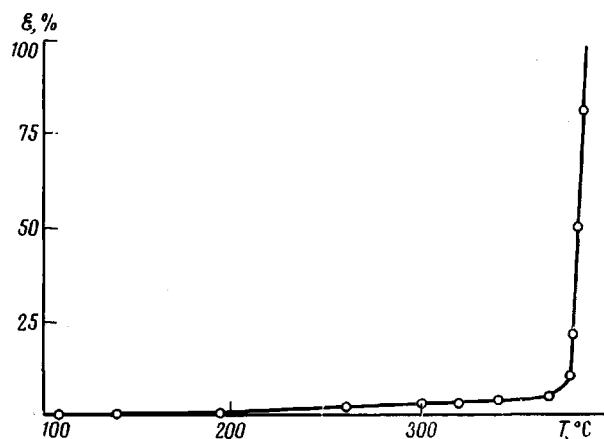


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *o*-КАРБОРАНА

*A. Ф. Жигач, Ю. Г. Чикишев, В. Н. Сирятская,
С. Л. Сосин, В. В. Коршак*

В последние годы внимание исследователей привлекает синтез полимеров на основе *o*-карборана, в частности в связи с высокой (до 500°) термической стабильностью этого соединения. Наиболее изучены полимеры, получаемые методом поликонденсации, исходя из различных бифункциональных производных *o*-карборана (диолы, дикарбоновые кислоты и т. д.) [1].

Отмечено [1] отрицательное влияние на синтез полимеров таких факторов как стерические препятствия, вызываемые большим объемом карбоновой группы и полярного фактора, обусловленного ее сильными электронно-акцепторными свойствами.



Термомеханическая кривая поливинилкарборана. Нагрузка 100 г, диаметр пуансона 4 м.м; скорость нагревания 75 град/час

Это отражается, по-видимому, на сравнительно небольших величинах молекулярных весов для многих из описанных карбонатодержащих полимеров (для полизифиров до 4000) [1]. Эти же факторы затрудняют полимеризацию алкенильных производных *o*-карборана, в частности винилкарборана (ВК) и изопропенилкарборана (ИПК). Эти мономеры не полимеризуются сколько-нибудь успешно по радикальному или по ионным механизмам [1, 2], что может быть обусловлено значительным понижением электронной плотности у винильной группы, непосредственно связанной с карбоновым ядром.

В данной работе сделана попытка получить полимеры из алкенилкарборанов путем радиационной полимеризации, часто эффективной для мономеров, трудно полимеризующихся обычными методами [3].

Полимеризацию проводили в вакуумированных (10^{-5} мм) стеклянных ампулах, в которых мономеры (в количестве 5–10 г) подвергали действию γ -излучения Co^{60} , при дозе 66 и 110 Мрад и постоянной температуре 100 и 140°, при которых мономеры находились в расплавленном состоянии.

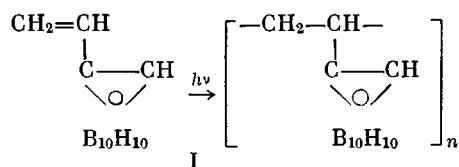
Т. пл. ВК (80°) и ИПК (46–47°) близко соответствовали литературным данным: 79,5 и 46°, соответственно [4]. Данные элементарного анализа соответствовали вычисленным.

По окончании облучения содержимое ампул обрабатывали бензолом, отделяли нерастворимую часть, а растворимую переосаждали из бензола петролейным эфиром и высушивали в вакууме.

В зависимости от дозы облучения и температуры суммарный выход полимеров из ВК возрастал от 49% (А) при дозе 66 *Мрад* и 100° до 71% (Б) при дозе 110 *Мрад* и 140° (в расчете на взятый в реакцию мономер). При этом в обоих случаях получалось до 8% нерастворимого в бензоле полимера.

Молекулярный вес растворимого полимера, полученного в условиях А и Б, определенный методом светорассеяния, составлял соответственно 5000 и 6000.

Нерастворимая в бензоле часть растворялась в ацетоне и метилэтилкетоне. Ее молекулярный вес, определенный тем же методом в растворе в метилэтилкетоне, составил 25 000 (для опыта, проведенного в условиях Б). Данные элементарного анализа и ИК-спектров позволяют принять для этих полимеров структуру I, соответствующую поливинилкарборану



Для полимера с мол. весом 5000 найдено, %: С 29, 33; Н 8, 35; В 62, 7; для полимера с мол. весом 25 000 найдено, %: С 28, 57; Н 8, 12; В 61, 97. С₁₄H₁₄B₁₀. Вычислено, %: С 28, 20; Н 8, 28; В 63, 52.

Наблюдавшаяся в ИК-спектре ВК интенсивная полоса поглощения 1640 cm^{-1} (спектр снимался в вазелиновом масле), соответствующая валентным колебаниям группы $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$, полностью исчезает в спектрах полимеров (в вазелиновом масле и в таблетках с КBr), так же как и поглощение в области 970 и 940 cm^{-1} , которое может быть отнесено к деформационным колебаниям группы



Интенсивные полосы 2600 и 3090 cm^{-1} , имеющиеся в спектрах как ВК, так и I, сохраняются в спектрах полимеров.

Растворимые полимеры, получившиеся в виде белых порошков, имели т. пл. 380° (по термомеханической кривой, см. рисунок), что значительно выше по сравнению со многими из ранее описанных карборансодержащих полимеров [1].

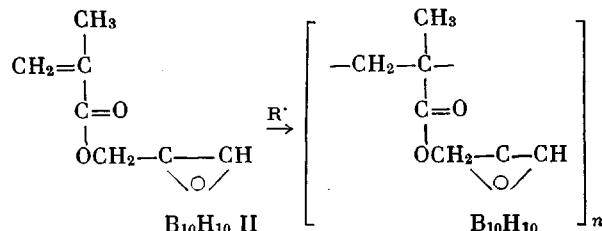
Потеря в весе для растворимых и нерастворимых в бензоле полимеров, по данным ТГА, при 400° составляет 10—15% (при прогревании в токе аргона со скоростью 4,5 град/мин).

Выход полимера из ИПК даже в жестких условиях Б не превышал 3—5%.

Для ВК такие же низкие выходы полимера наблюдались при замене γ -излучения рентгеновским (при той же температуре, что и в условиях А).

В отличие от ВК и ИПК карборанилметилметакрилат (КММА), в котором карборановое ядро значительно удалено от винильной группы, проявляет как и карборанилметилакрилат [2] склонность к полимеризации по радикальному механизму. Так, при нагревании КММА в бензоле в присутствии 2% динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (в продутой аргоном запаянной ампуле при 80° в течение 24 час.) был получен полимер (после переосаждения из бензола метанолом) с мол. весом 5000 (выход 31%). Данные элементарного анализа близко отвечают вычисленным для струк-

туры II



Найдено для полимера, %: С 35, 37; Н 7, 78; В 43, 55. Вычислено для звена II, %: С 34, 12; Н 7, 36; В 43, 91.

В тех же условиях КММА сополимеризуется с ранее исследованным [5] акрилоилферроценом (АФ). Выход сополимера 65%, мол. вес 3000, т. пл. 180°. Судя по содержанию железа и бора, соотношение звеньев КММА и АФ в сополимере близко к 1 : 1. При гомополимеризации АФ с тем же инициатором получается полимер с мол. весом 30 000 [5].

Авторы выражают благодарность В. И. Станко, любезно предоставившему для исследования КММА.

Выводы

1. Показано, что радиационная полимеризация винилкарборана в расплавленном состоянии (при 100—140°) приводит к получению растворимого полимера с мол. весом до 25 000.

2. Из карборанилметилметакрилата получены полимеры и сополимеры с акрилоилферроценом при полимеризации по радикальному механизму в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Ф. Жигач, И. Г. Саришвили, М. В. Соболевский, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969.
2. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., A3, 3275, 1965.
3. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967, стр. 8.
4. Б. М. Михайлов, Химия бороводородов, изд-во «Наука», 1967, стр. 447.
5. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, И. И. Твердохлебова, Докл. АН СССР, 175, 1076, 1967.