а – CO₂, б – CO, в – CO₂+CO, г – H₂

при предельно возможном количестве 3 моль/осново-моль. Что касается полимера III, то уже при 550–600° сумма окислов достигает предельной величины 2,8 моль/осново-моль.

Кинетические исследования старения полиарилата II позволили определить возможность протекания той или иной реакции. На ранних стадиях (350–400°), очевидно, преобладают гетеролитические процессы ($E_a^{CO_2} = 16,0$, $E_a^{H_2} = 16,0$ ккал/моль), причем образование CO₂ обусловлено гидролизом сложноэфирной связи, а выделение водорода, по-видимому, обусловлено как расщеплением *m*-карборанового ядра под действием воды или сложноэфирной связи [1], так и взаимодействием *m*-карборановой группировки с водой с образованием связей B–OH. В результате протекания этих реакций возможно образование аниона дикарбаундекаборана, который в дальнейшем приводит к образованию устойчивых структур [4].

Исследование старения полиарилатов II и III в парах воды (рис. 1) показало, что начало деструкционных процессов в исследуемых объектах с образованием CO₂ сдвигается в область более низких температур. Коли-

чество выделяющейся двуокиси углерода в этом случае больше, чем при деструкции в вакууме при тех же температурах.

Хотя гидролиз полиарилата II начинается несколько раньше, количество CO_2 , выделяющееся при гидролитической термодеструкции полимера II, уже при 375° становится меньшим, чем количество CO_2 , образующееся при гидролизе полимера III. Это можно объяснить тем, что в результате расщепления электроноакцепторной *m*-карбоновой группы под действием воды образуется анион дикарбаундекаборана, обладающий значительным электронодонорным эффектом [5]. Вследствие этого повышается электронная плотность на карбонильном углероде сложноэфирной

связи и, следовательно, уменьшается подверженность последней нуклеофильной атаке воды.

В случае полиарилата III присутствие паров воды заметно влияет на количество выделяющейся двуокиси углерода, но не оказывает никакого влияния на температуру начала выделения и количество образующегося в процессе деструкции водорода (рис. 1).

Образование CO можно объяснить лишь гомолитическим распадом сложноэфирной связи, о чем свидетельствует достаточно высокое значение энергии активации образования окиси углерода (для полимера II $E_a^{\text{CO}} = 40,0 \text{ ккал/моль}$ в интервале температур $350-400^\circ$).

Для выяснения механизма старения полиарилатов нами были изучены соединения, моделирующие различные фрагменты полимерной цепи. Прежде всего представляло интерес изучить модельные соединения, не содержащие карборановых фрагментов. Основными газообразными продуктами разложения таких соединений были CO и CO_2 , но количество и соотношение их определялось строением модельных соединений (рис. 2). Для M-1 характерно преобладание в продуктах деструкции окиси углерода, а для M-2 — двуокиси углерода.

Следовательно, в модельных соединениях

Рис. 2. Зависимость выделения CO_2 (а) и CO (б) от температуры деструкции в модельных соединениях M-1 (1, 1'), M-2 (2, 2') и M-3 (3, 3') в вакууме (1—3) и в парах воды (1'—3')

лактонный цикл ответствен за образование двуокиси углерода, а сложноэфирная группа — окиси углерода. В обоих случаях в незначительной степени протекают другие возможные реакции разложения. При деструкции M-3 преобладающим продуктом распада является CO_2 .

Во всех случаях деструкции модельных соединений в результате действия воды увеличивается прежде всего количество CO_2 (рис. 2). При этом протекает реакция гидролиза как сложноэфирной группы, так и лактонного цикла; степень гидролиза лактонного цикла несколько выше, о чем свидетельствует более раннее выделение CO_2 и большее количество его по сравнению с количеством CO при распаде сложноэфирной связи (рис. 2).

Для выяснения взаимного влияния *m*-карборановой группы и сложноэфирной связи были изучены процессы термодеструкции модельных соединений, содержащих карборановый фрагмент. Более устойчивой структурой оказалась модель M-4 (рис. 3), поскольку продукты распада (CO_2 , CO_2 и H_2) начинают выделяться при более высоких температурах (на 150° для CO_2 и на 100° для CO и H_2) по сравнению с M-5.

Анализ результатов деструкции моделей M-1 и M-4 дает возможность

выяснить взаимное влияние карбоновой и сложноэфирной группы. В исследованном интервале температур карбонсодержащее соединение М-4 является более устойчивым (по сумме выделившихся окислов углерода). В продуктах деструкции М-1 преимущественно содержится CO_2 , а М-4 – CO . Эти результаты хорошо согласуются с результатами термо-

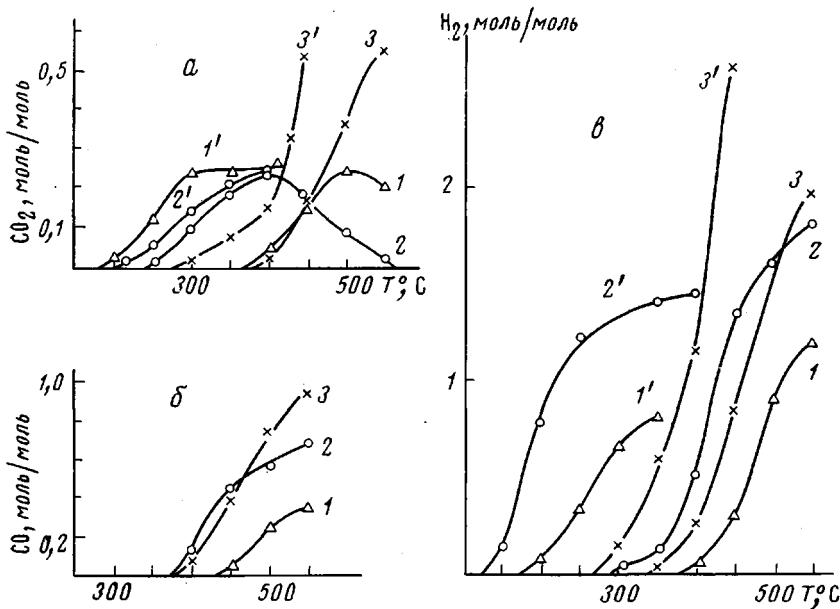


Рис. 3. Зависимость выделения CO_2 (а), CO (б) и водорода (в) от температуры деструкции модельных соединений М-4 (1, 1'), М-5 (2, 2') и М-6 (3, 3'). 1–3 – в вакууме, 1'–3' – в парах воды

деструкции соответствующих полимеров III и II и подтверждают предположение о влиянии карбоновой группы на механизм распада сложноэфирной группы.

Гидролиз карбонсодержащего соединения М-4 с выделением CO_2 (рис. 3) начинается раньше (200°), чем гидролиз соединения М-1 (рис. 2). Следовательно, как в полиарилатах, так и в моделях сложноэфирная связь, находящаяся по-соседству с карбоновым фрагментом, подвергается гидролизу при более низкой температуре.

При сравнении результатов деструкции соединения М-6 с М-4 и М-5 (рис. 3) видно, что введение фенильного ядра уменьшает взаимное влияние карбонового ядра и сложноэфирной группы, что выражается в ослаблении проявления закономерностей, отмеченных для карбонсодержащих моделей и полиарилата II. Во-первых, при температуре выше 450° термическая устойчивость соединения М-6 ниже, чем у М-4 и М-5 (при 550° соединение М-6 разлагается с выделением 1,5 молей окислов углерода, М-4 – 0,56 молей, М-5 – 0,70 молей); во-вторых, в условиях гидролитической термодеструкции соединения М-4 и М-5 начинают разлагаться с выделением CO_2 раньше, чем М-6 (рис. 3).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при низких температурах (350 – 450°) *m*-карбоновое ядро, находящееся по-соседству со сложноэфирной связью, не только не стабилизирует последнюю, но и в некоторой степени ускоряет процесс ее термо- и гидролитической деструкции.

При 450° уже в первые 5–10 мин. реакции образуется термостойкая структура. Начиная с 450° наблюдается «запределивание» количества образующихся при деструкции окислов углерода (рис. 1); следовательно,

такая структура образуется во всем исследованном интервале температур 450–800°. При прогревании образца, предварительно подвергнутого деструкции при 450°, до 800° выделяется небольшое количество метана (0,23 моль/моль) и водорода (около 3,5 моль/моль); окислы углерода не образуются. Потери массы (2,27%) соответствуют потерям массы за счет выделения водорода и метана (2,06%) и свидетельствуют о том, что не происходит распада образца с образованием каких-либо других низкомолекулярных продуктов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Гудков, Л. И. Лауфер, Высокомолек. соед., 1, 1696, 1959.
3. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., A12, 1866, 1970.
4. R. A. Wilsbock, M. E. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1642, 1964.
5. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. А. Квасов, Э. И. Федин, А. П. Снякин, Докл. АН СССР, 184, 854, 1969.
6. Р. С. Аюрова, Диссертация, 1972.