ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXIII 1981 № 10

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Грибова И. А., Коршак В. В., Федорова Л. С., Комарова Л. И., Морозова Г. Е., Тур Д. Р., Колобова Н. Е., Генин Я. В.

Методом термического разложения тетрафенилсвинца в среде полифенолфталеинтерефталата, поли-9,9-*бис*-(оксифенил)флуорентерефталата, поли-(2,5)-4,4-дифениленфталид-1,3,4-оксадиазола получены растворимые и нерастворимые продукты с различным содержанием металла. На основании ИК-спектров показано, что в растворимых металлосодержащих полимерах свинец связан координационно, а в нерастворимых присутствуют полимерные соли металла.

Развитие современной техники требует создания полимеров с более высокими прочностными, антифрикционными, электропроводящими и другими свойствами. В этом плане представляют большой интерес металлосодержащие полимеры и полимеры, наполненные мелкодисперсными металлами.

Известно, что для получения высокодисперсных металлов применяют термический распад карбонилов [1], формиатов [2], оксалатов [3] и других солей металлов и металлоорганических соединений.

В настоящем сообщении приведены результаты синтеза и исследования свойств металлосодержащих полимеров, полученных путем термического разложения тетрафенилсвинца (Ph_4Pb) в среде кардовых полимеров. Кардовые полимеры обладают высокой тепло- и термостойкостью, высокой механической прочностью при повышенных температурах, а их лучшая по сравнению с некардовыми аналогами растворимость обеспечивает возможность более детально изучить свойства и строение образующихся металлосодержащих продуктов реакции.

Для синтеза использовали полифенолфталеинтерефталат (полиарилат Ф-2), поли-9,9-*бис*-(оксифенил)флуорентерефталат (полиарилат Д-9) и поли-(2,5)-4,4-дифениленфталид-1,3,4-оксадиазол (полиоксадиазол ПОД-1).

Синтез металлосодержащих полимеров осуществляли двумя вариантами: 1) термическое разложение Ph_4Pb проводили в массе полимера, 2) в присутствии растворителя дифенилоксида и дифенилметана. Исходные полимеры получали по ранее описанным методам [4–6]. Ph_4Pb, перекристаллизованный из хлороформа, имел т. пл. 223 – 224° (по лит. данным [7] 224°). Растворители очищали и сушили по общепринятым методикам, их константы соответствовали литературным.

Синтез металлосодержащих полимеров по первому способу в массе проводили в ампулах из молибденового стекла. Для равномерного распределения выделяющегося металла в полимере последний смачивали 5%-ным раствором Ph_4Pb в бензоле при перемешивании, затем бензол удаляли в вакууме.

Синтез по второму способу проводили в колбе с мешалкой в токе аргона.

В колбу загружали 5,04 г Ф-2, 4,96 г Ph_4Pb и 50 мл дифенилоксида. Смесь нагревали в течение 1 ч до 270° и выдерживали при перемешивании еще 5 ч. После окончания реакции к смеси добавляли 50 мл бензола, отфильтровывали осадок и переносили его в аппарат Сокслетта (в токе аргона). Из осадка экстрагированием бензолом удаляли непрореагировавший Ph_4Pb (0,45 г – 4,5%) и дифенил (1,8 г – 19,4%), затем экстрагировали диоксаном растворимый полимер (1,57 г – 16,1%); содержание в нем

Pb 7,7 мол.%; остаток – нерастворимый полимер (5,86 г – 57,3%) содержал 54,1 мол.% Pb.

Для характеристики продуктов реакции и изучения их строения определяли: выход растворимой и нерастворимой фракции полимера, содержание в них металла, характеристическую вязкость. ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе UR-10, термогравиметрический – на дериватографе фирмы «МОМ» на воздухе при скорости нагревания образца 6 град/мин, рентгенографический – на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 на Cu K_α-излучении, термомеханические свойства определяли на пластометре ПП-I при P=2,45 МПа.

Было выяснено влияние условий реакции, природы полимера, соотношения исходных компонентов на выход и свойства образовавшихся металлосодержащих полимеров.

В табл. 1 приведены данные по синтезу металлосодержащих полимеров при различном соотношении исходных компонентов путем термиче-

Таблица 1

Влияние содержания Pb в исходной смеси на состав и свойства металлосодержащих полимеров на основе полиарилата Ф-2 *

Содержание Ph_4Pb в исходной смеси, мол.%	Выход, %	Содержание Pb, мол.%	[η] в тетрахлорэтане, дл/г	Выход, %	Содержание Pb, мол.%
	растворимая фракция			нерастворимая фракция	
19,4	40,0	2,2	0,12	42,5	37,3
27,5	35,0	4,8	0,10	48,8	44,0
34,6	17,5	5,6	0,07	63,5	48,3

* Разложение Ph_4Pb в массе полиарилата Ф-2, температура реакции 270°, продолжительность реакции 5 ч, [η] исходного Ф-2 0,4 дл/г.

ского разложения Ph_4Pb в массе полиарилата Ф-2. Как видно, с увеличением содержания в исходной смеси Ph_4Pb с 19,4 до 34,6 мол.% по Pb понижается выход растворимой части полиарилата с 40,0 до 17,5%, а выход нерастворимого продукта увеличивается до 63,5%, одновременно возрастает в нем содержание металла от 37,3 до 48,3 мол.%. При этом содержание металла в нерастворимом полимере превышает его содержание в исходной смеси.

С увеличением содержания металла в реакционной смеси от 19,4 до 34,6 мол.% характеристическая вязкость растворимого металлополимера понижается с 0,12 до 0,07 дл/г, в то время как у исходного полимера она составляла 0,40 дл/г.

Исследование влияния температуры реакции на состав и свойства полученных металлосодержащих полимеров показало, что проведение реакции при 260° в течение 5 ч (содержание в исходной смеси Pb 34,6 мол.%) привело к образованию полностью растворимого полимера с содержанием Pb 4 мол.%. При увеличении продолжительности реакции до 10 ч при той же температуре образуется растворимый металлополимер с выходом 69,0% и содержанием металла в нем 1,4 мол.% и нерастворимый с выходом 16,4% и содержанием Pb 16,7 мол.%.

Повышение температуры реакции до 270° (10 ч) понижает выход растворимого продукта до 12,7%, увеличивает в нем содержание металла до 7,1 мол.% и повышает выход нерастворимого полимера с 16,4 до 71,3%; содержание в последнем Pb увеличивается с 16,7 до 43,8 мол.%.

При 280° за 10 ч образуется практически нерастворимый полимер с содержанием Pb 37,4 мол.%.

Как видно из приведенных данных, разложение Ph_4Pb в массе полиарилата при 270–280° приводит к получению металлополимера с преобладанием нерастворимого продукта, в то время как при нагревании ис-

ходного полиарилата Ф-2 при 275° полимер полностью сохраняет растворимость [8].

Так как процесс взаимодействия металла с полимером в значительной степени зависит от дисперсности и равномерности распределения металла в полимере, было проведено термическое разложение Ph_4Pb в массе полимера в присутствии растворителя. В зависимости от природы полимера это был раствор или суспензия, что давало возможность осуществлять перемешивание.

Таблица 2

Влияние содержания Pb в исходной смеси на состав и свойства металлосодержащих полимеров *

Полимер	Содержание Ph_4Pb в исходной смеси, мол.%	Выход, %	Содержание Pb, мол.%	[η] в тетрахлорэтане, дл/г	Выход, %	Содержание Pb, мол.%
		растворимая фракция полимера			нерастворимая фракция полимера	
Ф-2	19,4	45,0	7,7	0,20	39,0	26,0
	27,5	36,8	8,5	0,18	45,5	36,4
	34,6	24,5	9,4	0,10	52,0	54,3
Д-9	10,7	66,5	2,9	0,32	18,2	25,1
	20,6	61,3	4,3	0,24	25,5	40,2
	29,1	45,5	8,0	0,20	32,8	48,7
	35,9	40,5	8,6	0,15	47,5	57,3
ПОД-1	8,30	64,6	2,9	0,38	21,5	16,7
	16,0	60,5	4,4	0,20	28,5	25,7
	23,1	40,2	6,3	0,15	40,6	38,1
	30,1	33,5	9,1	0,10	47,5	45,6

* Разложение Ph_4Pb в присутствии ДФО, продолжительность реакции 5 ч, температура 270°, [η] исходного Ф-2 0,40, Д-9 0,65, ПОД-1 0,50 дл/г.

В качестве реакционной среды использовали дифенилоксид (ДФО) и дифенилметан (ДФМ). Вначале было выяснено влияние реакционной среды на Ph_4Pb и исходные полимеры в условиях синтеза металлосодержащих полимеров. Так, после прогревания полиарилата Ф-2 с исходной [η]=0,40 дл/г при 270° в течение 5 ч в ДФО значение [η] стало 0,45 дл/г, а в ДФМ — 0,43 дл/г. При разложении Ph_4Pb в среде ДФО и ДФМ на стенках ампулы образуется зеркальная поверхность.

Были синтезированы металлополимеры на основе полиарилата Ф-2 в ДФО при 270° и продолжительности реакции 5 ч. Как видно из табл. 2, с увеличением содержания в исходной смеси Pb от 19,4 до 34,6 мол.% содержание металла в растворимой фракции полимера изменяется от 7,7 до 9,4 мол.%, а в нерастворимом металлополимере повышается от 26,0 до 54,3 мол.%, т. е. сохраняется та же закономерность, которая наблюдалась при проведении реакции в массе. Выход растворимой фракции полимера хотя и понижается, но остается бо́льшим по сравнению с выходом металлополимера, полученным в массе.

Для выяснения влияния химической структуры кардовой группировки полиарилата на способность к образованию металлополимеров был использован для синтеза полиарилат с флуореновой группой (Д-9). Реакцию проводили в среде дифенилоксида. Полученные результаты представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, выход растворимого продукта в случае полиарилата Д-9 значительно выше, чем у полиарилата Ф-2.

Характеристические вязкости обоих полимеров с увеличением в исходной смеси содержания металла до 35 мол.% понижаются у Ф-2 до 0,10, а у Д-9 до 0,15 дл/г.

Молекулярная масса M_w металлосодержащего полимера на основе полиарилата Д-9 с $[\eta]=0{,}20$ дл/г, определенная методом светорассеяния, равна 62 000, а молекулярная масса исходного полиарилата с $[\eta]=0{,}65$ дл/г — 70 000.

Сопоставление характеристической вязкости, молекулярной массы полимеров и выхода растворимого и нерастворимого металлосодержащих полиарилатов Ф-2 и Д-9 показывает, что при термическом разложении

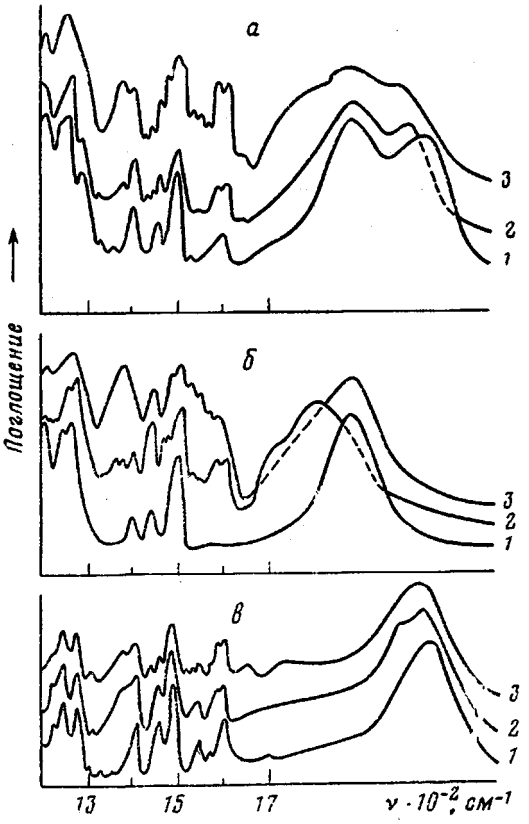

Рис. 1. ИК-спектры поглощения. Здесь и на рис. 2, 3: *а* — Ф-2, *б* — Д-9, *в* — ПОД-1; *1* — исходные полимеры; *2* — растворимые, *3* — нерастворимые металлосодержащие полимеры

Ph_4Pb в полимере образуются сильно разветвленные структуры, а деструктивно-структурирующие процессы в полиарилате Ф-2 протекают более активно. Такое различие в реакционной способности полиарилатов, по-видимому, связано с химической природой кардовой группировки, а именно с наличием фталидного цикла в полиарилате Ф-2.

Поэтому представляло интерес выяснить, как будет влиять строение исходного полимера, содержащего фталидный цикл и не имеющего сложноэфирной связи, на ход синтеза и на свойства металлосодержащих полимеров.

С этой целью были синтезированы металлосодержащие полимеры на основе полиоксадиазола ПОД-1. Результаты опытов представлены в табл. 2. Видно, что выход растворимого полимера с увеличением в исходной смеси Ph_4Pb (Pb от 8,3 до 30,1 мол.%) уменьшается с 64,6 до 33,5%, при этом содержание металла в нем увеличивается с 2,9 до 9,1 мол.% и понижается характеристическая вязкость. При этом по способности к образо-

ванию нерастворимых продуктов ПОД-1 занимает промежуточное положение между полиарилатами Ф-2 и Д-9.

Исследование строения полученных продуктов было проведено методом ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 1, *а*, спектр исходного полиарилата Ф-2 отличается от спектра металлосодержащих полимеров на его основе. В спектре растворимого металлополимера изменяются полосы поглощения, обусловленные колебаниями фталидного цикла. Полоса валентных колебаний группы С=О фталидного цикла уменьшается по интенсивности и сдвигается в длинноволновую область от 1775 к 1765 см$^{-1}$. Полосы, соот-

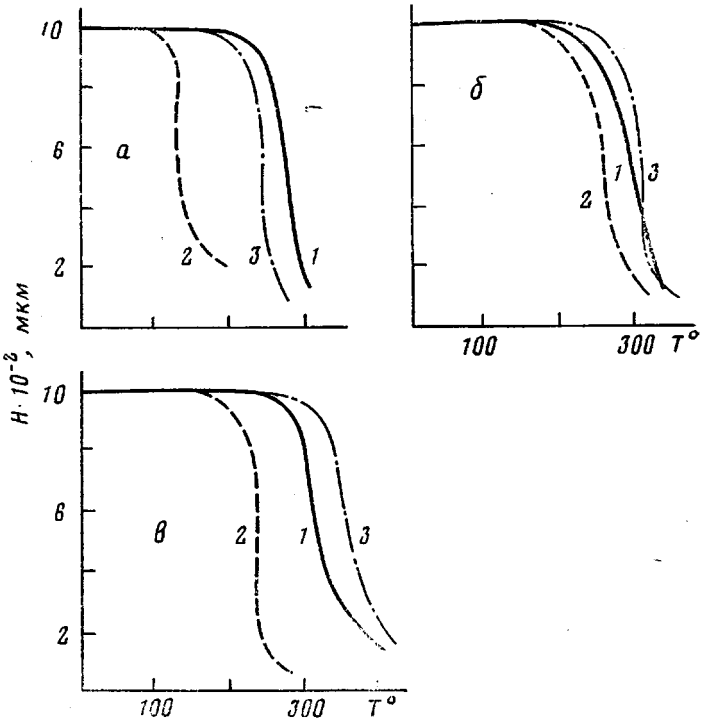

Рис. 2. Термомеханические кривые (*H* — высота образца)

ветствующие колебаниям сложноэфирной связи главной цепи, меняются мало. Так, полоса валентных колебаний сложноэфирной связи 1738 см$^{-1}$ практически не меняется, а появляется лишь слабое плечо в области 1720 см$^{-1}$, обусловленное, очевидно, координацией по группе С=О сложноэфирной связи. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы в области 1300—1600 см$^{-1}$, что соответствует образованию карбоксилатов.

В ИК-спектре нерастворимого металлосодержащего полимера на основе полиарилата Ф-2 наблюдается более значительное по сравнению с растворимым продуктом изменение полос валентных колебаний С=О как фталидной, так и сложноэфирной групп. Одновременно появляется довольно значительное поглощение в области 1300—1600 см$^{-1}$, свидетельствующее об образовании карбоксилатов.

Анализ ИК-спектров продуктов взаимодействия тетрафенилсвинца с полиарилатом Д-9 показал (рис. 1, *б*), что спектр исходного полимера сильно отличается от спектров его металлопроизводных. Так, в ИК-спектре растворимого полимера сильнее всего меняются полосы поглощения, обусловленные колебаниями сложноэфирной связи. В области валентных колебаний С=О сложноэфирной группы появляется полоса со сложным контуром и наибольшей интенсивностью у 1722 см$^{-1}$, также наблюдаются два плеча: 1738 см$^{-1}$ (полоса оставшегося исходного полимера) и 1700 см$^{-1}$.

Полоса 1722 см$^{-1}$ обусловлена, по-видимому, образованием координационной связи между С=О сложноэфирной группы с металлом, а максимум 1700 см$^{-1}$ — валентными колебаниями связи С=О либо в карбоксильной, либо в сложноэфирной группах, координированной с металлом каким-либо другим способом. Кроме координации группы С=О с металлом образуются карбоксилаты, о чем можно судить по появлению ряда полос в области 1300 — 1600 см$^{-1}$.

В ИК-спектре нерастворимого полимера на основе Д-9 присутствуют в основном полосы поглощения, обусловленные образованием солей (1300—1600 см$^{-1}$).

ИК-спектры растворимых и нерастворимых металлосодержащих полиарилатов дают основание полагать, что в растворимой фракции в ос-

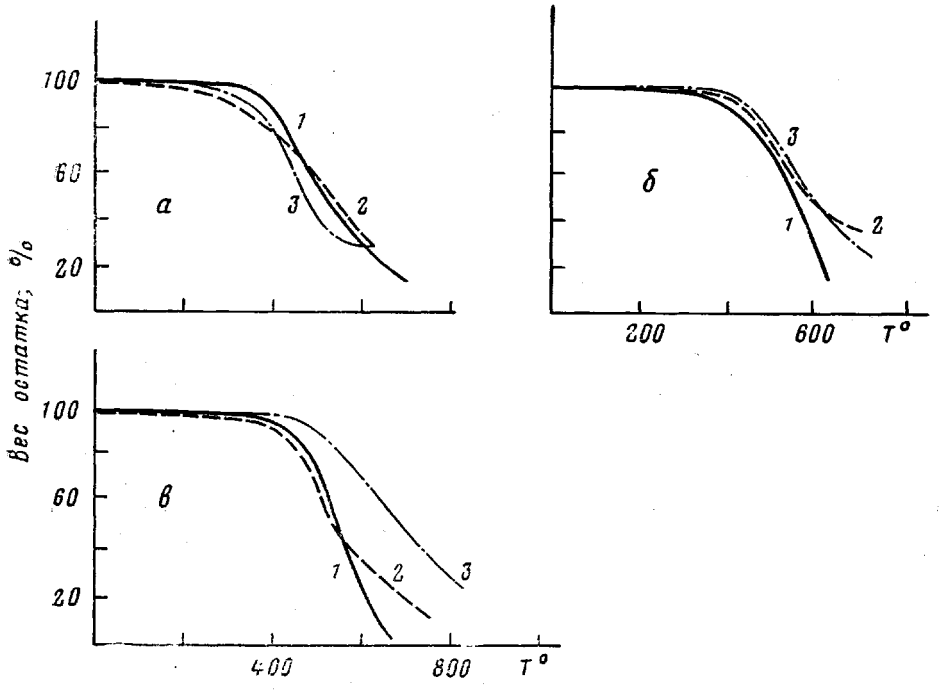

Рис. 3. Кривые динамического ТГА

новном образуются координационно-связанные по группе С=О металлополимеры, а в нерастворимой фракции присутствуют полимерные соли металлов.

Спектры металлосодержащих полиоксадиазолов (рис. 1, *в*) меняются не так сильно (по сравнению со спектром исходного полимера), как это наблюдается у полиарилатов Ф-2 и Д-9. В спектре ПОД-1 уменьшается интенсивность полосы поглощения 1775 см$^{-1}$ (колебания С=О фталидного цикла) и появляется полоса 1765 см$^{-1}$ в виде слабого плеча, обусловленная образованием координации во фталидном цикле.

Наблюдается также небольшое поглощение в области 1300 — 1600 см$^{-1}$, вызванное образованием полимерной соли металла.

Сопоставление ИК-спектров металлосодержащих полимеров, полученных при термическом разложении Ph_4Pb в присутствии полиарилатов Ф-2, Д-9 и полиоксадиазола ПОД-1, показало, что происходит взаимодействие металла как со сложноэфирной связью основной цепи, так и со фталидным циклом, что способствует образованию нерастворимых продуктов реакции в полимерах Ф-2 в большем количестве, чем это наблюдается у полиарилата Д-9 и полиоксадиазола ПОД-1.

Рентгенографический анализ полимеров показал, что в металлосодержащих растворимых и нерастворимых полимерах на основе Ф-2, Д-9, ПОД-1 отсутствует металлический Pb и нет каких-либо других кристаллических продуктов. Дифрактограмма этих продуктов является типичной для аморфных полимеров.

Поскольку температура начала деформации и термическая устойчивость полимеров играют большую роль при определении возможных областей их применения, нами были сопоставлены термомеханические свойства продуктов реакции.

Из рис. 2 видно, что температура начала деформации нерастворимого металлосодержащего Ф-2 ниже температуры начала деформации исходного полиарилата на 20—30°, в то время как температура начала деформации нерастворимых металлополимеров ПОД-1 и Д-9 повышается на 30—40°. Термомеханические кривые растворимых продуктов реакции по сравнению с термомеханическими кривыми исходных полимеров смещены в сторону более низких температур у Ф-2 на 80—90°, у Д-9 на 40—50° и у ПОД-1 на 60°.

Кривые ТГА металлополимеров (рис. 3) показывают, что введение металла в полимер влияет на термостойкость, причем существенную роль играет химическая структура полимера. Наименьшей термостабильностью обладают металлополимеры на основе полиарилата Ф-2. Заметное уменьшение массы наступает уже при температуре 380°, в то время как температура начала уменьшения массы исходного полимера 395—400°. Введение металла в полимеры Д-9 и ПОД-1 приводит к некоторому повышению температуры начала уменьшения массы металлополимера. Так, металлополимер на основе полиарилата Д-9 начинает разлагаться при 430°, а полиоксадиазол ПОД-1 — при 490°. Следует заметить, что термостойкость растворимых металлосодержащих фракций всех исследованных полимеров заметно не отличается от термостойкости нерастворимых продуктов.

Таким образом, при термическом разложении Ph_4Pb в присутствии полиарилатов и полиоксадиазола образуются растворимые и нерастворимые металлосодержащие продукты, причем их состав и свойства зависят от природы исходного полимера и условий синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гайдым И. Л., Баев А. К., Демьянчук В. В.* Изучение кинетики распада карбонилов железа.— В кн.: 5-й Международный конгресс по металлоорганической химии. М.: 1971, т. 2, стр. 529.
2. *Фрейдлин Л. Х., Буланова Т. Ф.* Термическое разложение муравьинокислого свинца и муравьиной кислоты на металлическом свинце.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1937, № 3, 555.
3. *Жаброва Г. М., Каденаци Б. М., Шкарин А. В.* Изучение кинетики топохимических процессов в неизотермическом режиме дериватографическим методом.— Ж. физ. химии, 1971, т. 45, № 7, с. 1702.
4. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н.* О гетероцепных полиэфирах. XXXIV. Полиэфиры ароматических диоксисоединений с конденсированными ядрами.— Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 3, с. 339.
5. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А.* Свойства полиарилатов на основе 9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена.— Пласт. массы, 1967, № 5, с. 21.
6. *Виноградова С. В., Коршак В. В., Тур Д. Р.* О некоторых закономерностях образования поли-[2,5-(4′,4″-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазола] в полифосфорной кислоте.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 915.
7. *Austin P. R.* Studies of Organic Lead Compounds. IV. The Use of Lithium Derivatives in the Synthesis of Lead Aryls. The Preparation of Amino Compounds.— J. Amer. Chem. Soc., 1932, V. 54, № 9, p. 3726.
8. *Журавлева И. В., Родэ В. В., Рафиков С. Р.* Образование пространственных сеток в процессе термического и термоокислительного старения полиарилатов.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1981.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
25.VII.1980

SYNTHESIS AND STUDY OF METAL-CONTAINING DERIVATIVES OF CARD POLYMERS

Gribova I. A., Korshak V. V., Fedorova L. S., Komarova L. I., Morozova G. Ye., Tur D. R., Kolobova N. Ye., Genin Ya. V.

Summary

By means of thermal degradation of tetraphenyl lead in polyphenolphthaleine terephthalate, poly-9,9-*bis*-(oxyphenyl)fluorene terephthalate and poly-(2.5)-4,4-diphenylene phthalide-1,3,4-oxadiazole the soluble and insoluble products with various content of metal have been obtained. It is shown from IR-spectra that in soluble products lead is incorporated into chelate compounds, while insoluble products contain the polymer salts of the metal.