

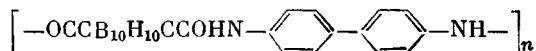
УДК 541.64:547.244:539.2

**СТРУКТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩЕГО
ПОЛИАМИДА С РАСТВОРИТЕЛЕМ**

Бабчиницер Т. М., Комарова Л. Г., Гладкова Е. А.,
Бекасова Н. И., Павлова С.-С. А., **[Коршак В. В.]**

Описаны условия студнеобразования в растворе поли(*n,n'*-дифенил-*m*-карбораниленамида) в ДМФА. Представлены данные оптической поляризационной микроскопии и рентгенографии, свидетельствующие о кристаллосольватной структуре студней.

m-Карборансодержащие ПА являются высокомолекулярными волокнообразующими и пленкообразующими полимерами. Они растворяются в ТГФ, ДМФА, N-метилпиролидоне, серной кислоте. К данному классу ПА относится поли(*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленамид), имеющий следующую структурную формулу:



Этот ПА обычно используется в твердом виде или в виде раствора. Однако использование растворов иногда осложняется процессом их застудневания. В связи с этим необходимо исследовать условия образования студней и их структуру.

Полимер получали поликонденсационным методом из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и бензидина в условиях, описанных в работе [1]. Очистку полимера осуществляли переосаждением из раствора в ТГФ в воду, промывкой метанолом в аппарате Сокслета в течение 15 ч с последующей сушкой при 70°/10 мм рт. ст. Характеристические вязкости измеряли в ТГФ в вискозиметре с висячим уровнем при 25°. Для исходного полимера $[\eta]=0,82\pm 0,01$ дL/g. По данным двух измерений, содержание бора составляло 27,93 и 28,08% (вычислено 28,43%).

Растворы полимера в перегнанном ДМФА с концентрацией 1–10 вес.% готовили при комнатной температуре, перемешивая с помощью магнитной мешалки. После полного растворения полимера раствор выдерживали в закрытой колбе до момента застудневания.

Исследование структуры студня проводили с помощью оптического поляризационного микроскопа с применением нагревательного столика БОЭТИУС (ГДР).

Рентгеновские исследования проводили на приборе ДРОН-3 с Си K_{α} -излучением. Образцы полимера готовили в виде таблеток, сформованных холодным прессованием. Пробы студней помещали в кювету прибора, повторяя съемки несколько раз в течение дня.

Растворы поли(*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленамида) в ДМФА проявляют способность к застудневанию: при 25° критическая концентрация застудневания составляет ~1,5 вес.%. Время застудневания зависит от концентрации раствора и уменьшается с ее увеличением от нескольких суток до нескольких минут. Студень представляет собой непрозрачное вещество белого цвета, плотность которого увеличивается с ростом концентрации исходного раствора; при концентрации выше 10% наблюдается воскоподобная консистенция. Студни растворяются в избытке ДМФА и ТГФ.

При наблюдении образцов студней различной концентрации, помещенных между двух стекол, в световом микроскопе в скрещенных поляроидах обнаруживается двулучепреломление в локальных областях, что свидетельствует о наличии анизотропных образований. Двулучепреломле-

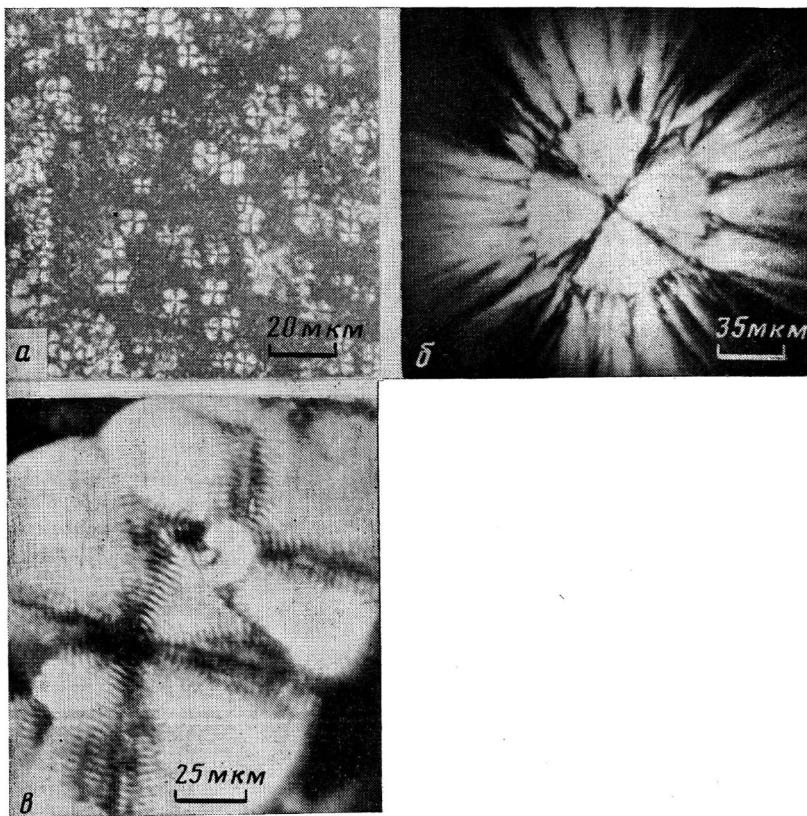


Рис. 1. Оптические микрофотографии структуры студней поли(*p,p*-дифлуорометил-*m*-карбораниленамида) в скрещенных поляроидах: *а* – проба студня, полученного из 10%-ного раствора в ДМФА; *б* – радиальный сферолит, выросший из раствора в смеси ДМФА и ТГФ; *в* – кольцевой сферолит, выросший в тех же условиях

ние нередко приобретает форму малтийских крестов, характерных для сферолитной структуры, как это представлено на рис. 1, *а*. Наиболее крупные сферолиты медленно растут из раствора в смеси ДМФА и ТГФ. Они имеют кольцевое или радиальное строение и достигают размеров порядка долей миллиметра, как, например, радиальный и кольцевой сферолиты, представленные на рис. 1, *б*, *в*.

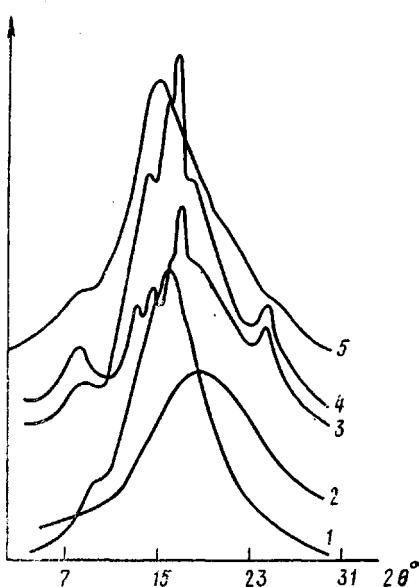
Нагревание образцов студня приводит к исчезновению двулучепреломления в локальных областях в интервале 35–45°. При охлаждении препаратов до комнатной температуры двулучепреломление вновь проявляется при застуднении.

Студень, высушенный в высоком вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) в течение 5 ч при комнатной температуре, превращается в порошок. Этот образец имеет $[\eta]=0,6$ дL/g и содержание бора 21,60 и 21,55 %. Обе характеристики занижены по сравнению с исходным полимером. При растворении этого образца в ТГФ и переосаждении в воду выделяется волокнистый полимер с $[\eta]=0,82\pm 0,01$ дL/g и содержанием бора 27,79 и 27,72 %, т. е. эти характеристики полимера восстанавливаются.

Результаты рентгенографических исследований можно проследить по анализу дифрактограмм различных образцов полимеров и студней, представленных на рис. 2.

На дифрактограмме исходного полимера (кривая 1) наблюдается один интенсивный широкий максимум с центром, соответствующим межплоскостному расстоянию $d=5,54$ Å. По характеру дифракционной картины можно предположить, что полимер имеет газокристаллическую структуру [2]. Дифрактограмма студня, полученного из 2%-ного раствора поли-

Рис. 2. Дифрактограммы образцов полимеров и студней: 1 – исходный полимер; 2 – студень из 2%-ного раствора в ДМФА; 3 – то же из 10%-ного раствора после выдержки на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч; 4 – то же после сушки в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. в течение 3 ч; 5 – то же после переосаждения из ТГФ в воду и сушки до постоянного веса



мера в ДМФА (кривая 2), имеет вид аморфного гало с центром в области $d=4,67$ Å. Эта дифрактограмма практически совпадает с дифракционной картиной от чистого ДМФА (на рисунке не приведена), т. е. несмотря на наличие в исследуемом образце полимера и визуально отмечаемого застудневания, выявляется только дифракционная картина растворителя (очевидно, ввиду сильного разбавления студня).

Студни более высокой концентрации (особенно четко это прослеживается при воскоподобной консистенции) дают дифрактограммы, отличающиеся как от дифрактограмм исходного полимера, так и 2%-ного студня. Это отличие выражается в том, что на фоне аморфного гало появляются максимумы кристаллического характера. По мере подсушивания студня при комнатной температуре интенсивность пиков возрастает, их число и положение слегка меняются, а аморфное гало сглаживается.

На дифрактограмме студня, полученного из 10%-ного раствора (кривая 3), наблюдаются максимумы, соответствующие следующим межплоскостным расстояниям: 10,05; 6,56; 5,91; 5,57 и 3,56 Å, кроме того, имеется аморфное гало с центром $d \approx 4,50$ Å. После высушивания в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. в течение 3 ч его дифрактограмма (кривая 4) имеет рефлексы, соответствующие следующим межплоскостным расстояниям: 10,05; 5,59; 5,38; 4,43 и 3,56 Å. При холодном прессовании этого образца с последующей сушкой в высоком вакууме 10^{-5} мм рт. ст. в течение 5 ч отдельные пики исчезают, остается один широкий интенсивный максимум с центром $d=5,21$ Å, т. е. положение пика отличается от такового у исходного полимера. При переосаждении этого образца из ТГФ в воду высущенный волокнистый полимер имеет дифрактограмму (кривая 5), идентичную таковой для исходного полимера как по характеру (один широкий и интенсивный максимум), так и положению центра ($d=5,54$ Å).

Описанные выше наблюдения были сопоставлены с литературными данными по изучению взаимодействия некоторых ПА с растворителями. Обобщение этих данных, представленное в работе [3], сводится к следующему.

Ряд ПА с различным химическим строением звена полимера обнаруживает способность взаимодействовать с растворителями с образованием кристаллических комплексов – кристаллосольватов, характерной морфологией которых является сферолитная структура, идентифицируемая с помощью светового микроскопа по двулучепреломлению в поляризованном свете. На рентгенограммах таких образований наблюдаются кристаллические пики, число и положение которых отличает эти соединения от исходных полимеров. Кристаллосольваты – устойчивые соединения

с температурой плавления, значительно более низкой, чем у исходных полимеров. Химизм процесса сольватообразования подробно не исследован; обычно он приписывается образованию сетки водородных связей в аprotонных растворителях или протонированию амидного или имидного азота полимера при сольватировании кислотой.

Сопоставление литературных данных с результатами, представленными в данной работе, позволяет сделать вывод о том, что впервые для карборансодержащих полимеров удалось зафиксировать кристаллосольватные образования в аprotонном растворителе. Сольваты полимера образуются в ДМФА и его смеси с ТГФ. Однако в условиях нашего эксперимента нельзя исключить и участие в этом процессе воды, поглощенной ДМФА из воздуха.

Полученные кристаллосольваты устойчивы на воздухе и в вакууме, характеризуются сферолитной морфологией и набором рефлексов на дифрактограмме, отличающим эти соединения от исходного полимера. Состав образований меняется в зависимости от условий получения и вторичной обработки студня. Многочасовая сушка в высоком вакууме не приводит к полному разрушению сольватов: полученный порошок имеет заниженное содержание бора в связи с включением в состав макромолекулы молекул растворителя (а возможно, и H_2O) и более низкую вязкость, что, по-видимому, происходит из-за образования ассоциатов в растворе. Тот факт, что после переосаждения этого порошка полностью восстанавливаются такие характеристики, как вязкость, содержание бора и вид дифрактограммы, говорит о том, что все наблюдаемые изменения связаны именно с процессом комплексообразования в растворе.

Что касается механизма этого процесса, то строение поли(*p,p'*-дифенилен-*m*-карбораниленамида) предполагает возможность возникновения водородных связей с растворителем, а электроотрицательность карбороанового ядра может стимулировать образование таких связей и повышать их прочность.

Результаты исследования, позволяющие отнести поли(*p,p'*-дифенилен-*m*-карбораниленамид) к числу полимеров, образующих кристаллосольваты, дают основание предполагать, что и другие карборансодержащие ПА могут обладать таким же свойством. Учет этого имеет важное значение при решении прикладных задач, связанных с применением растворов полимеров этого класса, поскольку обнаружено, что образование кристаллосольватной структуры и прочное удержание растворителя влияет на механические свойства изделий, в частности может резко снизить прочность и модуль волокон [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1866.
2. Китайгородский А. И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. № 4. С. 861.
3. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
4. Гинзбург Б. М., Михайлов И. В., Никитин В. И., Сидорович А. С., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2385.

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

Поступила в редакцию
8.VI.1988

STRUCTURAL INTERACTION OF THE CARBORANE-CONTAINING POLYAMIDE WITH A SOLVENT

Babchinitser T. M., Komarova L. G., Gladkova Ye. A.,
Bekasova N. I., Pavlova S. A., Korshak V. V.

Summary

Conditions of gelation in the solution of poly(*p,p'*-diphenylene-*m*-carboranylenamide) in DMFA are described. The optic polarization microscopy and X-ray analysis data pointing out the crystal-solvate structure of gels are presented.