

УДК 541.67

ХИМИЯ

В. С. МАТОЧКИН, А. И. КАЛАЧЕВ, Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ, П. М. ВАЛЕЦКИЙ,
С. В. ВИНОГРАДОВА, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИАРИЛАТАХ С 1,2- И 1,7-ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

Сложные полиэфиры, содержащие в цепи орто- или метакарборановые группы, описаны рядом авторов (¹⁻³). Однако лишь в последнее время удалось получить карборансодержащие сложные ароматические полиэфиры — полиарилаты высокого молекулярного веса (100 000 и выше) (^{4, 5}), которые отличаются от описанных ранее полимеров с карборановыми группами в цепи высокой температурой размягчения (280—350°С) и, в ряде случаев, заметной кристаллическостью. В связи с этим представляет интерес подробное исследование строения и физических свойств таких полимеров, в частности, изучение молекулярной подвижности и влияния карборановых групп на их тепловое движение. Это имеет существенное значение и потому, что сведения такого характера о карборансодержащих полимерах отсутствуют, а в ряде работ утверждается (¹⁻³), что объемистая, стерически затрудненная карборановая группа является основной причиной низких температур размягчения карборансодержащих гетероцепных полиэфиров. В качестве объектов исследования были выбраны синтезированные методом акцепторно-каталитической поликонденсации полиарилаты на основе 1,2- или 1,7-бис(*n*-карбоксифенил)карборана и таких двухатомных фенолов, как гидрохинон и 4,4'-диоксидифенилоксид (табл. 1).

Из исходных порошкообразных полимеров с целью повышения объемного веса изготовляли таблетки, которые прессовали при комнатной температуре под давлением 100—150 кг/см². Полученные таким образом образцы сушили в течение нескольких часов при 120° для удаления сорбированной воды, вакуумировали при давлении 10⁻¹ мм рт. ст. и запаивали в стеклянные ампулы под вакуумом. Спектры протонного резонанса снимали на модифицированном спектрометре ЯМР 5535 на частоте 16 МГц.

Спектры я.м.р. исследованных образцов являются однокомпонентными в области низких температур. В области размягчения полимеров наряду с широкой наблюдается также узкая компонента сигнала. Из представленных на рис. 1 температурных зависимостей ширины линии ΔH и второго момента $\overline{\Delta H^2}$ видно, что вся исследованная температурная область может быть разделена на два участка с достаточно быстрым изменением

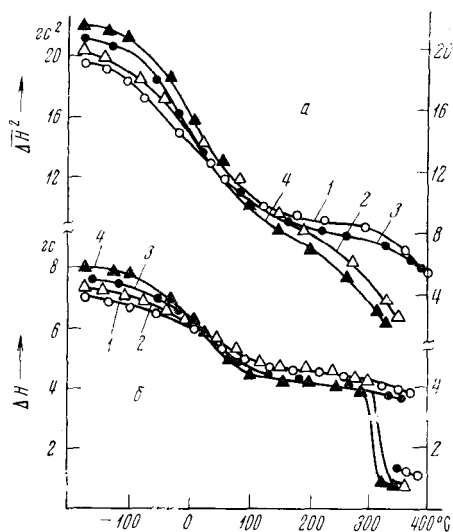


Рис. 1. Зависимость второго момента (а) и ширины линии я.м.р. (б) от температуры. Цифры у кривых соответствуют номерам полимеров, приведенных в табл. 1

Т а б л и ц а 1

Химическая структура и свойства исследованных полимеров

№ п.п.	Формула полимера	Данные рентгеноструктурного анализа	Т-ра размягчения, °С (термомеханика)	Т-ра перехода по данным я.м.р., °С	$\overline{\Delta H}_{\text{эксп}}^2$ (-196°С), гс ²	$\overline{\Delta H}_{\text{теор}}^2$, гс ²	
						жесткая решетка	решетка с вращением звена
1		Кристаллический	320	360	19,7	15,0	5,0
2		Аморфный	290	310	20,4	13,1	4,5
3		Кристаллический	330	360	21,0	14,5	4,8
4		Аморфный	280	300	22,0	13,8	4,4

этих параметров с температурой и два участка, где указанное изменение происходит медленно. Високотемпературная область быстрого уменьшения ширины линии и второго момента (α -процесс), как и в исследованных ранее полиарилатах (^{6, 7}), объясняется началом движения сегментов в полимерах. Уменьшение температуры α -процесса при переходе от полимеров, содержащих остатки гидрохинона, к полимерам на основе диоксидифенилоксида можно объяснить различием в гибкости полимерных цепей. Замена *о*-карборана на *м*-карборан в полимерной цепи приводит к уменьшению стерических препятствий упаковке цепи и к ослаблению за счет уменьшения полярности $C_2V_{10}H_{10}$ -группы межмолекулярного (межгруппового) взаимодействия. Эти факторы действуют различным образом на температуру α -процесса в полимере.

Для выяснения природы низкотемпературной области сужения линии (β -процесс) была предпринята теоретическая оценка величины второго момента по формулам Ван-Флека (⁸). Из-за отсутствия данных по величине валентных углов и межатомных расстояний для исследуемых полимеров, эти данные взяты такими же, как и у низкомолекулярных аналогов (^{9, 10}). Подсчитывался второй момент элементарного звена с максимально вытянутой конформацией. При подсчете были введены некоторые упрощения. В частности, предполагалось, что группа C_2V_{10} представляет собой правильный икосаэдр с ребром 1,76 Å. Длина связи В—Н взята 1,23 Å. Фенильное кольцо — правильный шестиугольник с ребром 1,40 Å. Длина связи С—Н 1,08 Å. Плоскости соседних с группой $C_2V_{10}H_{10}$ колец перпендикулярны проекции одного из ребер икосаэдра на плоскость пятиугольника, образованного концами ребер, исходящими из одной его вершины. Длина связи С—С, соединяющей икосаэдр с фенильным кольцом, 1,52 Å. Угол между этой связью и С—С-связью икосаэдра полагался равным 120°. Расчеты показывают, что основной вклад во второй момент вносит взаимодействие химически связанных атомов В и Н и, следовательно, низкотемпературный переход обусловлен движением фрагментов цепи, содержащих карборановую группу.

Второй момент, рассчитанный для жесткой решетки, составляет 15,0 гс² для полимера № 1 и 13,1 гс² для полимера № 2. Экспериментальные значения второго момента при —196° равны соответственно 19,7 и 20,4 гс². Эти значения можно считать относящимися к жесткой решетке, поскольку кривые температурной зависимости ΔH и $\overline{\Delta H^2}$ вблизи —196° переходят в параллельные оси температур прямые. Разница между рассчитанными и экспериментальными значениями второго момента жесткой решетки может быть обусловлена как изменением конформации элементарного звена, так и межмолекулярным (межгрупповым) взаимодействием. В частности, поворот соседних с икосаэдром фенильных колец вокруг связи С—С может вызвать значительные изменения вклада во второй момент взаимодействия протонов фенильного кольца и икосаэдра, а также взаимодействия протонов фенильных колец.

Реориентация элементарного звена вокруг оси, параллельной связи С—С икосаэдра, по расчету на основе формул Ван-Флека приводит к уменьшению второго момента полимеров №№ 1 и 2 примерно на 60%, что близко к экспериментально полученным данным и допускает объяснение сужения линии и второго момента колебательным движением участков цепей, содержащих одну или несколько $C_2V_{10}H_{10}$ -групп, а также реориентацией этих участков в областях полимера с рыхлой структурой (аморфных областях).

Несколько неожиданным является тот факт, что для полимера № 2 ширина линии и второй момент при температуре —196° больше, чем для полимера № 1, несмотря на меньшую кристалличность и меньшую концентрацию карборановых групп. Этот результат напоминает наблюдавшийся ранее (⁷) специфический факт, когда второй момент полимера с большей кристалличностью (полигидрохинонтерефталат) оказался мень-

ше второго момента сходного соединения с меньшей кристалличностью (полигидрохинонизофталат), и может объясняться только большим значением межмолекулярного вклада в $\overline{\Delta H^2}$ в аморфных полимерах. Большее значение межмолекулярного вклада в $\overline{\Delta H^2}$ для полимера № 2 может обуславливаться более высокой гибкостью и, следовательно, более плотной упаковкой макромолекул этого полимера. Возможен также механизм увеличения межмолекулярного вклада во второй момент, обусловленный неоднородностью структуры, в аморфных областях полимера. Существование микрообластей с очень высокой концентрацией атомов (своеобразные узлы) наряду с областями низкой концентрации может привести к возрастанию среднего значения величины, обратной шестой степени межъядерного вектора даже при некотором увеличении его среднего значения. Предложенный механизм особенно эффективен для полимеров с относительно большим межмолекулярным взаимодействием, к каковым относятся полигидрохинонтерефталат, полигидрохинонизофталат, а также исследуемые полимеры. Относительно большая величина межмолекулярного вклада во второй момент жесткой решетки в исследуемых полимерах может быть вызвана большим электрическим дипольным моментом карборановых групп. Этот фактор способствует возникновению флуктуационных межмолекулярных связей (физических узлов). Из сравнения данных по величине второго момента в областях с незначительным изменением этой величины (низкотемпературное и высокотемпературное плато) следует, что величина электрического дипольного момента в создании узлов играет роль во всем диапазоне температур, вплоть до начала сегментального движения. Это следует из того факта, что полимеры с метакарбораном, имея более плотную упаковку макромолекул, и большее значение второго момента в области низкотемпературного плато, дают меньшее значение второго момента в области, предшествующей α -переходу, по сравнению с полимерами на основе ортокарборана. Дипольные моменты орто- и метакарборана соответственно 4,2 и 2,9 D (¹¹).

Существование достаточно эффективного для я.м.р. экспериментов молекулярного движения в стеклообразном состоянии для полимеров с жесткими и достаточно симметричными цепями, какими являются карборансодержащие полиарилаты, представляется несколько неожиданным и может быть объяснено тем, что громоздкие карборановые группы разрушают структуру полимера. При температурах ниже низкотемпературного сужения линии молекулярная подвижность больших атомных групп, по-видимому, отсутствует, что позволяет предположить связь низкотемпературного перехода с переходом в хрупкое состояние.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer. Sci., **2**, 3113 (1964).
- ² J. Green, N. Mayes et al., J. Polymer Sci. A, **2**, 3135 (1964); B, **2**, 109 (1964).
- ³ А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский и др., Пластич. массы, № 5, 20 (1965).
- ⁴ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., **A13**, 848 (1971).
- ⁵ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Высокомолек. соед., **A14**, № 6 (1972).
- ⁶ А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов и др., Сборн. Спектроскопия полимеров, Киев, 1968, стр. 86.
- ⁷ К. А. Гольдгаммер, Г. Г. Пименов и др., Высокомолек. соед., **A10**, 821 (1968).
- ⁸ J. H. Von Vleck, Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
- ⁹ D. Voet, W. Lipscomb, Inorg. Chem., **3**, 1679 (1964).
- ¹⁰ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, L. Sutton (Ed.), London, 1958.
- ¹¹ A. W. Laubengayer, W. R. Rysz, Inorg. Chem., **4**, 1513 (1965).