

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 68, 1959.
2. D. Himmel, G. Ley, C. Schneideг, Advances Chem., **34**, 60, 1962.
3. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **4**, 173, 1970.
4. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
5. Л. Д. Бубис, В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Д. М. Яновский, Пласт. массы, 1962, № 4, 3.
6. G. Ciampi, M. Schwindt, Makromolek. Chem., **21**, 169, 1956.
7. P. C. Mögl, J. Ugelstad, Makromolek. Chem., **128**, 83, 1969.
8. G. Bieg, H. Krämer, Kunststoffe, **46**, 498, 1956.
9. H. Gegegens, W. Fink, E. Kohnlein, J. Polymer Sci., C16, 2781, 1967.

УДК 541.64:542.952/954

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДО-*m*-КАРБОРАНОВ

*Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, А. Н. Супрун,
Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак*

Ранее был описан синтез и свойства новых карборансодержащих полиамидов [1] и показано, что полиамидо-*m*-карбораны способны образовывать из растворов прозрачные, достаточно прочные пленки, которые, однако, не отличаются хорошей эластичностью.

Термогравиметрическое исследование позволило установить, что в инертной атмосфере полиамидо-*m*-карбораны обладают высокой термической устойчивостью (они теряют в весе не более 5% при нагревании до 1000°), однако на воздухе происходит их интенсивное окисление уже при 230° [2].

В настоящей работе приведены некоторые данные по исследованию возможности модификации свойств полиамидо-*m*-карборанов путем химического взаимодействия наиболее уязвимого места цепи — амидогруппы и ее последующего защитного экранирования.

Изучали возможность прививки к полиамидо-*m*-карборанам галогенсодержащих мономеров и полимеров за счет химического взаимодействия подвижных атомов галогена последних с —NH-группой полиамида.

Исследовали прививку 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, его полимеров (с широким диапазоном молекулярных весов), а также низкомолекулярного политрихлорпропена.

Экспериментальная часть

Полиамидо-*m*-карбораны получены низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с диаминами в растворе в присутствии триэтиламина. Для синтеза использовали полимеры с молекулярным весом *M* 50 000 [1].

Политрихлорбутадиен получали радикальной полимеризацией в эмульсии по методике [3]. Исследовали прививку полимеров с *M* = 25 000—1 000 000.

Политрихлорпропен с *M* = 2000 получали радикальной полимеризацией в массе [4].

Прививку галоидсодержащих мономеров и полимеров к полиамидо-*m*-карборанам проводили в растворе в тетрагидрофуране в атмосфере инертного газа при 67°; во всех случаях брали избыток галогенсодержащего компонента.

После окончания реакции сополимер осаждали в воду, отделяли фильтрованием, галогенсодержащий гомополимер удаляли экстракцией бензолом в течение 6 час. в аппарате Сокслета. Сополимер высушивали в вакууме до постоянного веса.

Наличие прививки в сополимерах подтверждали данными турбидиметрического титрования, привесом, содержанием хлора в полученном сополимере. На основании данных функционального анализа на содержание активного водорода и элементарного анализа на азот рассчитывали количество замещенных — NH-групп в сополимерах.

Для некоторых сополимеров рассчитывали среднее число ветвлений на макромолекулу, используя данные характеристических вязкостей для исходного полiamидо-*m*-карбона и привитых сополимеров [5].

Обсуждение результатов

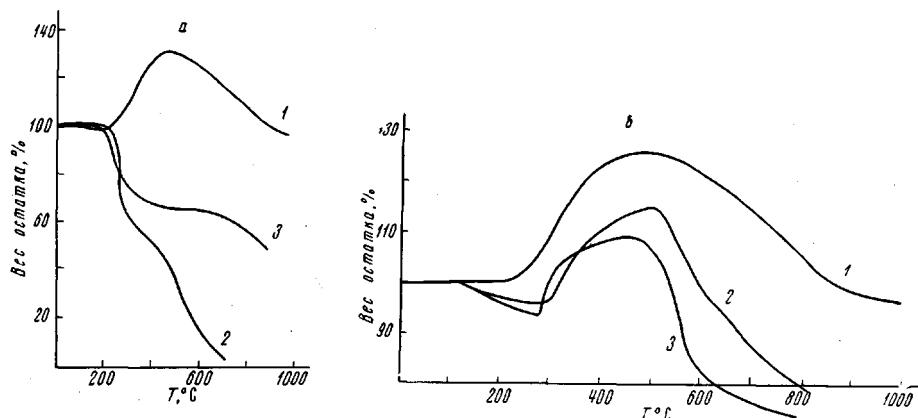
При исследовании прививки политрихлорбутадиена к поли-*n,n'*-дифенил-*m*-карборанамиду было установлено, что с увеличением молекулярного веса политрихлорбутадиена увеличивается скорость образования нерастворимых трехмерных продуктов реакции, и поэтому полностью растворимые привитые сополимеры получены только при использовании политрихлорбутадиена с $M = 25\ 000$. Результаты опытов приведены в табл. 1.

При взаимодействии политрихлорбутадиена $M = 600\ 000$ с различными полiamидо-*m*-карборанами в течение 0,5 часа были получены трехмерные сополимеры, представляющие собой желтые, эластичные, самозатухающие продукты. Из рисунка *a* видно, что устойчивость сополимера к термоокислительной деструкции выше устойчивости исходных гомополимеров.

Привитые сополимеры полiamидо-*m*-карборанов с хлорсодержащими соединениями получали действием мономера 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3

Таблица 1
Влияние молекулярного веса политрихлорбутадиена на скорость структурирования поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанамида

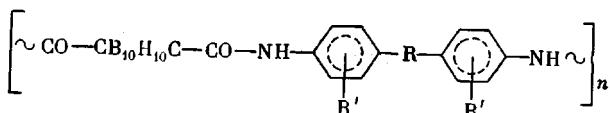
Мол. вес политрихлорбутадиена	Время гелеобразования, часы	Выход гелеобразных продуктов, %
1 340 000	0,16	24
600 000	0,5	19
200 000	1,0	15
100 000	3,0	9
25 000	Не образуется в течение 20 час.	



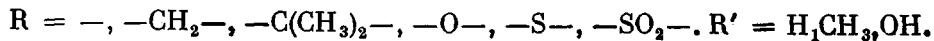
Кривые ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин:

а: 1 — поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанамид, 2 — политрихлорбутадиен, 3 — трехмерный сополимер; б: 1 — поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанамид, 2 — привитый сополимер с 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 (4% хлора), 3 — привитый сополимер с политрихлорпропеном (12% хлора)

и политрихлорпропена на различные полiamидо-*m*-карбораны в растворе в тетрагидрофуране в течение 10 час. при 67°. В обоих случаях в качестве исходных полiamидо-*m*-карборанов использовали соединения общей формулы



где



Влияние времени реакции на количество прививаемого хлорсодержащего соединения было изучено на примере взаимодействия поли-*n-n'*-дифенилен-*m*-карборанамида с 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3. Результаты опытов приведены в табл. 2. Привитые сополимеры представляют собой светлые, волокнистые порошки, хорошо растворимые в тетрагидрофуране.

Таблица 2
Влияние продолжительности реакции на прививку 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 к *n,n'*-дифенилен-*m*-карборанамиду

Продолжительность реакции, часы	Привес, %	Содержание Cl в сополимере, %	Количество замещенных групп $-\text{NH}-$ в сополимере, %	Характеристическая вязкость сополимера, дЛ/г*	Среднее число ветвлений на макромолекулу
5	5,05	0,50	7	1,13	2
10	—	1,68	10	1,10	3
15	14,85	3,20	12	1,04	6
20	21,54	6,00	18	0,91	9

* Характеристическая вязкость исходного полiamиды при 25° в бензole 1,16 дЛ/г.

Из рисунка 6 видно, что сополимеры поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанамида с 1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 и политрихлорпропеном окисляются на воздухе в меньшей степени и при более высокой температуре, чем исходный полiamид.

Введение хлорсодержащих соединений в молекулу полiamидо-*m*-карборанов модифицирует пленки полiamидо-*m*-карборанамида, понижая их хрупкость.

Выводы

- Показана принципиальная возможность модификации свойств полiamидо-*m*-карборанов путем защитного экранирования амидогруппы полимеров.
- Получены привитые сополимеры полiamидо-*m*-карборанов и ряда хлорсодержащих соединений и описаны их свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.
- В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомолек. соед., А13, 7, 1971.
- Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 639, 1963.
- А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. П. Лопатина, Авт. свид. 188667. 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 22.
- О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 75, 1959; В. Н. Zimm, R. Kibb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.