

УДК 541.64:536.4

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ *m*-КАРБОРАНОВОЙ ГРУППЫ
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИАРИЛАТОВ**

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

Сравнительное исследование термостойкости полиарилатов с различным содержанием *m*-карборанового ядра в макромолекулярной цепи показало, что в зависимости от концентрации *m*-карборановой группы происходит изменение как температуры начала разложения полимера, так и количества и состава газообразных продуктов деструкции. Показано, что различие в концентрации *m*-карборановой группы в полимерной цепи влияет на механизм термодеструкции изучаемых полизифиров.

Ранее было показано [1, 2], что термическая деструкция карборансодержащих полиарилатов отличается от поведения при нагревании обычных полизифиров. С целью дальнейшего изучения влияния строения полимера на его термостойкость мы исследовали полиарилаты с различным содержанием *m*-карборановой группы в цепи, а также полимер Ф-2, не содержащий карборановых фрагментов (табл. 1).

Было установлено, что основными газообразными продуктами деструкции *m*-карборансодержащих полиарилатов, независимо от их строения, являются водород, окись и двуокись углерода, метан, количество и соотношение которых определяются содержанием *m*-карборановой группы.

Образцы полиарилатов для исследований получены низкотемпературной поликонденсацией на основе фенолфталеина, хлорангидрида терефталевой кислоты и хлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты [2]. После высушивания в вакууме при температуре 90–100° в течение суток содержание влаги в полимерах не превышало 0,2% (по Фишеру). Термогравиметрические исследования полизифиров проводили на термовесах В-60 фирмы «Setaram» в атмосфере аргона. Деструкцию полимеров в вакууме исследовали на установке, описанной ранее [5]. Газообразные продукты термодеструкции анализировали на хроматографе ЛХМ-8М на колонках с порапаком-*Q* и углем марки СИТ.

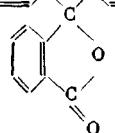
Температура начала разложения с образованием газообразных продуктов деструкции в вакууме (рис. 1) в исследованном ряду полимеров уменьшается с увеличением концентрации *m*-карборанового ядра. Так, разложение полимера I с выделением окислов углерода наблюдается при 320–325°, полимера II при 340–350°, полимера III при 370–375°, Ф-2 при 360–375°. Расщепление *m*-карборанового ядра с выделением водорода во всех исследуемых карборансодержащих полимерах начинается на 20–25° раньше, чем деструкция основной цепи с образованием CO и CO₂.

Необходимо отметить присутствие в продуктах термодеструкции исследуемых полимеров метана, который появляется при температуре 375–400° (рис. 1). Количество метана тем больше, чем большее концентрация *m*-карборанового фрагмента в макромолекулярной цепи. По-видимому,

Таблица 1
Строение и свойства исследуемых полиарилатов

| Шифр полимера | Элементарное звено * | [η], ε/дл | $M^{**} \cdot 10^{-3}$ |
|---------------|--|-----------|------------------------|
| I | $\left[-C(=O)-CB_{10}H_{10}C(=O)-C-O-R-O- \right]_n$ | 0,31 | 22 |
| II | $\left[(-C(=O)-CB_{10}H_{10}C(=O)-C-O-R-O-)_3 - (-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-R-O-)_3 \right]_n$ | 0,49 | 26 |
| III | $\left[(-C(=O)-CB_{10}H_{10}C(=O)-C-O-R-O-)_1 - (-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-R-O-) \right]_n$ | 0,56 | 40 |
| Φ-2 | $\left[-O-R-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)- \right]_n$ | 0,64 | 64 |

* $R = -C_6H_4-C(=O)-C_6H_4-$; ** M определен светорассеянием.



деструкция *m*-карборанового полимера, начинаясь с выделения H_2 , на глубоких стадиях разложения связана с разрушением *m*-карборанового скелета и сопровождается выделением CH_4 , что было показано при исследовании процессов деструкции изомерных карборанов в работе [6]. Действительно, исследование деструкции полимеров I, III и Φ-2 в проточной системе (рис. 2) показало, что выделение H_2 и CH_4 в случае *m*-карборансодержащих полиарилатов протекает в две стадии: при температуре 300–450° в результате различных превращений *m*-карборанового ядра, при 500–800° источником выделения водорода и метана является не только карборановое ядро, но и ароматические фрагменты полимерной цепи. При деструкции Φ-2 происходит образование H_2 и CH_4 только в области высоких температур 500–800° вследствие распада ароматической цепи. Таким образом, до 450° CH_4 и H_2 характеризуют распад *m*-карборанового ядра. Интересно проследить за выделением CO и CO_2 , образующихся при распаде сложноэфирной связи.

При температуре деструкции до 420° наибольшее количество окислов углерода выделяется при распаде полимера I, а наименьшее — полимера III (рис. 1). Как видно из табл. 2, вклад потерь веса за счет выделения $CO+CO_2$ в общие потери веса полимеров неодинаков: при температуре 350–450° полиарилат I разлагается преимущественно с образованием CO и CO_2 , а в продуктах деструкции полимера III и Φ-2 доля окислов углерода значительно меньше. Такой факт может свидетельствовать о том, что изменение концентрации *m*-карборановой группы в полимерной цепи приводит к изменению механизма термодеструкции полиарилатов. Можно предположить, что в полимере I под действием электроноакцепторной *m*-карборановой группы происходит более интенсивный распад сложноэфирной связи по гидролитическому механизму с образованием окислов углерода [2]. Наряду с этим, при термодеструкции полимера I происходит

спшивание цепей с образованием связей В—О—В (на ИК-спектрах образца полимера I, прогретого при 350°, появилась полоса 1400 cm^{-1}), что при более высоких температурах приводит к значительно меньшим общим потерям веса полимера I по сравнению с III (табл. 2). В последнем, очевидно, такие спшивки могут образовываться, но с меньшей вероятностью, поэтому распад сложноэфирной связи приводит к разрыву полимерной

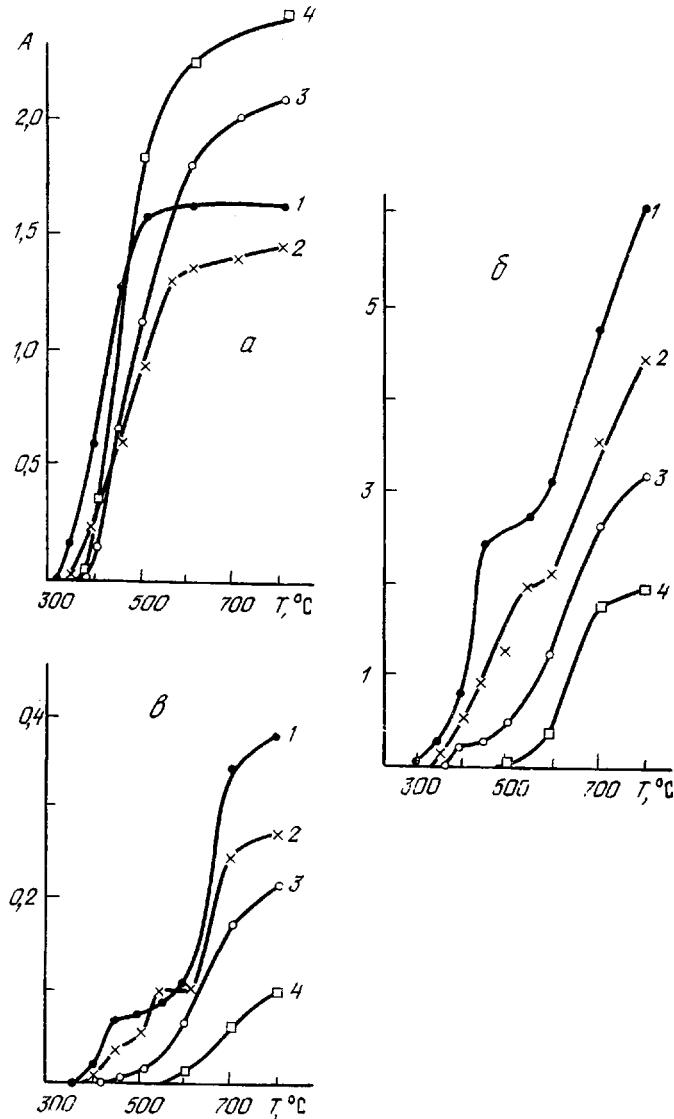


Рис. 1. Зависимость количества газообразных продуктов термодеструкции A (моль/осново-моль): $\text{CO}+\text{CO}_2$ (а), H_2 (б), CH_4 (в) от температуры в вакууме в течение 1 часа для полимеров I (1), II (2), III (3), Φ -2 (4)

цепи и дальнейшей возгонке образовавшихся осколков из горячей реакционной зоны. Однако бор в возогнавшихся продуктах термодеструкции полимера III методом элементного микроанализа не обнаружен. Следовательно, термодеструкция полимера III происходит с разрывом и возгонкой участков полимерных цепей, заключенных между карборановыми группами. Бор, очевидно, участвует в связывании углерода, кислорода и водорода с образованием высоких коксовых остатков. В случае же Φ -2 при 600—700°

наблюдается полное «выгорание» полимера.

Концентрация *m*-карборановой группы в цепи полиарилата влияет не только на количество выделяющихся окислов углерода, но и на их соотношение: чем больше концентрация карборанового фрагмента, тем больше относительное количество CO в продуктах деструкции (табл. 3).

Как известно (2), при температуре выше 400° лактонный цикл неустойчив и разлагается в основном с образованием CO₂. Исходя из этого, при разложении исследуемых полиарилатов должно было бы в пределе выделяться около одного моля CO₂ на звено полимера.

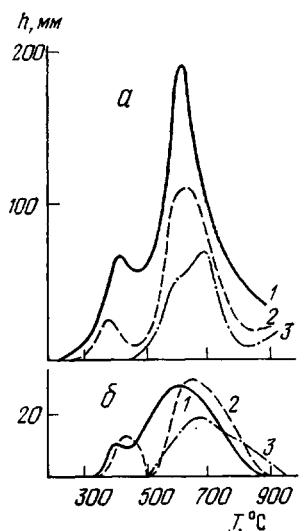


Рис. 2. Дифференциальные кривые выделения H₂ (a) и CH₄ (b) при деструкции в атмосфере аргона полимеров I (1), III (2), Ф-2 (3)

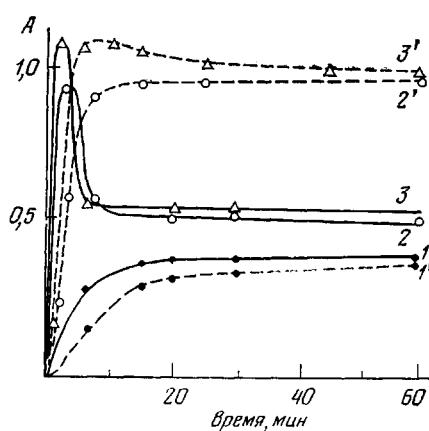


Рис. 3. Кинетические кривые выделения газообразных продуктов деструкции A (моль/осново-моль) CO₂ (1-3) и CO (1'-3') при температурах 400 (1, 1'), 450 (2, 2') и 500° (3, 3')

При термодеструкции полимера I количество CO₂ достигает 0,5 моль/осново-моль при 450° и с дальнейшим подъемом температуры не увеличивается (рис. 1). Для объяснения этого явления нами были сняты кривые зависимости количества выделившихся при термодеструкции полимера I окислов углерода от времени (рис. 3), из которых видно, что в первые 2 мин. действительно выделяется до одного моля CO₂ на моль структурной

Таблица 2
Потери веса образцов полимеров при прогреве в вакууме в течение 1 часа

| Шифр полимера | T, °C | Общие потери веса, % | Потери веса за счет CO+CO ₂ в процентах к общим потерям веса | Шифр полимера | T, °C | Общие потери веса, % | Потери веса за счет CO+CO ₂ в процентах к общим потерям веса |
|---------------|-------|----------------------|---|---------------|-------|----------------------|---|
| I | 350 | 2,8 | 47 | III | 350 | 2,3 | Нет |
| | 400 | 6,1 | 70 | | 400 | 7,0 | 21 |
| | 450 | 18,4 | 56 | | 450 | 15,4 | 37 |
| | 700 | 19,5 | 76 | | 700 | 34,7 | 49 |
| II | 350 | 4,0 | 12 | Ф-2 | 350 | 4,8 | Нет |
| | 400 | 7,9 | 28 | | 400 | 6,7 | 12 |
| | 450 | 12,4 | 42 | | 450 | 32,6 | — |
| | 700 | 24,4 | 47 | | | | |

Таблица 3

Соотношение CO/CO₂ в продуктах деструкции *m*-карборансодержащих полиарилатов в зависимости от температуры деструкции

| T, °C | Полимеры | | | T, °C | Полимеры | | |
|-------|----------|------|------|-------|----------|------|------|
| | I | II | III | | I | II | III |
| 400 | 1,03 | 0,97 | 0,27 | 500 | 2,98 | 1,52 | 0,50 |
| 450 | 2,06 | 1,16 | 0,39 | 600 | 3,01 | 2,46 | 1,04 |

Таблица 4

Исследование восстановительной способности модельных систем

| Опыт, № | Содержимое ампулы до прогрева | Количество CO после прогрева (моль/осново-моль) |
|---------|--|---|
| 1 | Полимер I, вакуум | 0,89 |
| 2 | Полимер I, CO ₂ * | 1,49 |
| 3 | CO ₂ * + H ₂ ** | Нет |
| 4 | CO ₂ * + H ₂ ** + коксовый остаток | 0,07 |
| 5 | CO ₂ * + коксовый остаток | 0,12 |
| 6 | Коксовый остаток, вакуум | Следы |

* Давление CO₂ в ампуле 80 тор; ** H₂ — 120 тор.

единицы полимера, но за следующие 2–3 мин. количество CO₂ резко падает до 0,5 моль/осново-моль и при дальнейшем прогреве не изменяется. За те же 2–3 мин. количество CO увеличивается на 0,5 молей и также в дальнейшем не изменяется. Мы предприняли попытки смоделировать протекающую реакцию восстановления CO₂ в CO, для чего в условиях, аналогичных проведению деструкции полиарилатов, нагревали смесь водорода и углекислого газа в пустой ампуле и над коксовым остатком, полученным в результате прогрева полимера I при 500° в течение 1 часа (опыты 3, 4, табл. 4). В двух других ампулах (опыты 1, 2) проводилась деструкция полиарилата I в вакууме и в среде углекислого газа.

Из результатов, приведенных в табл. 4, видно, что коксовый остаток обладает некоторой восстановительной способностью, что отмечалось ранее [3, 4] для других полиарилатов. Молекулярный водород в восстановлении не участвует, что подтверждается отсутствием CO в опыте 3, а также опытом 5, где восстановление происходит без водорода на коксовом остатке. Количество CO в опыте 4 даже меньше, чем в опыте 5, что можно объяснить разбавлением углекислого газа водородом. Существенное возрастание количества CO во втором опыте по сравнению с первым дает возможность полагать, что в восстановлении CO₂ в CO принимает участие кроме коксового остатка атомарный водород, выделяющийся в процессе разложения *m*-карборанового ядра. Следует отметить, что при температуре 450° и выше реакция терморазложения *m*-карборансодержащего полиарилата I имеет взрывной характер и сопровождается образованием больших концентраций газообразных продуктов, что, видимо, является условием протекания реакции восстановления CO₂ в CO.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Р. С. Аюрова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 213, 603, 1973.
2. И. В. Журавлева, Н. К. Виноградова, С.-С. А. Павлова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1381, 1977.

3. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 269.
 4. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, И. А. Грибова, П. Н. Грибкова, Ю. Л. Авегисян, Высокомолек. соед., Б19, 584, 1977.
 5. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, А. А. Кульков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А18, 330, 1976.
 6. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Т. Н. Балыкова, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Ж. общ. химии, 43, 2258, 1973.
-

THE EFFECT OF *m*-CARBORANIC GROUP CONTENT ON THE THERMAL STABILITY OF CARBORANE CONTAINING POLYARYLATES

*Vinogradova N. K., Pavlova S.-S. A., Zhuravleva I. V.,
Komarova L. G., Bekasova N. I., Korshak V. V.*

Summary

The comparative study of the thermal stability of polyarylates with different content of *m*-carboranic nucleus in the macromolecular chain has shown that depending on the concentration of *m*-carboranic group the variation takes place in both the temperature of the beginning of polymer degradation and also the amount and composition of the degradation gaseous products. It has been shown that the difference in the *m*-carboranic group concentration in a polymer chain influences the mechanism of thermal degradation of the polyesters being studied.