

УДК 541.64:678.675

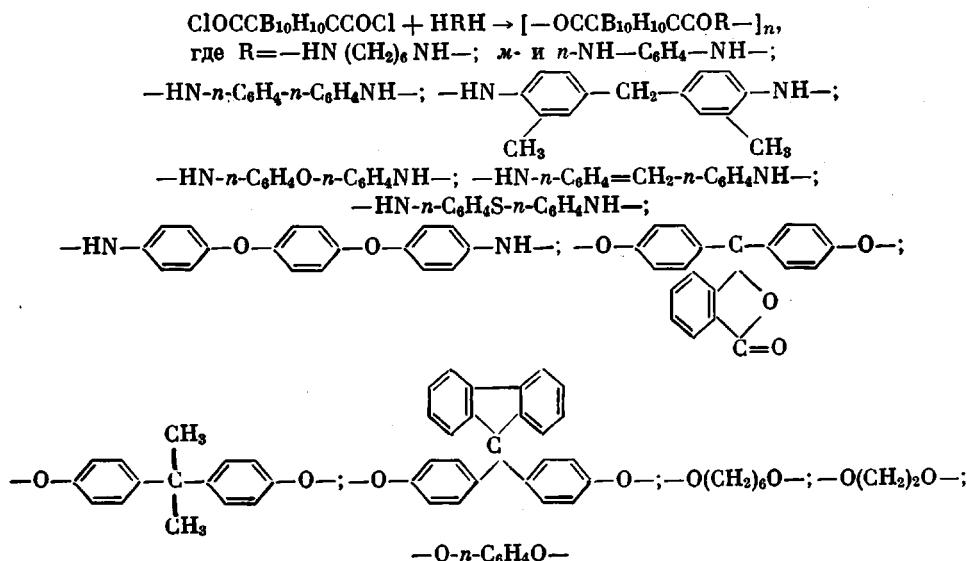
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИЭФИРОВ
НА ОСНОВЕ ДИХЛОРАНГИДРИДА *м*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ

B. B. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова

В последнее время в литературе появились работы, в которых описаны синтез и некоторые свойства полимеров, содержащих карбоновые структуры [1—7]. Из этих работ следует, что в большинстве случаев введение карборановых групп в полимерную цепь значительно повышает термическую устойчивость полимеров.

В данной работе синтезированы и изучены не описанные ранее полiamиды и полиэфиры, содержащие *m*-карборановые группы.

m-Карборановые полiamиды и полиэфиры получены низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с ароматическими и алифатическими диаминами или диолами в растворе в присутствии триэтиламина по следующей схеме:



В качестве растворителей при поликонденсации применяли тетрагидрофуран, хлороформ, пиридин. Для получения полиэфиро-*m*-карборанов можно брать и другие растворители, такие как тетрахлорэтан, бензол, ацетон. Ниже показано, как влияет природа растворителя на величину молекулярного веса полiamido-*m*-карборанов на основе бензидина.

Растворитель	тетрагидрофуран	хлороформ	пиридин	диметилацетамид
$\eta_{\text{ппр}}$, dL/g (в диметилформамиде)	1,6	2,1	0,95	0,11

Оказалось, что лучшим растворителем для получения полиамидо-*m*-карборанов является не диметилацетамид, который обычно применяют для синтеза полiamидов, а тетрагидрофуран и хлороформ. По-видимому, вследствие большой активности дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты реагирует не только с диамином, но и с диметилацетамидом, что приводит к получению лишь низкомолекулярных веществ.

m-Карборановые полiamиды и полизифиры с наибольшим молекулярным весом образуются, если дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты и соответствующий диамин или диол берут в строго эквивалентном соотношении. Как видно из рис. 1, *a*, отклонение от этого соотношения в ту или иную сторону приводит к понижению молекулярного веса полимеров. Таким образом, в этой реакции мы наблюдаем еще один пример действия «правила неэквивалентности функциональных групп» [8—10].

Поликонденсация дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с диаминами протекает при комнатной температуре и оканчивается приблизительно через 20 мин. после начала реакции (рис. 1, *b*). Аналогичным образом дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты взаимодействует с диолами. Изменение температуры реакции в интервале от —10 до 40° существенно не влияет на величину молекулярного веса образующихся *m*-карборановых полимеров, выход которых во всех случаях составляет 97—100%.

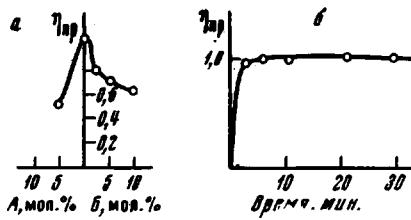


Рис. 1. Влияние соотношения исходных компонентов (*a*) и продолжительности реакции (*b*) на величину молекулярного веса полiamido-*m*-карборанов. Концентрация исходных веществ — 0,3 моль/л. А — избыток диамина, Б — избыток хлорангидрида

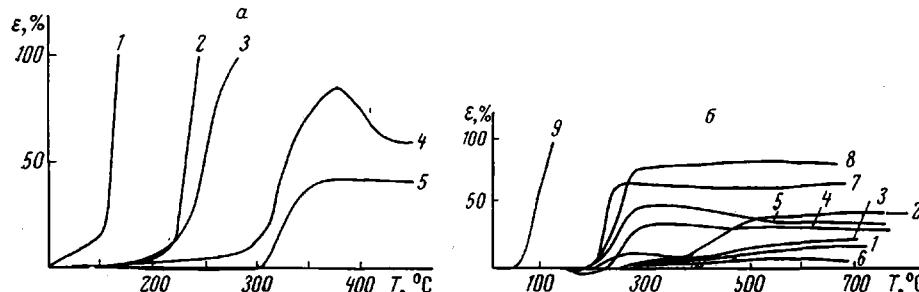


Рис. 2. Термомеханические кривые полизифиро-*m*-карборанов (*a*) и полiamido-*m*-карборанов (*b*). Нагревание на воздухе со скоростью 1,5 град/мин; нагрузка 100 г, диаметр пuhanсона 4 мм [12].

a — полизифиры на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и следующих диолов: 1 — этиленгликоля, 2 — дюксидифенилпропана, 3 — гидрохинона, 4 — 4,4'-диокси-9,9-дифенилфлуорена, 5 — фенолфталеина; *b* — полiamиды на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и следующих диаминов: 1 — бензидина, 2 — *n*-фенилендиамина, 3 — 4,4'-диаминодифенилового эфира, 4 — 4,4'-диаминодифенилметана, 5 — *m*-фенилендиамина, 6 — 4,4'-диаминодифенилсульфида, 7 — 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона, 8 — 4,4'-диаминодитолилметана, 9 — гексаметилендиамина

Свойства полученных полимеров представлены в таблице, термомеханические кривые на рис. 2.

Все *m*-карборановые полiamиды и полизифиры хорошо растворимы в тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилацетамиде, крезоле. Некоторые из них растворимы в пиридине, хлороформе, ацетоне.

В ИК-спектрах этих полимеров отчетливо видна полоса поглощения $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$, характерная для колебаний В — Н-связей карборанового ядра. Кроме того, в ИК-спектрах *m*-карборановых полiamидов присутствует полоса поглощения $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая колебаниям амидной

Свойства *m*-карборановых полиамидов и полизифиров

Полимер, №	Исходный диамин или диол	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г (в диметилформамиде)	Мол. вес (светорассеянием в тетрагидрофuranе)	Температура размягчения по термомеханической кривой, °C	Внешний вид и фазовое состояние	Анализ							
						найдено, %				вычислено, %			
						C	H	B	N	C	H	B	N
1	4,4'-Диаминодифенил	2,16	53000	Разложение 250	Белое волокнистое аморфное вещество	50,19	5,54	27,16	6,93	50,40	5,23	28,39	7,36
2	<i>n</i> -Фенилендиамин	0,83	43000	Разложение 210	То же	39,13	5,63	35,50	9,12	39,45	5,23	35,53	9,21
3	<i>m</i> -Фенилендиамин	0,46	—	Разложение 250	Белое волокнистое кристаллическое вещество	38,99	5,86	33,99	8,49	39,45	5,23	35,53	9,21
4	4,4'-Диаминодифениловый эфир	1,34	35400	Разложение 220	Белое волокнистое аморфное вещество	49,42	5,82	27,08	6,17	48,45	5,08	27,27	7,17
5	4,4'-Диаминодифенилметан	0,32	22400	Разложение 200	То же	51,69	5,89	27,43	7,09	51,74	5,62	27,42	7,11
6	4,4'-Диаминодифенилсульфид	0,59	35600	Разложение 260	Серое волокнистое аморфное вещество	46,30	5,28	25,81	6,00	46,57	4,88	26,22	6,79
7	3,3'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан	0,25	7700	Разложение 200	Белое волокнистое аморфное вещество	53,84	6,52	25,80	6,41	53,99	6,20	25,60	6,64
8	4,4'-Диаминодифениловый эфир гидрохинона	0,58	25800	Разложение 200	То же	53,11	5,14	22,03	5,66	54,07	4,95	22,14	5,74
9	Гексаметилендиамин	0,16	18200	70	Белый порошок	38,75	7,93	34,31	8,75	38,43	7,74	34,61	8,97
10	Фенолфталеин	0,26 *	—	Разложение 300	Белое волокнистое аморфное вещество	55,49	4,43	21,00	—	56,01	4,31	21,02	—
		0,18 *	11100 *	Разложение 300	Белое волокнистое кристаллическое вещество	53,74	5,91	24,83	—	53,77	5,70	25,48	—
11	4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	0,16 *	3000	225	Белое волокнистое кристаллическое вещество	39,22	4,95	34,52	—	39,15	4,61	35,31	—
12	Гидрохинон	0,36	18900	235	То же	38,98	7,21	33,36	—	38,19	7,05	34,40	—
13	Гександиол-1,6	0,08 *	—	1,0	Светло-желтое вазелиноподобное вещество	64,44	5,25	18,17	—	63,71	4,79	19,79	—
14	4,4'-Диокси-9,9-дифенилфлуорен	0,16 *	8200	Разложение 300	Белое волокнистое вещество	28,00	5,71	40,62	—	27,89	5,46	41,88	—
15	Этиленгликоль	0,09	2400	150	Белый кристаллический порошок	—	—	—	—	—	—	—	—

* Приведенная вязкость определена в хлороформе, а молекулярный вес — азбуллюскопически в хлороформе.

связи, а в ИК-спектрах полиэфиров — полоса поглощения 1760 cm^{-1} , характеризующая колебания эфирной связи.

Полученные полиамидо-*m*-карбораны легко образуют аморфные прозрачные пленки из растворов в тетрагидрофуране. Эти пленки довольно прочны на разрыв. Например, для пленки полидифенилен-*m*-карборанами-

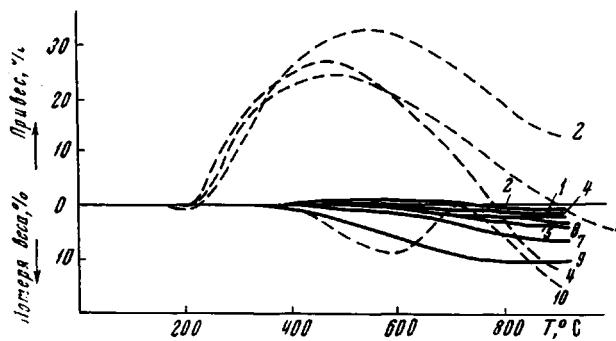


Рис. 3. Динамический термогравиметрический анализ поламидио-*m*-карборанов и полиэфири-*m*-карборанов. Сплошные линии — в инертной атмосфере, пунктирные — на воздухе. Скорость подъема температуры 5 град/мин. Номера кривых соответствуют порядковым номерам полимеров в таблице

да с η_{ap} 2,16 дЛ/г прочность составляет 900 кГ/см^2 , а разрывное удлинение 15%.

Термогравиметрическое исследование поламидио-*m*-карборанов показало, что в инертной атмосфере они почти не теряют в весе до 1000° , тогда как на воздухе происходит их окисление, вероятно, вначале до борной

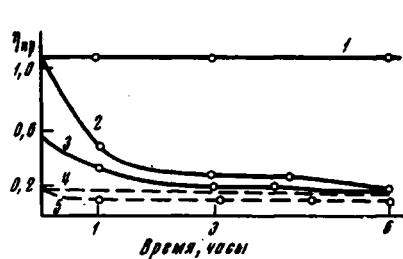


Рис. 4

Рис. 4. Деструкция поли-*n,n*-дифенилен-*m*-карбониламида (1—3) с исходными значениями приведенной вязкости 1,1 и 0,6 и полигексаметилен-*m*-карбониламида (4, 5) в диметилформамиде при различных температурах: 1 — 50, 2—4 — 100, 5 — 153° . Рис. 5. Деструкция кипящей водой полиэфиров на основе дихлорангидрида *m*-карбонилкарбоновой кислоты и следующих диолов:

1 — этиленгликоля, 2 — диоксидифенилпропана, 3 — гидроксина, 4 — 4,4'-диокси-9,9-дифенил-флуорена, 5 — фенолфталеина

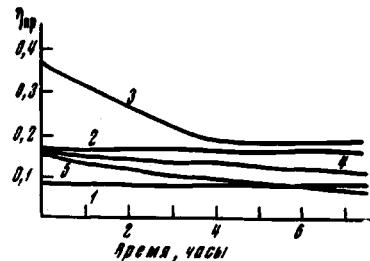


Рис. 5

кислоты, а затем до борного ангидрида, начинающееся уже при температуре $200—250^\circ$ и сопровождающееся большим увеличением веса полимера (рис. 3, кривые 1—9). Пленки поламидио-*m*-карборанов слегка желтеют, но сохраняют свою прочность, молекулярный вес и растворимость в органических растворителях после нагревания при 250° в течение 4 час. в инертной атмосфере. Деструкция полиэфира на основе дихлорангидрида *m*-карбонилкарбоновой кислоты, и фенолфталеина (рис. 3, кривая 10) на воздухе начинается после 300° , причем при 700° происходит увеличение веса полиэфира до первоначального, по-видимому, за счет интенсивного окисления бора до B_2O_3 .

Все полученные полиамидо-*m*-карбораны оказались устойчивыми к действию холодной и кипящей воды. На них не действуют 5%-ные водные растворы KOH и H₂SO₄ и 40%-ный водный раствор H₂SO₄ при комнатной температуре и кипячении. И лишь кипячение в 40%-ном водном растворе KOH вызывает деструкцию полимеров.

Диметилформамид не разрушает полиамидо-*m*-карбораны ни при комнатной температуре, ни при 50°. При более высокой температуре происходит деструкция полимеров в диметилформамиде (рис. 4).

Полиэфиро-*m*-карбораны также устойчивы к действию холодной воды, но некоторые из них деструктируются кипящей водой (рис. 5).

Экспериментальная часть

m-Карборан, C,C-*m*-карборандикарбоновую кислоту и дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты получали по методике [1].

Синтез поли-*n*-дифенилен-*m*-карборандикарбонамида в растворе в хлороформе. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,69 г бензидина в 25 мл хлороформа при 40° прибавляют 1,1 мл тщательно высущенного триэтиламина и 1,08 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную массу перемешивали в течение часа и выливали в гексан. Высаженный волокнистый полимер белого цвета тщательно отмывали водой от солянокислого триэтиламина и сушили при 90–100° в вакууме. Выход белого волокнистого полимера 1,43 г (~100%); $\eta_{\text{пр}}$ 2,16 дЛ/г (в тетрагидрофуране), мол. вес 53 000 (светорассеянием в тетрагидрофуране), температура разложения на воздухе ~230°.

Синтез поли-*n*-дифениленоксид-*m*-карборандикарбонамида в растворе в тетрагидрофуране. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,64 г 4,4'-диаминодифенилоксида в 25 мл тетрагидрофурана при комнатной температуре прибавляли 0,88 мл триэтиламина и 0,86 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную массу перемешивали при этой же температуре в течение часа и выливали в воду. Дальнейшую обработку проводили, как в предыдущем случае. Выход белого волокнистого полимера 1,27 г (~100%), $\eta_{\text{пр}}$ 1,34 дЛ/г (в тетрагидрофуране), мол. вес 35 400 (светорассеянием в тетрагидрофуране); температура разложения на воздухе ~250°.

Все другие полиамидо-*m*-карбораны и полиэфиро-*m*-карбораны на основе гидрохинона, фенолфталеина, диоксидифенилпропана, этиленгликоля были получены аналогичным образом. Их свойства приведены в таблице.

Синтез полиэфиро-*m*-карборана из гександиола. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,32 г гександиола в 15 мл тетрагидрофурана при комнатной температуре прибавляли 0,83 мл тщательно высущенного триэтиламина и 0,80 г дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную массу перемешивали в течение 2 час.

После окончания реакции солянокислый триэтиламин отфильтровывали, из фильтрата отгоняли тетрагидрофуран вначале при комнатной температуре в вакууме водоструйного насоса, а затем при 40–50°/1 мл.

Выход вазелиноподобного полимера светло-желтого цвета 0,76 г (82%), $\eta_{\text{пр}}$ 0,08 дЛ/г (в тетрагидрофуране); температура размягчения 1,0°.

Выходы

1. Поликонденсацией в растворе получены и охарактеризованы не описанные ранее полиамиды и полиэфиры из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Для получения полиамидов использованы следующие диамины: бензидин, гексаметилендиамин, *m*- и *n*-фенилендиамины, 4,4'-диаминодифенилоксид, 4,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилэнсульфид и диаминодифениловый эфир гидрохинона.

Полиэфиры получены на основе следующих диоксисоединений: фенолфталеина, гидрохинона, 4,4'-диоксидифенилпропана, 4,4'-диокси-9,9-дифенилфлуорена, 1,6-гександиола и этиленгликоля.

2. Синтезированные *m*-карборановые полиамиды хорошо растворимы в тетрагидрофуране и диметилформамиде, образуют прозрачные пленки и являются термостойкими при нагревании в инертной атмосфере. *m*-Карборановые полиэфиры являются плавкими веществами, хорошо растворимы в тетрагидрофуране, амидных растворителях и хлороформе.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Green, N. Mayes, M. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3113, 1964.
2. J. Green, N. Mayes, A. Kotloby, M. Cohen, J. Polymer Sci., A2, 3135, 1964.
3. J. Green, N. Mayes, A. Kotloby, M. Fein, E. O'Brien, M. Cohen, J. Polymer Sci., B2, 109, 1964.
4. S. Papetti, B. Schaeffer, A. Gray, T. Heying, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1623, 1966.
5. J. Green, N. Mayes, J. Macromolec. Sci., A1, 135, 1967.
6. В. В. Коршак, М. С. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарышвили, З. М. Фролова, Высокомолек. соед., Б10, 584, 1968.
7. В. В. Коршак, И. Г. Сарышвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
8. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 48, 36, 1945.
9. В. В. Коршак, Успехи химии, 35, 1040, 1966.
10. V. V. Korshak, Pure, Appl. Chem., 12, 101, 1966.
11. D. Grafstein, J. Dvorak, Inorg. Chem., 2, 1128, 1963.
12. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, М. А. Веселовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF POLYAMIDES AND POLYESTERS BASED ON DICHLORIDE OF *m*-CARBORANDICARBOXYLIC ACID

V. V. Korshak, N. I. Bekasova, L. G. Komarova

Summary

Polyamido-*m*-carborans have been obtained by polycondensation of dichloride of *m*-carborandicarboxylic acid and varies aromatic and alifatic diamines in tetrahydrofuran solutions at room temperatures. The polymers are soluble in organic solvents and form transparent strong films from THF solutions. The polymers are oxidized at 200–250°C and hardly loose weight in inert atmosphere to 1000°C. The corresponding polyesters have been obtained by polycondensation of the dichloride with varies aromatic and alifatic diols. The polymers are easily soluble in organic solvents and do not loose weight in air up to ~300°C.
