

УДК 541.64:536.4

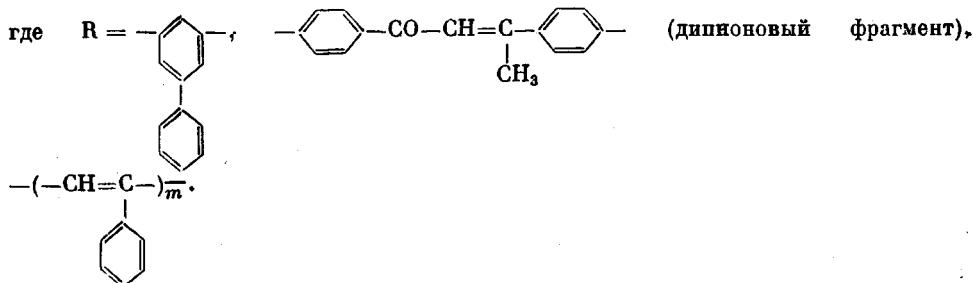
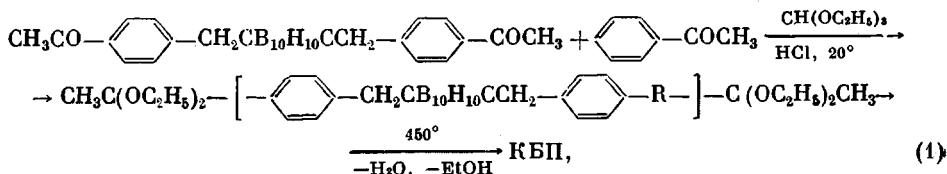
**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАЦЕТИЛДИБЕНЗИЛКАРБОРАНОВ**

**Журавлева И. В., Виноградова Н. К., Гелашвили Ц. Л.,  
Тепляков М. М., Павлова С.-С. А., Коршак В. В.**

Исследованы процессы термической и термоокислительной деструкции карборансодержащих полимеров, полученных полициклоцендеснацией на основе 4,4'-диацетилдифенилкарборана и последующим отверждением синтезированных на первой стадии форполимеров. Показано, что присутствие карборановых фрагментов в полимерах с трехмерной структурой повышает устойчивость таких полимерных систем к действию высоких температур и кислорода.

Одними из наиболее интересных термостойких полимеров являются карборансодержащие полимеры [2]. Двухстадийный метод получения полифениленов полициклоцендеснацией ацетилароматических соединений или их кеталей послужил основой синтеза полимеров с использованием в качестве исходного мономера 4,4'-диацетилдифенил-*o*- или *m*-карборана [3, 4].

Было замечено, что вследствие специфики карборанового ядра при кротоновой поликонденсации образуется меньшая доля 1,3,5-замещенных бензольных колец и большая доля других поливиниленных фрагментов по сравнению с полициклоцендеснацией ацетилароматических соединений. Таким образом, карборансодержащие полимеры указанного типа являются типично разнозвездными полимерами, которые условно можно называть полифениленами. В результате кротоновой конденсации диацетилдифенил-*o*- или *m*-карборанов и ацетофенона на первой стадии в растворе образуются форполимеры (КБФ) с относительно невысокой ММ, способные при термообработке превращать в конечные трехмерные полимеры (КБП).



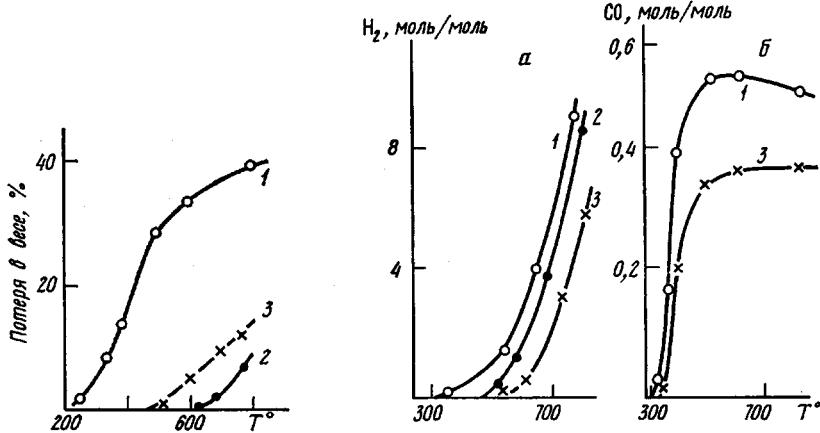


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Потеря веса образцов карборансодержащего форполимера КБФ (1), отверженного полимера КБП (2) и отверженного полифенилена, не содержащего карборановых ядер (3) при термодеструкции в вакууме в зависимости от температуры в течение 1 ч

Рис. 2. Выделение газообразных продуктов деструкций  $\text{H}_2$  (а) и  $\text{CO}$  (б) карборансодержащих полимеров КБФ (1), КБП (2), полифенилена (3) в зависимости от температуры в вакууме в течение 1 ч

Цель настоящей работы — изучение влияния карборанового фрагмента на термическую устойчивость поликонденсационных полимеров на основе ацетилароматических соединений. Были исследованы растворимый разветвленный форполимер с концевыми ацетильными и кетальными группами КБФ и конечный спищый полимер КБП, полученный путем термообработки КБФ. Для сравнения изучен полученный в аналогичных условиях на основе *n*-диацетилбензола и ацетофенона полифенилен, не содержащий в полимерной цепи карборановых ядер [1].

КБФ получали согласно приведенной схеме (1) в бензole при 15–20° в присутствии этил-*o*-формиата и сухого HCl. Термообработкой КБФ при 450° в инертной атмосфере в течение 4 ч получали КБП.

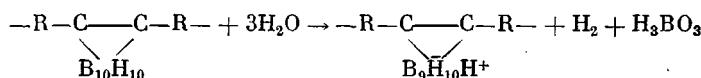
Деструкцию исследуемых полимеров в вакууме и в среде кислорода (давление кислорода 400 тор из расчета 2 моля кислорода на 1 моль структурных единиц полимера) проводили на статической установке, общая схема которой существенно не отличается от аналогичных приборов, описанных в литературе [5]. Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе марки ЛХМ-8М на колонках с углем марки СКТ и порапаком-*Q*. Динамический и изотермический ТГА проводили на дериватографе фирмы «МОМ» при скорости подъема температуры 4,5 град/мин.

Как видно из рис. 1, разложение КБП в вакууме начинается при температуре выше 650°, КБФ — при ~250°, а полифенилен — при 500°. Существенное различие наблюдается в количественной зависимости потерь веса исследуемых полимеров от температуры: так, при 800° КБП теряет 7%, полифенилен ~12%, а КБФ ~40% от исходного веса. Учитывая относительно невысокую ММ форполимера КБФ, мы предположили, что значительные потери веса форполимеров обусловлены возгонкой наиболее низкомолекулярных фракций полимеров. Для проверки нашего предположения были проведены ИК-спектроскопические исследования полимеров КБФ, КБП, продуктов деструкции и «коксового» остатка после термообработки форполимера КБФ в вакууме при 500°. В ИК-спектрах карборансодержащего форполимера КБФ и продуктов, возгоняющихся в холодную зону в процессе его деструкции, наблюдаются полосы поглощения 1680  $\text{cm}^{-1}$  (концевые карбонильные группы), 1220 и 1660  $\text{cm}^{-1}$  (дипионовый  $\beta$ -метилхалконовый фрагмент), 1060, 1070 и 1120  $\text{cm}^{-1}$  (кетальные группы). Эти данные свидетельствуют об идентичности строения карборансодержащего форполимера с продуктами, возгонявшимися в процессе его термодеструкции. В то же время на ИК-спектрах «коксово-го» остатка после прогревания форполимера КБФ, так же как и отверженного КБП, полосы поглощения в области 1680, 1220, 1660, 1060, 1070 и 1120  $\text{cm}^{-1}$  не наблюдаются. Следовательно, в этих полимерах отсутствует

вуют концевые ацетильные и кетальные группы и дипноевые фрагменты.

Исследование газообразных продуктов термодеструкции показало, что начиная с  $350^{\circ}$  разложение форполимера КБФ сопровождается выделением СО с «запределиванием» количества последнего при  $500^{\circ}$ . В продуктах деструкции отверженного полимера КБП и полифенилена окислы углерода не обнаружены (рис. 2). Такой характер процессов образования летучих продуктов деструкции позволяет предположить, что при термообработке КБФ помимо возгонки без разложения наиболее низкомолекулярных фракций происходит деструкция концевых и дефектных групп с выделением окислов углерода.

Полученное количество окислов углерода, не превышающее при деструкции КБФ 0,4 моль на 1 моль элементарного звена при таких высоких температурах, свидетельствует о том, что кроме терморазложения концевых групп происходит их поликонденсация с выделением воды и спирта по схеме (1). В свою очередь присутствие воды и спирта может способствовать протеканию реакций превращения карборанового ядра с выделением водорода [6]: при действии на карборан воды происходит распад карборанового ядра с образованием водорода и аниона дикарбаундекабората



Далее образующийся анион дикарбаундекабората может при температуре выше 100° претерпевать скелетную изомеризацию с выделением водорода [6].



Образование водорода при деструкции форполимера КБФ происходит уже при  $300^\circ$ , при деструкции отверженных полимеров КБП и ПФ — лишь при  $450$ — $500^\circ$  (рис. 2).

Выделяющаяся при поликонденсации концевых ацетильных и кетальных групп вода играет существенную роль в гетеролитических процессах превращения карборановых ядер: в полимере КБП появляются новые связи В—О, на наличие которых указывает полоса 1400 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах [7, 8], отсутствующая в спектрах фурполимера КБФ. Следовательно, в результате отверждения фурполимера КБФ мы получаем трехмерный полимер КБП, в котором отсутствуют концевые ацетильные и кетальные группы и дипноновые фрагменты и, кроме того, присутствуют дополнительные связи В—О.

Была изучена термоокислительная деструкция карборансодержащего полимера КБП и бескарборанового полифенилена с точки зрения выяснения влияния карборанового фрагмента на устойчивость полимерной системы.

Исследование полимеров методом ТГА на воздухе позволило сравнить поведение этих полимеров в широком интервале температур (рис. 3). Так, в области температур 350–375° наблюдаются потери веса полимера КБП 2–4% (рис. 3, б, кривая 1'), дальнейший подъем температуры приводит к увеличению веса образца КБП, что, вероятно, связано (как было показано на примере других классов карборансодержащих полимеров [9]) с окислением карборановых групп с образованием связей В–О. При 700° начинается разложение окисленного образца, однако потери веса при 900° составляют 5–7%. Полифенилен начинает окисляться с разложением, как и КБП, при температуре 375° (рис. 3, б, кривая 2'), при более высоких температурах процесс распада интенсифицируется, и к 700° образец практически полностью «выгорает». Кривые ДТА (рис. 3, а) подтверждают сделанное заключение: так, в случае КБП симбатно с привесом на кривых ТГА при 400° наблюдается экзотермический пик, что соответствует окислению карборанового фрагмента. При исследовании полифенилена, не содержащего карборанового ядра, экзо-

термический пик на кривых ДТА соответствует области наиболее интенсивного окисления образца в температурном интервале 460–600°.

На рис. 4 приведены данные по выделению окислов углерода ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ) для полимеров КБП и полифенилена при термоокислении. Разложение образца КБП в среде кислорода начинается с окисления карборановой группы, что сопровождается выделением водорода при 250–275°. При 375–400° среди газообразных продуктов термоокислительной деструкции КБП появляется метан как следствие более глубокого процесса окисления карборанового ядра. В то же время в продуктах деструкции полифенилена, не содержащего карборанового фрагмента в цепи, водород и метан появляются лишь при 500° в очень незначительных количествах. Термоокисление полифенилена, не содержащего карборанового ядра,

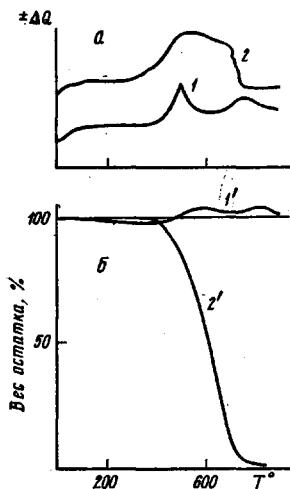


Рис. 3

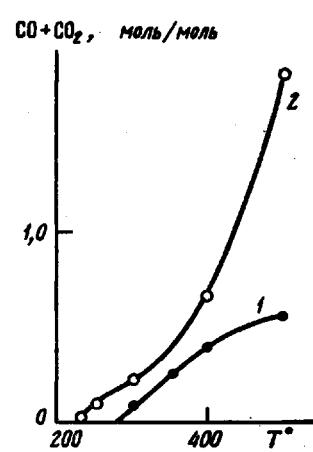


Рис. 4

Рис. 3. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) для полимеров КБП (1, 1') и полифенилена (2, 2') на воздухе (скорость подъема температуры 4,5 град/мин)

Рис. 4. Образование окислов углерода при термоокислении карборансодержащего полимера КБП (1) и полифенилена, не содержащего карборанового ядра (2), в зависимости от температуры в течение 1 ч

сопровождающееся выделением окислов углерода, обнаружено уже при 225–250°. Особенно интенсивно этот процесс идет при температуре выше 400°, а при 500° образуется около 2 моль окислов углерода на 1 моль полимерного звена (рис. 4). Суммарное количество окислов углерода, выделяющееся в условиях термоокисления КБП при 500°, равно лишь 0,5 моль/моль. Столь низкие температуры начала термоокислительной деструкции можно объяснить тем, что реакция начинается с окисления  $-\text{CH}_2$ -групп [10], что в свою очередь вызывает окисление ароматических участков цепи. В случае карборансодержащего полимера КБП термоокислительная деструкция с выделением окислов углерода начинается при 275°, что на 50° выше, чем у некарборанового полифенилена. Вероятно, это объясняется затрудненной диффузией кислорода в трехмерную структуру, дополнительно сшитую В–В- [11] или другими связями [11]. При дальнейшем повышении температуры окисление карборанового полифенилена характеризуется явной тенденцией к замедлению, что возможно в результате ингибирующего действия образующейся борной кислоты.

Таким образом, отверждение форполимеров приводит к тому, что при последующем испытании полученных трехмерных структур могут проявиться стабилизирующие свойства карборановых фрагментов.

Первый фактор такого стабилизирующего влияния — образование трехмерного каркаса с участием карборановых ядер. Действительно, данные ТГА и газовыделения при термоокислении, приведенные выше, свиде-

тельствуют о значительно большей устойчивости карборансодержащих полимеров по сравнению с некарборановыми. Выше отмечалась возможность образования В—В-связей в полимерах КБП уже на стадии отверждения. Наличие спицых структур с В—В-связями, по-видимому, не единственная причина высокой устойчивости карборансодержащих полимеров. Карборановое ядро, как было показано в работе [12], в условиях термоокисления может образовывать В-оксипроизводные, которые характеризуются невысокой электронной плотностью на атоме кислорода. Поэтому предполагают, что по аналогии с фенолами, которые используются в качестве ингибиторов радикально-цепных реакций окисления полимеров, В-оксикарбораны могут диссоциировать по связи О—Н и тем самым обрывать цепи окисления с образованием малоактивных радикалов  $\text{—BO}^\cdot$ , не способных к продолжению цепи.

Следовательно, введение карборанового ядра в структуры спицых полимеров, получающихся при поликонденсационных и полициклоондесационарных процессах, способствует образованию более термостойких конечных полимеров в результате дополнительных взаимодействий с участием карборанового ядра при высоких температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Тепляков М. М., Сергеев В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 6, с. 1360.
2. Коршак В. В., Замятин В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975.
3. Korshak V. V., Teplyakov M. M., Gelashvili Ts. L., Komarov S. M., Kalinin V. N., Zhaharkin L. I. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 3, p. 115.
4. Коршак В. В., Тепляков М. М., Гелашивили Ц. Л., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 262.
5. Дактионов В. М., Журавлева И. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2813.
6. Tebbel F., Jarrell P., Hawthorne M. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 19, p. 4222.
7. Miller F., Wilkins C. Analyt. Chem., 1952, v. 24, № 8, p. 1253.
8. Станко В. И., Храпов В. В., Бабушкина Т. А. Успехи химии, 1974, т. 43, № 8, с. 1359.
9. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Бекасова Н. И., Пригожина М. П., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2040.
10. Серенкова И. А., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 493.
11. Сидоренко В. И., Васюкова Н. И., Кузнецов А. И., Некрасов Ю. С., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 884.
12. Коломоец Г. А., Комарова Л. И., Блюменфельд А. Б., Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1386.

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

Поступила в редакцию  
3.III.1982

#### THERMODESTRUCTION OF POLYMERS DERIVED FROM 4,4'-DIACETYLDIBENZYLCARBORANES

Zhuravlyova I. V., Vinogradova N. K., Gelashvili C. L.,  
Teplyakov M. M., Pavlova S.-S. A., Korshak V. V.

#### Summary

Thermal and thermooxidative destruction of carborane-containing polymers obtained via polycyclocondensation based on 4,4'-diacetyldibenzylcarboranes and subsequent curing of produced prepolymers, were investigated. It is demonstrated that the presence of carborane fragments in polymers of a three-dimensional structure enhances the stability of such polymeric systems to high temperatures and oxygen.