

УДК 541.64:547.558.4

ПОЛИАМИДЫ 1,7-БИС-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)КАРБОРАНА

*П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, Л. В. Дубровина,
С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, В. И. Станко,
В. В. Коршак*

В [1] приведены сведения о полиамидах на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана. В развитие работ по карборансодержащим ароматическим полиамидам, выявления влияния на их свойства строения исходного карборансодержащего мономера и своеобразия этих полимеров по сравнению с обычными ароматическими полиамидами настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств полиамидов на основе 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана [2].

Полимеры были получены поликонденсацией хлорангидрида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана с соответствующими диаминами в среде диметилацетамида или в смеси тетрагидрофурана с водой [3] (см. экспериментальную часть).

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 1, при поликонденсации хлорангидрида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана с ароматическими диаминами образуются полимеры с более высокими значениями вязкости, чем соответствующие *o*-карборансодержащие полиамиды. Возможными причинами этого могут быть меньшие стерические затруднения в случае 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана, а также меньшая подверженность хлорангидрида последнего к побочным реакциям с растворителем, в котором проводили синтез полимера [4].

В частности, термохимическое определение взаимодействия хлорангидридов 1,2- и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана с диметилацетамидом по методике [5] показало, что хлорангидрид 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана приблизительно в 2 раза менее активен в отношении диметилацетамида, чем хлорангидрид 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана (табл. 2). Следовательно, при прочих равных условиях в случае *o*-изомера дифенилкарборановой кислоты побочные процессы взаимодействия хлорангидридных групп с растворителем могут оказывать большее влияние на результаты поликонденсации.

Полиамидам 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана свойственны довольно высокие температуры размягчения, несколько превышающие по своему значению температуры размягчения соответствующих полиамидов 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана [2].

Исследованные полиамиды размягчаются также при температуре, лежащей на 20–40° выше, чем у соответствующих полиарилатов 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана [6].

Полиамиды 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и образуют из растворов прочные пленки. Так, например, пленка полимера 6Б (табл. 3) обладает разрывной прочностью 940 кГ/см² при относительном удлинении 20 %.

Таблица 1

Свойства полiamидов 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана *

Исходный диамин	$\eta_{\text{пр}}^{**}$, дл/г	Т. раз- мач., °С ***	Данные рентге- ноструктурного анализа	Растворимость ****					
				ДМАА	ТХЭ	смесь ТХЭ + + фенол	цикло- гекса- ном	три- крезол	ТГФ
<i>m</i> -Фенилендиамин	0,60	320	Аморфный	р	и	р	р	р	Набуха- ет
<i>n</i> -Фенилендиамин	0,66	380	Аморфный	р	и	р	р	р	и
<i>n,n'</i> -Диаминоди- фенил	1,05	400	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	р	и	и	и	и	и
<i>n,n'</i> -Диаминоди- фенилоксид	0,79	300	Аморфный	р	и	р	р	р	и
<i>n,n'</i> -Диаминоди- фенилсульфон	0,40	320	Аморфный	р	и	р	р	р	р
9,9-Бис-(<i>n</i> -амино- фенил)флуорен	1,50	370	Кристаллический малоупорядоченный	р	и	р	р	р	р
4',4''-Диаминоди- фенилфталид	0,70	390	Аморфный	р	и	р	р	р	р

* Приведены свойства полiamидов, полученных поликонденсацией в среде диметилакетамида. Полимеры, синтезированные поликонденсацией в среде тетрагидрофурана — вода, обладают аналогичными свойствами (фазовое состояние, температура размягчения, растворимость).

** Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в N,N-диметилацетамиде при 25°.

*** За температуру размягчения полимера принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области, где полимер выходит на течение при нагрузке на образец 0,8 кГ/см².

**** ДМАА — N,N-диметилацетамид, ТХЭ — тетрахлоратан, ТГФ — тетрагидрофуран; р — растворим, и — нерастворим.

Таблица 2

Термохимическое определение [5] взаимодействия хлорангидридов 1,2- и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана с диметилацетамидом при 25°

Хлорангидрид	Теплота растворения, Q_p , ккал/моль	Теплота взаимодействия, $Q_{\text{вз}}$, ккал/моль	$\frac{Q_{\text{вз}}}{Q_{\text{вз ХАИК}}^*}$
1,7-Бис-(<i>n</i> -карбоксифенил)карборана	-4,9	8,4	0,5
1,2-Бис-(<i>n</i> -карбоксифенил)карборана	-2,8	10,8	1,0

* Темпoта взаимодействия диметилацетамида с хлорангидридом изофталевой кислоты.

Интересно отметить, что в случае этой кислоты хорошо растворим полiamид на основе *n*-фенилендиамина, в то время как соответствующий полiamид *o*-изомера бис-(*n*-карбоксифенил)карборана нерастворим даже в серной кислоте.

Кроме того, ряд карборансодержащих полiamидов, в первую очередь на основе диаминов, содержащих в своих молекулах группировки карбодового типа (фталидную, флуореновую), приобрели растворимость в таком растворителе, как тетрагидрофуран.

Таблица 3

Термическая и термоокислительная устойчивость полиамидов 1,2- и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана

Образец, №	Исходное вещество		Температура начала изменения в весе, °С		Максималь- ный привес образца на воздухе, %	Температура достижения максималь- ного привеса на воздухе, °С	Температур- ный интер- вал интен- сивного раз- ложения в гелии **, °С	Коксовый остаток, %		
	диамин	кислота *	в гелии	на воздухе				в гелии	при 750°	при 900°
								на воздухе при 800°		
1	<i>m</i> -Фенилендиамин	A	420	410	14,9	520	470—580	95	96	67
		B	410	420	9,0	520	420—560	92	92	66
2	<i>n</i> -Фенилендиамин	A	420	410	7,9	490	435—550	93	94	47
		B	410	420	4,0	500	440—550	89	91	62
3	<i>n,n'</i> -Диаминодифенил	A	400	400	4,4	530	440—550	93	96	45
		B	410	420	4,0	500	470—560	88	89	52
4	<i>n,n'</i> -Диаминодифенилоксид	A	410	410	12,7	460	420—560	91	92	49
		B	400	380	—	—	420—560	89	90	33
5	<i>n,n'</i> -Диаминодифенилсульфон	A	380	410	9,0	490	400—570	87	87	45
		B	380	370	—	—	440—520	82	82	60
6	9,9-Бис-(<i>n</i> -аминофенил)флуорен	A	415	420	2,2	—	440—540	86	87	30
		B	450	420	—	—	460—580	87	89	47
		B	410	390	—	—	450—620	55	53	13
7	4',4"-Диаминодифенилфталид	A	400	400	—	—	450—580	86	87	36
		B	430	435	—	—	450—560	83	85	45
		B	360	380	—	—	440—600	50	48	16

* А — полиамиды на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана, Б — 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана, В — терефталевой кислоты.

** За температурный интервал интенсивного разложения взят интервал между двумя точками пересечения касательных к соответствующим ветвям S-образной кривой ТГА.

Синтезированные полиамиды аморфны, за исключением полимеров на основе анилинфлуорена и бензидина; эти полимеры имеют кристаллическую, сравнительно низкоупорядоченную структуру.

Карборанодержащие полиамиды отличаются необычным поведением при нагревании на воздухе, и в отличие от обычных ароматических полимеров на кривых ТГА они показывают резкое увеличение в весе, что особенно ярко выражено у полиамидов *m*-карборандикарбоновой кислоты [7].

В случае полиарилатов с карборановыми группами в цепи [6, 8] такое явление не наблюдалось.

Изучение термоокислительной устойчивости полиамидов 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана [2] и 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана показывает, что температуры начала изменения в весе на воздухе в условиях динамического ТГА для этих полимеров практически одинаковы и лежат в пределах 410–420°, за исключением полимеров *n,n'*-диаминодифенилоксида и *n,n'*-диаминодифенилсульфона, температуры начала изменения в весе которых составляют 380 и 370° соответственно (рис. 1).

Температурный интервал достижения максимального привеса у полиамидов *m*-изо-

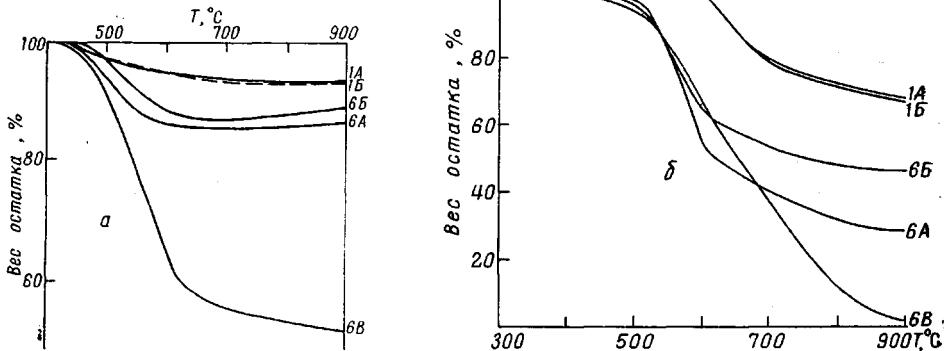


Рис. 1. Кривые ТГА (а, б) и ДТА (в) полиамидов при нагревании в гелии (а) и на воздухе (б, в). Цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 3

мера бис-(*n*-карбоксифенил)карборана составляет 500–520° (табл. 3). Однако величина привеса у этих полимеров по сравнению с соответствующими полиамидами *o*-изомера бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и в особенности *m*-карборандикарбоновой кислоты [7] гораздо ниже, и наблюдается этот эффект лишь у полимеров на основе бензидина, *m*- и *n*-фенилендиаминов (табл. 3, образцы 1Б, 2Б, 3Б).

Температура начала изменения в весе в инертной атмосфере находится в интервале 380–420° для полимеров 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-карборана и 380–450° для полимеров 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана.

Если сравнивать уменьшение в весе полимеров при 750° (выше этой температуры на кривых ТГА отмечается небольшое увеличение в весе, очевидно, за счет окисления карборановых фрагментов в полимере сле-

Таблица 4

Характеристики фракций полиамида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена

Фракция, №	Полимер синтезирован в среде						
	диметилацетамида			Фракция, №	тетрагидрофуран — вода		
	[η], д.л./г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	циклогексанон		[η], д.л./г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	(циклогексанон)
1	0,624	—	35	1	0,61	—	35,8
2	0,800	—	50	2	0,84	0,73	38,1
3	0,812	0,555	45	3	1,07	—	74,2
4	0,975	0,685	69	4	1,11	—	86,6
5	1,105	—	81,5	5	1,14	0,98	82,3
6	1,30	0,95	94,5	6	1,22	—	101
7	1,44	—	62,2	7	1,45	—	99
8	1,55	1,18	115	8	1,50	1,17	120
9	1,68	—	126	9	1,58	—	119
10	2,05	1,60	185	10	1,72	—	89,2
11	2,40	—	199	11	2,42	1,64	219
12	2,82	2,36	231	12	2,94	1,98	303
13	3,12	1,90	287	—	—	—	—
14	3,25	—	244	—	—	—	—

Таблица 5

Параметры уравнения Марка — Хаувинка для полимера на основе 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена

Полимер синтезирован в среде	Растворитель			
	N-метилпирролидон		циклогексанон	
	$K \cdot 10^4$	a	$K \cdot 10^4$	a
Диметилацетамида	2,098	0,763	2,854	0,707
Смеси тетрагидрофуран — вода	2,327	0,749	4,660	0,669

дами кислорода, содержащегося в гелии), то нельзя не обратить внимание на меньшие потери в весе (в среднем на 3,0–4,5%) у полиамидов на основе 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана.

Для сравнения нами в аналогичных условиях были сняты также кривые ТГА полиамидов терефталевой кислоты и таких диаминов, как 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорен и 4',4"-диаминодифенилфталид.

Оказалось, что эти полиамиды начинают показывать уменьшение в весе при температуре на 20–30° ниже, чем в случае карборансодержащих полимеров. Основное различие в характере деструкции полиамидов с карборановыми группами в цепи и обычных полиамидов заключается в меньшей скорости разложения первых при сравнительно одинаковых температурных интервалах интенсивного разложения. Потери в весе у карборансодержащих полиамидов ниже, чем у обычных ароматических полиамидов, в 3–5 раз.

Как уже было отмечено выше, свойства карборансодержащих полимеров, синтезированных в среде диметилацетамида и смеси тетрагидрофуран — вода, приведенные в табл. 1, оказались довольно близки. На основании проведенных ранее исследований [11] можно было предполагать, что метод получения полимера может отразиться на свойствах растворов.

Относительно свойств растворов полиамидов, синтезированных перечисленными выше методами, в литературе имеется очень мало сведений

[9, 10]. В отличие от использованных нами для определения характеристической вязкости и молекулярного веса полимеров растворителей (*N*-метил-2-пирролидон и циклогексанон) в этих работах использовали иные растворители, поэтому провести сравнение полученных нами данных с литературными не представлялось возможным.

Оказалось, что зависимости вязкости от молекулярного веса для полiamидов 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана, синтезированных в вышеуказанных средах, различаются очень незначительно (табл. 4).

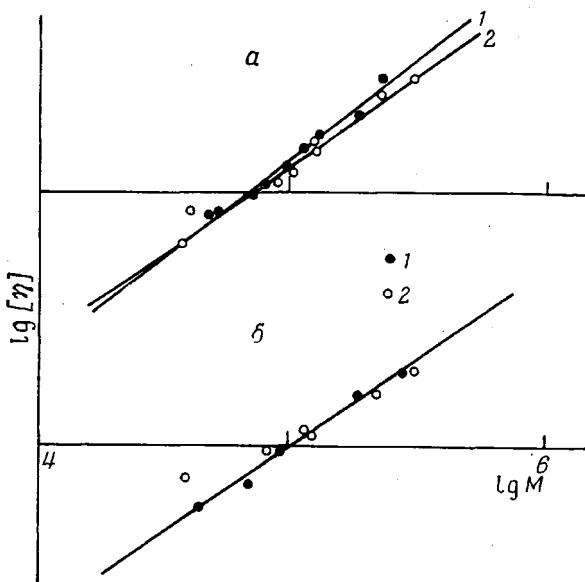


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса полiamидов 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена и *N*-метил-2-пирролидоне (а) и в циклогексаноне (б):
1 — полимер получен в диметилацетамиде, 2 — в смеси тетрагидрофуран — вода

Как видно из рис. 2, в менее полярном растворителе — циклогексаноне — только в низкомолекулярной области для полимера, синтезированного в смеси тетрагидрофуран — вода, заметно некоторое отклонение от прямолинейной зависимости, рассчитанной для полимера, полученного поликонденсацией в диметилацетамиде.

Следует отметить также, что значения параметров уравнения Марка — Хаувинка в нашем случае для циклогексанона и *N*-метил-2-пирролидона довольно близки (табл. 5).

Экспериментальная часть

Исходные соединения и растворители после очистки имели константы, соответствующие описанным в литературе.

Синтез полiamида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и *m*-фенилендиамина в среде диметилацетамида. К раствору 0,324 г (0,003 моля) *m*-фенилендиамина в 3 мл диметилацетамида, охлажденному до -30° в атмосфере сухого аргона, добавляли 1,2646 г (0,003 моля) хлорангидрида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и перемешивали реакционную смесь при -30° в течение 1 часа и еще 2 часа при комнатной температуре. По окончании процесса реакционную массу разбавляли диметилацетамидом до концентрации 5–7% и выливали в воду. Полимер отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили в вакууме при 80° , затем повторно растворяли в диметилацетамиде, осаждали из раствора водой, отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили в вакууме 10^{-3} мм при 120° в течение 5 час.

В аналогичных условиях были получены полiamиды на основе других ароматических диаминов, приведенных в табл. 3.

Синтез полiamида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена в среде тетрагидрофурана — вода [3]. К раствору 2,088 г (0,006 моля) 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена в 10 мл тетрагидрофурана и 20 мл (0,6 моль/л) водного раствора соды при интенсивном перемешивании (5000 об/мин) приливали раствор 2,526 г (0,006 моля) хлорангидрида 1,7-бис-(*n*-карбоксифенил)карборана в 10 мл тетрагидрофурана. Синтез проводили при

комнатной температуре в течение 20 мин. По окончании процесса реакционную массу выливали в воду, отфильтровывали полимер, промывали водой, этанолом и сушили при 80° в вакууме. Выход полимера — количественный.

Образцы полиамидов, предназначенные для фракционирования и исследования свойств растворов, дополнительному переосаждению не подвергали.

Фракционирование полимеров проводили методом распределения между жидкими фазами по методике [12]. В качестве растворителя использовали смесь тетрахлорэтан : фенол (3 : 1 по весу), осадитель — *n*-гептан. Вязкость измеряли в вискозиметре с «висящим» уровнем при температуре 25 ± 0,1° в двух растворителях: N-метил-2-пирролидоне и циклогексаноне. Измерение молекулярных весов проводили на фотогениодиффузометре фирмы «Sofica» при $\lambda = 5641 \text{ \AA}$ в циклогексаноне. Значения инкремента показателя преломления для исследованных полимеров оказались совпадающими и равными $\Delta n / \Delta c = 0,238$. На основании проведенных измерений были определены параметры уравнения Марка — Хаувинка.

Термическая устойчивость полиамидов 1,7-бис-(*p*-карбоксифенил)карборана была исследована методом динамического термогравиметрического анализа на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция) в атмосфере гелия при скорости нагревания 5 град/мин и навеске 20 мг; термоокислительная — на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 4,5 град/мин и навеске в среднем 80 мг.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы полиамиды 1,7-бис-(*p*-карбоксифенил)карборана. Установлено, что этим полимерам по сравнению с соответствующими полиамидами 1,2-бис-(*p*-карбоксифенил)карборана свойственны несколько большие температуры размягчения и лучшая растворимость.

2. Полиамиды 1,7-бис-(*p*-карбоксифенил)карборана по данным динамического ТГА обладают высокой термической и термоокислительной устойчивостью.

3. Определены параметры уравнения Марка — Хаувинка в N-метил-2-пирролидоне и циклогексаноне для полиамидов 1,7-бис-(*p*-карбоксифенил)-карборана, синтезированных в разных средах.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, В. И. Станко, Т. Н. Вострикова, Авт. свид. 235299, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 5, 74.
2. В. В. Коршак, П. М. Валецкий, Л. А. Гливка, С. В. Виноградова, Н. С. Титова, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А14, 1043, 1972.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
4. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
5. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б10, 407, 1968.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А14, 1306, 1972.
7. В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Л. А. Лейтес, Высокомолек. соед., А13, 1517, 1971.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А13, 848, 1971.
9. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A1, 1147, 1963.
10. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 57, 1969.
11. С. А. Павлова, Диссертация, 1970.
12. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.

POLYAMIDES BASED ON 1,7-bis-(*p*-CARBOXYPHENYL)CARBORANE

P. M. Valetskit, L. A. Glivka, L. V. Dubrovina,
S. V. Vinogradova, V. G. Danilov, V. I. Stanko,
V. V. Korshak

Summary

Polyamides based on 1,7-bis-(*p*-carboxyphenyl)carborane have been synthesized in dimethylacetamide solution and a tetrahydrofuran — water mixture, and their properties have been studied.