

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ  
*n*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИОКСИАМИДОВ**

Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. И.,  
Сурикова М. А.

Циклодегидратация ароматических полиоксиамидов (ПОА), проводимая большей частью в интервале 200–350°, является второй стадией двухстадийного способа получения полибензоксазолов (ПБО) [1, 2], в том числе и карборансодержащих [3].

В настоящей работе, исследуя методом ИК-спектроскопии химические превращения, протекающие в *n*-карборансодержащих ПОА (пленках из

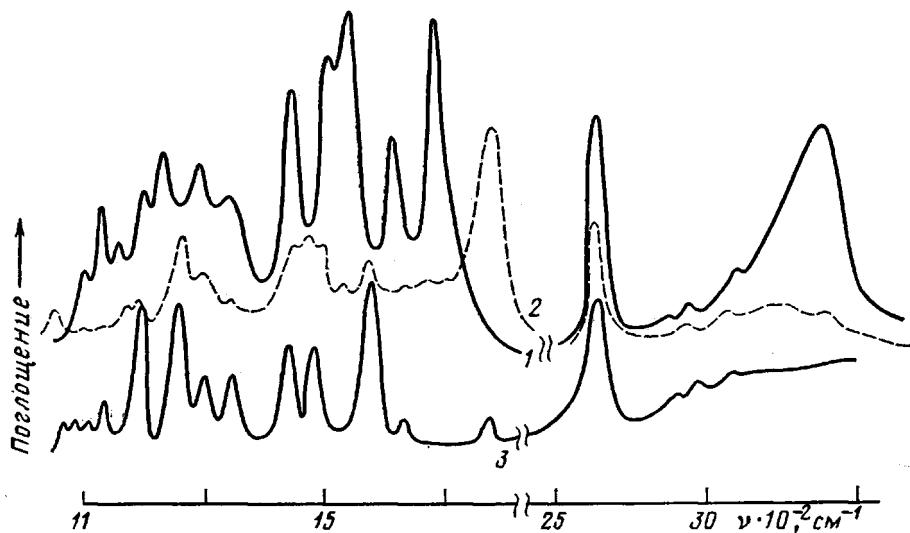


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – исходный поли-4,4'-диксиг-3,3'-(*n*-карбораниленамидо)дифенилметан; 2 – образец, приготовленный в виде тонкой пленки, политой на пластинку КВг из раствора в N-метилпирролидоне и прогретой по 2 ч при ступенчатом возрастании температуры в интервале 150–275° через 25°; 3 – поли-2,2'-(*n*-карборанилен)-5,5'-(дibenзоксазолил)дифенилметан, полученный прогреванием исходного порошка при 150–320°

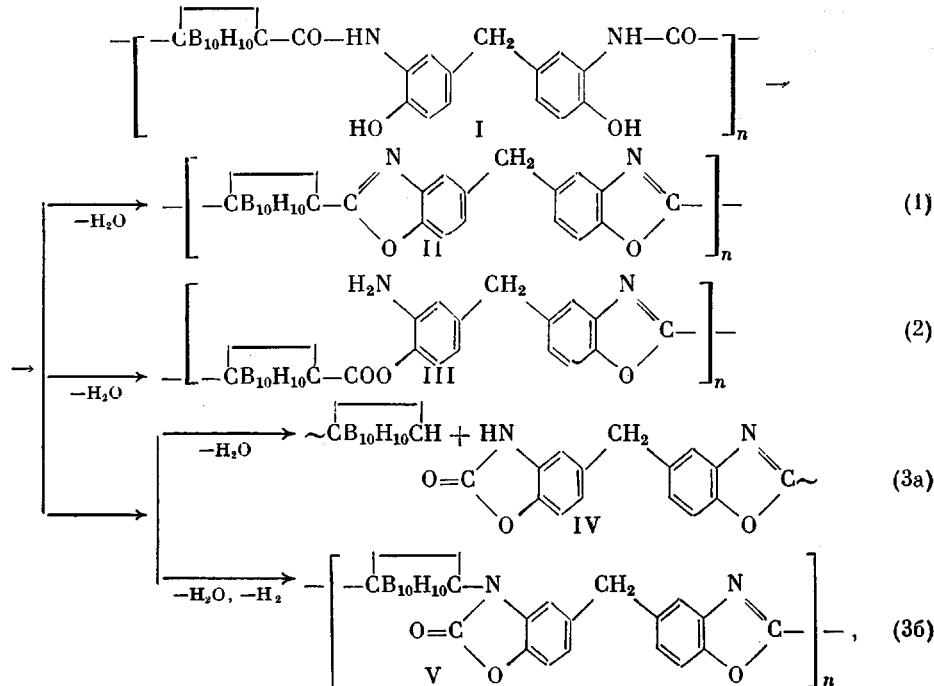
N-метилпирролидона), прогретых в условиях, описанных в работе [3], обнаружили, что имеет место образование не только бензоксазольных циклов, но и не наблюдавшееся ранее на полимерах превращение оксиамидной структуры в бензоксазолоновую.

На рис. 1 приведен ИК-спектр пленки *n*-карборансодержащего ПОА, прогретой при ступенчатом изменении температуры в интервале 150–275° (кривая 2) и для сравнения даны ИК-спектры исходного *n*-карборансодержащего ПОА, приготовленного в виде волокна (кривая 1) и конечного ПБО, получаемого прогреванием исходного ПОА в условиях, использованных в работе [3] (кривая 3).

Как видно, в ИК-спектре прогретой пленки исчезли все полосы поглощения исходной оксиамидной структуры 3400–3100 (NH и OH), 1680 (CO), 1540  $\text{cm}^{-1}$  (NH) и появились полосы поглощения, характеризующие валентные колебания оксазольного цикла бензоксазола 1580 (C=N), 1480 (C–N), 1250 (C–O–C), 975  $\text{cm}^{-1}$  [4], а также появились новые полосы поглощения – очень интенсивная полоса 1770  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) и менее интен-

сивная полоса  $1260 \text{ см}^{-1}$  ( $-O-C-$ ), указывающие на образование линейного или циклического структурного фрагмента  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$ .

Эти факты позволяют предположить, что циклодегидратация карборан-содержащего ПОА может происходить по следующим направлениям:



т. е. наряду с образованием ПБО II допустимо внутримолекулярное переацилирование с появлением структуры III и получение циклических структур IV и V, причем при синтезе структур II, III и IV выделяется только вода, тогда как образование структуры V происходит еще и с выделением водорода.

Сочетание очень интенсивной полосы  $1770 \text{ см}^{-1}$  с менее интенсивной полосой  $1260 \text{ см}^{-1}$  более характерно для циклических структур (IV, V). В пользу наличия последних свидетельствует и отсутствие в ИК-спектре свойственных группам  $\text{NH}_2$  полос поглощения в области  $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 2).

Имеющиеся в этой области слабые полосы поглощения можно отнести к колебаниям NH бензоксазолонового цикла (реакция (3а), структура IV).

Небольшую полосу  $3070 \text{ см}^{-1}$  можно связать с колебаниями СН карбонового ядра, что также указывает на протекание реакции (За).

Таким образом, полученные результаты показывают, что при цикло-кondенсации карбонатодержащих ПОА паряду с реакцией (1) протекает и реакция (3). Внутримолекулярное переацилирование (реакция 2) в данных условиях, вероятно, не происходит.

Сравнение ИК-спектров карборансодержащих ПОА (рис. 2), прогретых в одном и том же температурном режиме в виде волокна (кривая 1), или пленок (толщиной  $\sim 20$  мкм), полученных из растворов в N-метилпирролидоне поливом на стекло (кривая 2) или на пластиинки KBr (кривая 3) наглядно иллюстрирует влияние N-метилпирролидона и KBr на глубину протекания реакции (3). Так, если судить по соотношению интенсивностей полос 2600 и 1770 см<sup>-1</sup>, то в ИК-спектре полимерной пленки, полученной поливом раствора на стекло (рис. 2, кривая 2), реакция (3) происходила

дит глубже, чем в волокне (рис. 2, кривая 1), по-видимому, вследствие каталитического воздействия растворителя на процесс циклизации [5]. Еще в большей степени циклизация по типу (3) протекает в пленках, нанесенных на пластинки КВг (рис. 2, кривая 3). Тот же эффект на толстых пленках ( $\sim 100$  мкм) достигается длительностью прогревания и повышением температуры.

Следовательно, циклоконденсация *n*-карборансодержащих ПОА приводит к образованию разнозвездного полимера, содержащего паряду с бен-

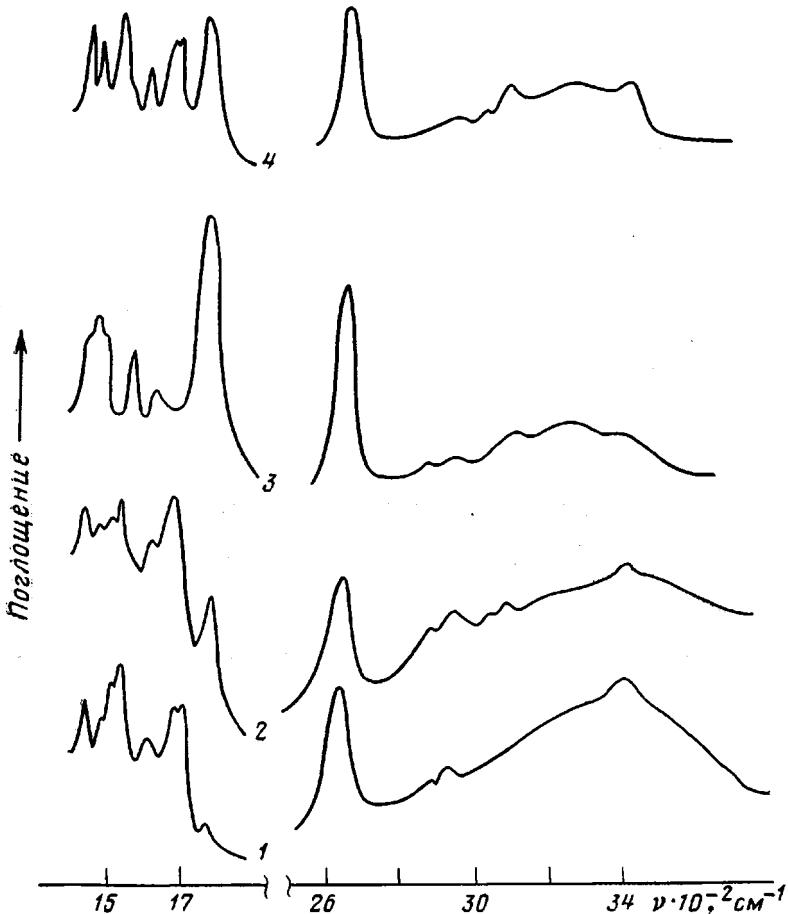
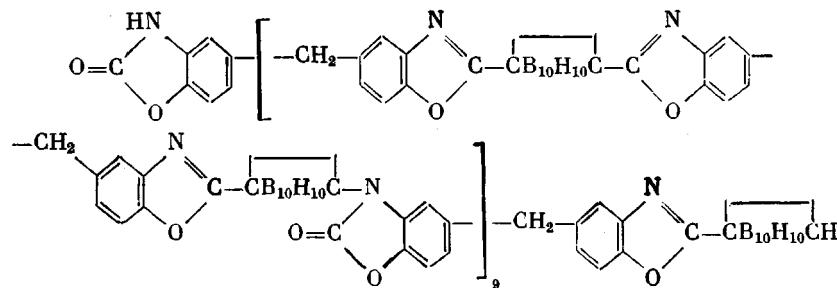


Рис. 2. ИК-спектры образцов поли-4,4'-диокси-3,3'-(*n*-карбораниленамидо)дифенилметана, прогретых при ступенчатом измерении температуры по следующему режиму: 120°, 4 ч; 150°, 4 ч; 175°, 2 ч; 200°, 2 ч; 225°, 2 ч; 250°, 2 ч и 275°, 6 ч. Образцы получали в виде волокна (1), тонкой пленки на стекле (2) и на пластинке КВг (3); 4 – ИК-спектр 1,12-бис-(*o*-оксифениленамида)*n*-карборандикарбоновой кислоты (VI), прогретой в тех же условиях

зоксазольными и бензоксазолоновыми звенья, причем количество последних зависит от того, в каких условиях проводится циклоконденсация.

Количественная оценка разнозвездности в одном из образцов образующегося полимера, проведенная по оптическим плотностям полос поглощения, характеризующим бензоксазольные ( $975 \text{ см}^{-1}$ ), бензоксазолоновые ( $1770 \text{ см}^{-1}$ ) циклы и карборановые группировки ( $2600 \text{ см}^{-1}$ ) дает их соотношение, равное 3 : 1 : 2, т. е. из четырех оксиамидных фрагментов (или на каждые два повторяющихся звена) образуются три бензоксазольных и один бензоксазолоновый цикл. ММ этого образца ( $\sim 7000$  или 18 повторяющихся звеньев), как и выделение водорода в ходе реакции, дают осно-

вание полагать, что бензоксазолоновая структура образуется не только на конце, но и в середине цепи макромолекулы, т. е. реакция идет не только по пути реакции (3а), но и (3б), приводя к структуре



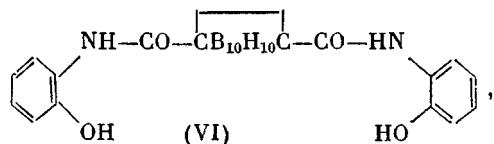
Выделение водорода при термических превращениях *n*-карборанодержащих ПОА в интервале 250–280° установлено хроматографически. Этот процесс свидетельствует об образовании бензоксазолонового цикла по реакции (3б), поскольку выделение водорода из *n*-карборановых фрагментов [3, 6] и ароматических ядер [6, 7] в указанном интервале температур маловероятно (водород выделяется выше 400° [3, 7, 6]).

Возникновение бензоксазолоновой структуры можно наблюдать и в ИК-спектре модельного 1,12-бис-(*o*-оксифениленамида) *n*-карборандикарбоновой кислоты после нагревания его в виде суспензии в N-метилпирролидоне на пластиинке KBr в указанных выше условиях (рис. 2, кривая 4).

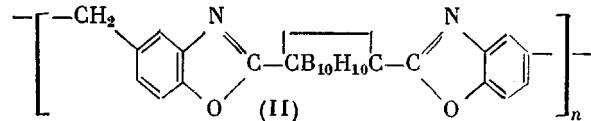
Карборанодержащие ПБО в работе [3] получали ступенчатым прогреванием ПОА (в виде волокон или порошка) в вакууме по 2 ч через 25° в интервале 150–320°.

Поли-4,4'-диокси-3,3'-(*n*-карбораниленамидо)-дифенилметан (I) синтезировали согласно работам [6, 7]. Пленки I получали поливом из его растворов в N-метилпирролидоне (5–10 вес.%) на пластиинке KBr или на стекло, сушили при 80–100° в вакууме, получая пленки толщиной ~20–100 мкм.

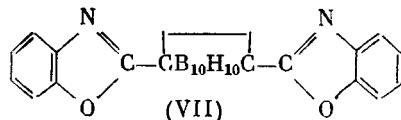
ММ прогретой пленки определяли методом седиментации в ультракентрифуге. Количественную оценку содержания бензоксазольных, бензоксазолоновых циклов и карборановых ядер в прогретом ПОА (пластиинке) проводили по полосам 2600 (карборановое ядро), 1770 (оксазолоновый цикл), 975 см<sup>-1</sup> (бензоксазольный цикл). Коэффициент поглощения  $K_{2600}$  рассчитывали для соединения



полученного согласно работе [6], в таблетках KBr и растворе ТГФ

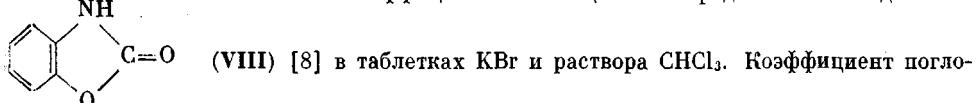


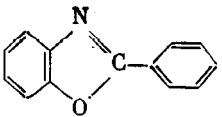
или



полученных согласно работе [3], в таблетках KBr.

Для полосы 1770 см<sup>-1</sup> коэффициент поглощения определен из соединения



щения  $K_{95}$  рассчитывали для  (IX), синтезированного по методике [9], в растворе ТГФ и таблетках КВг (II) и (VII) – в таблетках КВг. ИК-спектры снимали на приборе «Перкин – Эльмер» и UR-20. Водород определяли на хроматографе марки «Хром-3».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Korshak V. V., Terplyakov M. M. // J. Macromol. Sci. C. 1971. V. 5. № 2. P. 409.
2. Кардаш И. Е., Телешов Э. Н. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М. 1971. С. 70.
3. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Сурикова М. А., Толчинский Ю. И., Журавлева И. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2768.
4. Симонов А. П., Базов В. П., Браз Г. И., Вознесенская Н. Н., Якубович А. Я. // Химия гетероциклических соединений. Сб. 2. Кислородсодержащие гетероциклы. Рига, 1970. С. 292.
5. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 349.
6. Коршак В. В., Сурикова М. А., Толчинский Ю. И., Павлова С. А., Журавлева И. В., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 409.
7. Коршак В. В., Хомутов В. А., Дорошенко Ю. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 523.
8. Gaebe C., Rostovzeff S. // Ber. 1902. B. 35 (II). S. 2751.
9. Galatis L. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 1967.

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

Поступила в редакцию  
6.III.1987

УДК 541(64+14):542.943:539.199

## ВЛИЯНИЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПЭНП

Белоусова М. В., Маклаков А. И., Романов Б. С.

В ряде работ [1–3] показано существование окисленных поверхностных слоев в полимерах, облученных УФ-светом. Возникновение поверхностных эффектов обусловлено следующими причинами [4]: невысокой проникающей способностью УФ-света; диффузионным ограничением окислительных реакций в «толстых» полимерных пленках; концентрацией в поверхностных слоях активных кислородсодержащих хромофорных групп и ненасыщенных фрагментов, которые образуются в процессе переработки полимерного материала. Следствием указанных причин является локализация фотоокислительных деструктивных процессов вблизи поверхности полимера и изменение интенсивности молекулярных движений в этой области.

Цель настоящей работы – изучение особенностей изменения молекулярной подвижности в различных слоях ПЭ под действием УФ-облучения в присутствии воздуха. Мерой подвижности был выбран коэффициент самодиффузии макромолекул, измеряемый методом ЯМР.

Исследовали пластины промышленного ПЭНП 153-01К толщиной 1 мм, облученные с одной стороны УФ-светом лампы ПРК-7 на воздухе при 308 К с экспозицией до 12 сут. С поверхности пластин последовательно снимали слои толщиной ~30 мкм, и для каждого слоя при 433 К измеряли средний коэффициент самодиффузии макромолекул  $D_s$  [5] импульсным методом ЯМР на лабораторном спектрометре, работающем на частоте 60 МГц с использованием импульсного градиента магнитного