

УДК 541.64:532.77

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАМИДА

© 1993 г. Е. А. Гладкова\*, С.-С. А. Павлова\*, Л. В. Дубровина\*, Л. Г. Комарова\*, Я. Стейскал\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28\*\*Институт макромолекулярной химии академии наук ЧСФР, Прага  
Поступила в редакцию 29.06.92 г.

Методом светорассеяния исследованы растворы поли(*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленамида) в ДМФА, DMAA и ТГФ. Установлено, что в амидных растворителях возможно одновременное протекание трех процессов: нарастания полизелектролитного эффекта, деструкции полимерных цепей и студнеобразования. В зависимости от условий (концентрация, температура, продолжительность хранения, наличие примесей в растворителе) превалирует либо разрушение карборанового фрагмента цепи с последующей деструкцией макромолекул, либо образование межмолекулярных связей, приводящее к структурированию раствора. Растворы в DMAA более стабильны, чем в ДМФА, в ТГФ не исключено наличие ассоциации макромолекул.

Наличие карборановой группировки в цепи ароматических ПИ ведет к увеличению их термической и термоокислительной стабильности [1, 2] и химической стойкости [3]. В работе [4] описано экспериментальное исследование методами вискозиметрии и седиментации стабильности полиамидокарборана в растворах в условиях, исключающих воздействие влаги и кислорода. Показано, что при хранении в запаянных ампулах растворов полимера в тщательно высушенных очищенных растворителях, таких как ДМФА, DMAA и N-метилпирролидон, происходят изменения вязкости разбавленных растворов и градиентных кривых седиментации, которые могут быть истолкованы только как следствие глубоких химических превращений макромолекул. Эти превращения сводятся к появлению ионогенных групп и разрыву макромолекул.

Возникновение ионогенных групп в макромолекулах связано, по всей вероятности, с разрушением карборанового фрагмента под действием нуклеофильных агентов, в результате чего образуется анион дикарбаундекабората [2, 3]. Дикарбаундекаборатные фрагменты разрушаются в мягких условиях [5], что приводит к деструкции макромолекул.

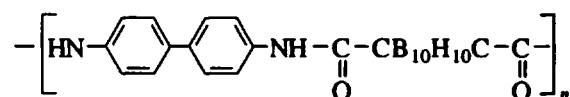
В ТГФ также происходят изменения, однако полизелектролитный эффект не наблюдается либо ввиду его отсутствия, либо вследствие малой диэлектрической проницаемости ТГФ. В ТГФ, содержащем добавки стабилизатора, предотвращающего образование пероксидов, никаких изменений характеристической вязкости не происходит.

Таким образом, вопрос о стабильности химической структуры полиамидокарборана в различных растворителях, а также задачу выбора адекватного растворителя и требований к нему для

надежного измерения ММ можно считать решенными; ясна и природа химических превращений. Интересно выяснить, насколько доступ влаги и атмосферного кислорода влияет на описанные процессы, а также как эти процессы влияют на структуру раствора, поскольку известно [6], что со временем растворов полиамидокарборана в ДМФА застудневает.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил поли(*n,n'*-дифенилен-*m*-карбораниленамид) следующего строения:



Полимер синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации по методике [3]. Характеристическую вязкость измеряли с помощью капиллярного вискозиметра с висячим уровнем. Светорассеяние изучали с помощью фотогониодиффузометров "Fica-50" и "Sofica",  $\lambda = 546$  нм. Для приготовления растворов использовали свежеперегнанные над гидридом кальция растворители – ДМФА, DMAA, ТГФ (содержание воды по Фишеру 0.08%). Инкременты показателей преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре, их величины составили 0.267, 0.251 и 0.305 мл/г соответственно. Растворы обеспыливали фильтрованием через стеклянные фильтры и хранили в кюветах с притертymi пробками. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

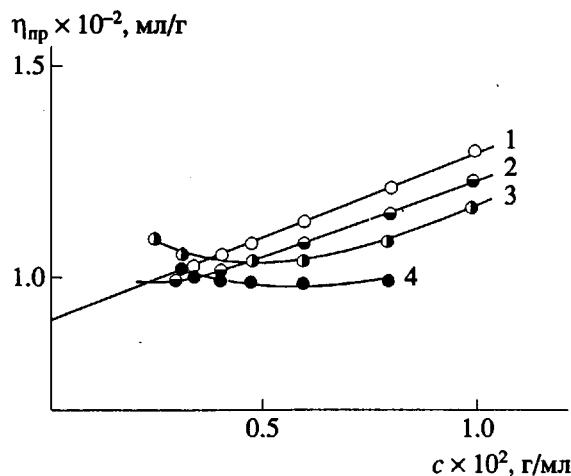


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полиамидокарборана в ДМФА. 1 – исходный раствор; 2 – 4 – через 9, 20, 45 суток соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визкозиметрическое исследование полиамидокарборана в ДМФА показало, что для свежеприготовленного раствора зависимость приведенной вязкости ( $\eta_{\text{пр}} = (\eta / \eta_0 - 1) / c$ ) от концентрации практически прямолинейна (рис. 1, прямая 1). Через неделю в том же растворе получена искривленная зависимость, характерная для растворов полиэлектролитов (рис. 1, кривая 2). При дальнейшем старении раствора кривизна зависимости усиливается, что отражает нарастание полиэлектролитного эффекта со временем. При этом величина  $\eta_{\text{пр}}$  уменьшается по отношению к исходной. Ранее [4], при изучении растворов, хранившихся в изолированной от атмосферного воздуха системе (запаянных в ампулы под азотом) наблюдался рост приведенной вязкости в аналогичной области концентраций. Кроме того, в изолированной системе зависимость относительной вязкости от времени проходила максимум через ~50 дней, поскольку вначале на ход зависимости влияло преимущественно нарастание полиэлектролитного эффекта, и лишь позднее начинали превалировать процессы разрыва макромолекул. В настоящей работе в условиях контакта растворов с атмосферой первоначального роста  $\eta_{\text{отн}}$  не

происходило. Очевидно, оба процесса протекают в этом случае более интенсивно, чему может способствовать сорбируемая растворителем вода, так как в результате гидролиза ДМФА идет образование аминов, разрушающих карборановое ядро. В таком случае уменьшение  $\eta_{\text{отн}}$  за счет разрыва макромолекул компенсирует ее увеличение, обусловленное полиэлектролитным эффектом.

Изучение процессов, происходящих в растворах полимеров и сопровождающихся изменением молекулярно-массовых характеристик и размеров макромолекул или частиц, возникающих в результате ассоциации, наиболее целесообразно оптическими методами, позволяющими проводить исследование без вмешательства в структуру раствора. Одним из таких методов является метод светорассеяния. Исследование угловой зависимости рассеяния, а также деполяризации рассеянного света и изменение этих характеристик во времени дает возможность получить достаточно полную картину формирования структуры растворов.

Изучение поведения растворов полиамидокарборана различных концентраций (от 0.2 до 5 г/дл) в ДМФА показало, что растворы нестабильны, избыточное рассеяние под углом 90°С уменьшается во времени, а асимметрия рассеяния растет. Учитывая полученные методом вискозиметрии результаты, причиной уменьшения интенсивности светорассеяния можно считать ионизацию макромолекул. Известно, что в случае появления зарядов на полимерной цепи интенсивность рассеяния уменьшается в несколько раз по сравнению с неполярной системой, так как расстояние наибольшего сближения ионизированных макромолекул намного больше, чем неполярных. В связи с этим появляется некоторая степень упорядоченности в расположении заряженных макромолекул в пространстве и уменьшаются размеры флуктуаций концентрации, что в свою очередь увеличивает интерференцию между рассеянным излучением так, что рассеяние системы сильно взаимодействующих частиц всегда меньше теоретической величины [7].

На рис. 2 показано изменение во времени диаграмм Зимма для растворов полиамидокарборана в ДМФА (растворы нескольких концентраций

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

Образец, №	$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	$A_2 \times 10^4$ , см <sup>3</sup> моль г <sup>-2</sup>	[ $\eta$ ], дл/г	$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	$A_2 \times 10^4$ , см <sup>3</sup> моль г <sup>-2</sup>	[ $\eta$ ], дл/г
	ДМФА			ТГФ		
1	20*	12	0.93	30	12	1.04
2	57	25	1.67	75	23	1.76

\* Такая же величина  $M_w$  в ДМФА была получена методом Арчибальда на ультрацентрифуге.

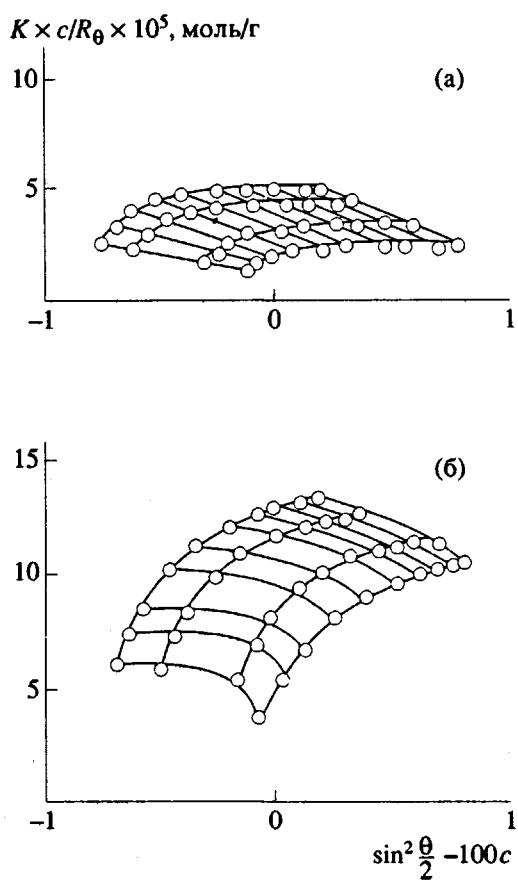


Рис. 2. Диаграммы Зимма для свежеприготовленного раствора полиамидокарборана в ДМФА (а) и через 3 недели (б). Измерения выполнены в неполяризованном свете.

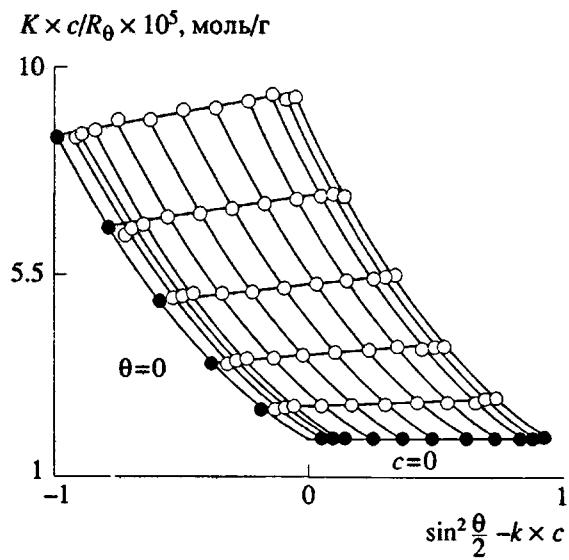


Рис. 3. Диаграмма Зимма для свежеприготовленного раствора полиамидокарборана в ДМФА с добавлением LiCl. Измерения проведены в вертикально поляризованном свете.

хранились в незапаянных кюветах). Видно, как существенно увеличивается в течение нескольких недель угловая зависимость светорассеяния и искается концентрационная зависимость. Нарастание изменений идет постепенно и начинается с первых дней. В случае, когда диаграмму Зимма получали при разбавлении исходного раствора после его выдерживания, наблюдались несколько иные закономерности, более "правильные", но с тем же характерным усилением угловых зависимостей. Очевидно, изменения, протекающие в растворе, сильно зависят от его концентрации. Определение молекулярных параметров из подобных графиков невозможно, поскольку исключается экстраполяция к нулевому углу и нулевой концентрации. В случае растворов полиэлектролита начальный наклон угловой зависимости светорассеяния связан с диаметром полимера [8]. Расчеты не проводили, так как нет надежных данных при малых углах рассеяния; однако можно видеть, что со временем наклон значительно увеличивается. Все эти факты наглядно отражают изменения в растворе, связанные с постепенным нарастанием полиэлектролитных свойств.

Чтобы проверить, сопровождаются ли наблюдаемые изменения в растворе разрывом макромолекулярных цепей, измерения были проведены в ДМФА с добавлением LiCl (до концентрации 0.1 моль/л) (рис. 3). Для свежеприготовленного раствора была получена "правильная" диаграмма Зимма, но для адекватного описания экспериментальных результатов потребовалась квадратичная экстраполяция концентрационной зависимости. Для более точного определения ММ желательно использование термодинамически худшего растворителя, что может быть достигнуто путем увеличения содержания LiCl. Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, через 8 дней хранения растворов в запаянных ампулах под азотом существенных изменений в растворах не отмечалось. При больших сроках хранения наблюдалось как уменьшение ММ, так и падение характеристической вязкости, что однозначно свидетельствует о постепенной деструкции макромолекулярных цепей в растворе, но более медленной, чем при контакте с воздухом.

Так как растворы полиамидокарборана в ДМФА проявляют способность к застудневанию, представляло интерес установление закономерностей этого процесса. Хотя ранее [6] студнеобразование в растворах отмечалось уже при концентрациях порядка 1.5 г/дл, в данной работе тщательно обспыленные фильтрованием растворы в сухом ДМФА застудневали только при концентрациях, превышающих 5 г/дл.

Для исследования студнеобразования были приготовлены растворы в ДМФА с концентрацией 4.5 г/дл. Через 1 сут в растворах отмечено уменьшение интенсивности светорассеяния, сопровождающее изменение структуры цепей. Так

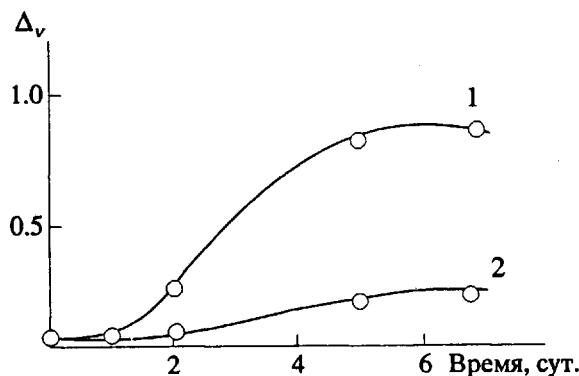


Рис. 4. Изменение степени деполяризации  $\Delta_v$  в процессе студнеобразования. 1 – первичный студень, 2 – вторичный.

как было замечено, что наличие в системе воды оказывает влияние на состояние раствора, в одну из кювет была добавлена вода в количестве 2 мас. %. В течение 1 сут в этом растворе произошло образование студня, которое сопровождалось увеличением интенсивности светорассеяния. С помощью рассеяния поляризованного света обнаружено, что в процессе студнеобразования происходит резкое возрастание горизонтальной  $H_v$  и вертикальной  $V_v$  компонент рассеянного света (более чем на 1 порядок) и, соответственно, увеличение степени деполяризации  $\Delta_v = H_v / V_v$  от 0.03 до 0.86, что характерно для образования в растворе анизотропных структур (рис. 4). После плавления студня при 50°C раствор вернулся в исходное состояние ( $\Delta_v = 0.028$ ), затем снова началось застудневание. Образование вторичного студня протекало медленнее, и он получился более прозрачный. После второго плавления студень больше не образовался. Вероятно, при термической обработке раствора стимулируется процесс разрушения карбонового фрагмента, и это приводит к постепенной потере способности к образованию межмолекулярных связей. В другом растворе, в который вода специально не добавлялась, студнеобразования не было.

На рис. 5 представлены результаты изучения поведения растворов полиамидокарбона в ДМФА, содержащем 2 мас. %  $H_2O$ . Рассеяние света возрастает по отношению к начальной интенсивности при концентрациях растворов, превышающих  $\sim 0.9$  г/дл, причем тем быстрее, чем выше концентрация. Затем в этих растворах наблюдалось структурообразование, что сопровождалось соответствующим увеличением степени деполяризации. При меньших концентрациях интенсивность светорассеяния уменьшается, как и в безводных растворах, о которых говорилось ранее. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о влиянии воды на критическую концентрацию студнеобразования и о том, что если концентрация раствора оказывается меньше кри-

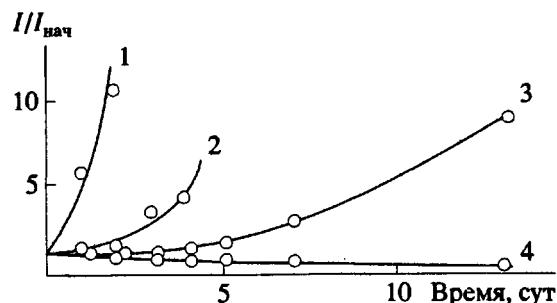


Рис. 5. Зависимость от времени интенсивности светорассеяния  $I$ , отнесенной к интенсивности исходного раствора ( $I_{\text{н}}$ ) для полиамидокарбона в ДМФА, содержащем 2% воды. Концентрация растворов: 1.9 (1); 1.3 (2); 0.95 (3) и 0.5 г/дл (4).

тической, в нем преобладают процессы разрушения макромолекулярной цепи.

При изучении растворов полиамидокарбона в ТГФ были получены несколько большие величины  $M_w$ , чем в ДМФА (табл. 1). По данным вискозиметрии и седиментации, полиэлектролитный эффект в ТГФ не обнаружен, однако, если предположить, что уже в момент растворения на макромолекулах имеется некоторое количество ионогенных групп, то более высокие значения  $M_w$ , полученные в ТГФ, можно объяснить наличием ассоциации. Ассоциация характерна для растворов иономеров в неионизирующих растворителях, благодаря диполь-дипольному взаимодействию, способному дать межмолекулярные связи [9]. Со временем (за 15 дней) происходит некоторое снижение ММ (от  $7.5 \times 10^4$  до  $6.1 \times 10^4$  за 1 месяц) и характеристической вязкости от 1.98 до 1.75 дл/г. В связи с этими данными можно предположить деструкцию полимера под действием пероксидов, образующихся в ТГФ, так как в данном случае стабилизатор не добавлялся.

Изучали также растворы полиамидокарбона в ДМАА, в которых обнаружены изменения, аналогичные протекающим в ДМФА, но более медленные и слабо выраженные. Для свежепри-

Таблица 2. Изменение молекулярных параметров растворов полиамида-карбона в ДМФА, содержащем 0.1 моль/л LiCl во времени

Время, сутки	$M_w \times 10^{-4}$ , г/моль	$A_2 \times 10^3$ , см <sup>3</sup> моль <sup>-2</sup>	$[\eta]$ , дл/г
0	5.5	2.7	1.77
8	5.1	3.9	–
15	–	–	1.59
39	2.7	4.5	1.42
187	2.3	2.8	–

готовленного раствора полиамидокарборана в DMAA получена "правильная" диаграмма Зимма, из которой рассчитаны величины  $M_w = 6.2 \times 10^4$  и второго вириального коэффициента  $A_2 = -3.3 \times 10^{-3}$ . Величина  $A_2$  в DMAA несколько выше чем в DMFA, что указывает на более сильное взаимодействие с растворителем. Во времени происходит нарастание полиэлектролитного эффекта, которое проявляется также, как и в случае DMFA, в искажении угловой и концентрационной зависимостей светорассеяния. Однако, величина изменения  $K_c / R_0$  за 4 недели меньше, чем для раствора в DMFA за 1 неделю. Если учесть, что диэлектрическая проницаемость DMAA больше, чем DMFA (37.7 и 36.7 соответственно), то полиэлектролитный эффект должен был бы интенсивнее проявляться в DMAA. По-видимому, такое поведение раствора объясняется более слабой или медленной деструкцией полиамидокарборана в DMAA благодаря меньшей гигроскопичности и большей устойчивости этого растворителя к гидролизу и образованию аминов.

Суммируя полученные данные по исследованию растворов карборансодержащего полиамида в двух растворителях, можно сделать следующие выводы. Растворы полиамидокарборана в амидных растворителях представляют собой сложные нестабильные системы, в которых возможно одновременное протекание нескольких процессов. В зависимости от конкретных условий (концентрация, продолжительность хранения раствора, содержание примесей в растворителе, температура) преvalирует либо разрушение карборанового фрагмента цепи с последующей деструкцией макромолекул, либо образование меж-

молекулярных связей, приводящее к структурированию раствора. Во всех случаях прослеживается определенная роль воды. В условиях, необходимых для студнеобразования, наличие воды в системе заметно снижает критическую концентрацию студнеобразования. В случае, когда засудневание не идет, наличие влаги ускоряет процесс деструкции полимера. Растворы полиамидокарборана в DMAA более стабильны, чем в DMFA; в ТГФ возможна ассоциация макромолекул.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н., Полина Т.В., Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 119.
2. Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Балыкова Т.Н. // Acta Polymerica. 1981. В. 32. N. 2. S. 61.
3. Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2424.
4. Gladkova Ye.A., Petrus V., Horsky J. // Makromol. Chem. (in press).
5. Коршак В.В., Комарова Л.Г., Кац Г.А., Петровский П.В., Бекасова Н.И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 628.
6. Бабчиницер Т.М., Комарова Л.Г., Гладкова Е.А., Бекасова Н.И., Павлова С.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 91.
7. Stacey K.A. // Light-scattering in Physical Chemistry. London. Butterworts Sci. Publ. 1956. P. 230.
8. Doty P., Steiner R.F. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 85.
9. Lantman C.W., MacKnight W.J., Huggins J.S., Peiffer D.J., Sinha S.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. N. 57. P. 1339.

## A Study of Solutions of Carborane-Containing Polyamide

E. A. Gladkova\*, S.-S. A. Pavlova\*, L. V. Dubrovina\*, L. G. Komarova\*, and J. Stejskal\*\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Czech Republic

**Abstract** – Solutions of poly(carboranylen) in dimethylformamide, dimethylacetamide, and tetrahydrofuran were examined using light scattering. It was found that in the amide solvents, three parallel processes can occur: promotion of the polyelectrolyte effect, polymer degradation, and gelation. Depending on the conditions (concentration, temperature, storage time, solvent purity), either the decomposition of the carborane fragment and subsequent degradation of the macromolecules, or intermolecular bonding resulting in structuration of the solution was shown to dominate. Solutions in dimethylacetamide were more stable than those in dimethylformamide.