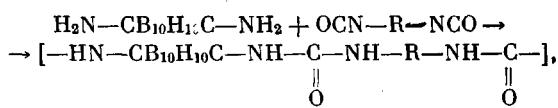


**ПОЛИМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ
1,7-(*m*-КАРБОРАНИЛЕН)ДИАМИНА**

***H. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. П. Пригожина,
А. И. Соломатина***

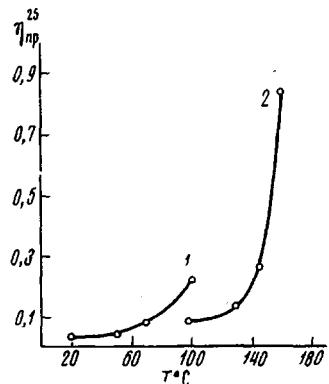
Одним из методов синтеза полимеров является реакция диаминов с диизоцианатами, которая приводит к образованию полимочевин. Полимочевины имеют обычно высокие температуры плавления и плохую растворимость, что значительно затрудняет переработку этих полимеров. Можно было предполагать, что при введении в основную цепь полимочевин объемных карбоновых ядер растворимость их увеличится. С этой целью была проведена работа по синтезу и исследованию карбонсодержащих полимочевин, полученных взаимодействием 1,7-(*m*-карборанилен)диамина с различными диизоцианатами по схеме



где $\text{R} = (-\text{CH}_2-)_6; -\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3-; -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ и $-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$.

Взаимодействие 1,7-(*m*-карборанилен)диамина с диизоцианатами проходит в различных растворителях: *m*-крезоле, толуоле, тетрагидрофуране, ацетоне, диглиме. При комнатной температуре реакция останавливается на стадии образования олигомеров с реакционноспособными концевыми группами. Так, при взаимодействии 1,7-(*m*-карборанилен)диамина с толуилиндизоцианатом в ацетоне при комнатной температуре образуются олигомеры, в ИК-спектре которых наблюдаются полосы поглощения, соответствующие изоцианатным группам (2200 cm^{-1}) и исчезающие при обработке олигомера метанолом. При взаимодействии 1,7-(*m*-карборанилен)диамина с гексаметилендизоцианатом в диглиме полимочевина с максимальной приведенной вязкостью образуется при 100° (рисунок, кривая 1). При дальнейшем увеличении температуры реакции получаются нерастворимые полимеры. По-видимому, при температурах выше 100° с гексаметилендизоцианатом взаимодействуют оба водорода аминных групп 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и олигомеров, что приводит к образованию полимера спиральной структуры. Ароматические диизоцианаты взаимодействуют с 1,7-(*m*-карборанилен)диамином в диглиме при более высоких температурах, чем алифатические диизоцианаты. Ароматические полимочевины с максимальной $\eta_{\text{пр}}$ получаются при 160° (рисунок, кривая 2). Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к образованию нерастворимых полимеров.

Все полученные нами карбонсодержащие полимочевины являются неплавкими, светлыми порошками, хорошо растворимыми в растворителях амидного типа (диметилсульфоксиде и N-метилпирролидоне), а поли-(*m*-карборанилен)мочевина, кроме того, растворима в ацетоне и дигли-



Зависимость $\eta_{\text{пр}}^{25}$ поли-(*m*-карбораниленгексаметилен) (1) и поли-(*m*-карборанилентолуилиден) мочевин (2), синтезируемых в растворе в диметилсульфоксиде, от температуры реакции (длительность реакции 1 час)

ме. При хранении в растворителях амидного типа и диметилсульфоксида при комнатной температуре молекулярная масса карборанодержащих полимочевин постепенно уменьшается. Например, η_{pr} раствора поли-(*m*-карборанилен-4,4'-дифенилметан) мочевины в диметилсульфоксиде уменьшается за 5 суток с 0,72 до 0,33 дЛ/г.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров имеются полосы поглощения, характерные для NH (3400 см^{-1}) и CO-групп (1650 см^{-1}). Полоса поглощения, соответствующая карборановому ядру, смешена в область 2500 см^{-1} , что, возможно, связано с частичным превращением карборанового ядра в анион дикарбаундекаборана. Аналогичное явление наблюдали в работе [1] в ИК-спектрах ароматических полiamидов на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина. Исключением является ИК-спектр поли-(*m*-карборанилен) мочевины, в котором полоса поглощения, характерная для карборанового ядра, находится в области 2600 см^{-1} .

По термогравиметрическим данным полученные полимеры, как и полимочевины, не содержащие в цепи карборановые ядра, начинают разрушаться около 200° .

Экспериментальная часть

Синтез поли-(*m*-карбораниленгексаметилен) мочевины. К раствору 0,3 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 2 мл сухого диглакса в токе аргона при перемешивании добавляли 0,29 г гексаметилендиизоцианата, и реакционную смесь выдерживали при 160° 1 час. Через 10 мин. после достижения 100° из реакционного раствора начинал выпадать полимер. После окончания реакции полимер, представляющий собой светлый неплавкий порошок, отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили. Выход 0,57 г (96% от теоретич.). Полимер растворим в диметилсульфоксиде и растворителях амидного типа; $\eta_{\text{pr}}^{25} = 0,22 \text{ дЛ/г}$ (в диметилсульфоксиде, 0,5%-ный раствор).

Найдено, %: C 35,13; H 7,44; $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{B}_{10}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 35,06; H 7,65.

Синтез поли-(*m*-карборанилентолуилиден) мочевины. К раствору 0,3 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 2 мл сухого диглакса в токе аргона добавляли 0,3 г толуилидендиизоцианата и реакционную смесь выдерживали при 160° 1 час. Образовавшийся полимер (светлый неплавкий порошок) отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили; выход 0,55 г (97%); $\eta_{\text{pr}}^{25} = 0,84 \text{ дЛ/г}$ (в диметилсульфоксиде, 0,5%-ный раствор). Полимер растворим в диметилсульфоксиде и растворителях амидного типа.

Найдено, %: C 37,09; H 5,84; N 15,65. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 37,90; H 5,78; N 16,07.

Аналогично был получен полимер на основе 1,7-(*m*-карборанилен)диамина и 4,4'-дифенилметан диизоцианата. Выход 0,7 г (90% от теоретич.); $\eta_{\text{pr}}^{25} = 0,82 \text{ дЛ/г}$ (диметилсульфоксид, 0,5%-ный раствор).

Найдено, %: C 48,70; H 6,16; N 10,80. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 48,08; H 5,70; N 13,20.

Синтез поли-(*m*-карборанилен) мочевины. К раствору 0,65 г 1,7-(*m*-карборанилен)-диизоцианата в 10 мл диглакса в токе аргона при перемешивании прибавляли раствор 0,5 г 1,7-(*m*-карборанилен)диамина в 5 мл диглакса и выдерживали реакционную смесь 0,5 часа при 120° и 1 час при 160° . После окончания реакции полимер выделяли высаживанием в воду, промывали водой и сушили. Получали светлый неплавкий порошок с выходом 0,87 г (76% от теоретич.); $\eta_{\text{pr}}^{25} = 0,14 \text{ дЛ/г}$ (диметилсульфоксид, 0,5%-ный раствор). Полимер растворим в ацетоне, диглаксе, диметилсульфоксиде и растворителях амидного типа.

Найдено, %: C 17,63; H 6,25. $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 17,98; H 6,03.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, Высокомолек. соед., Б15, 422, 1973.