

УДК 541.64:547.415

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА
m-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ТЕТРАМИНАМИ

*V. V. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин,
А. А. Изыннеев*

Методом неравновесной низкотемпературной поликонденсации ароматических тетраминов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты получены и охарактеризованы растворимые полимеры линейной и разветвленной структуры и изучены закономерности их образования.

Показано, что поликонденсация дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с тетраминами в растворе в тетрагидрофуране в присутствии пиридиния приводит к образованию полимеров разветвленной структуры, а в среде *N*-метилпирролидона в зависимости от условий реакции образуются полiamминоамиды линейной или разветвленной структуры.

Цель данной работы — исследование возможности синтеза методом неравновесной низкотемпературной поликонденсации в растворе карборанодержащих полiamминоамидов (ПАА) и их последующее превращение циклогидратацией в полибензимидазолы.

Нами проведена поликонденсация дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с различными ароматическими тетраминами в растворе

в тетрагидрофуране (ТГФ), *N*-метилпирролидоне (МП), пиридине, ацетоне, гексаметилфосфортиамиде в присутствии акцепторов хлористого водорода или без них.

Наиболее эффективными растворителями для поликонденсации дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с тетраминами оказались ТГФ и МП.

Полимеры с наибольшими вязкостными характеристиками как в растворе в ТГФ, так и в МП были получены в интервале температур $-40 - 20^\circ$. При поликонденсации в ТГФ изменение

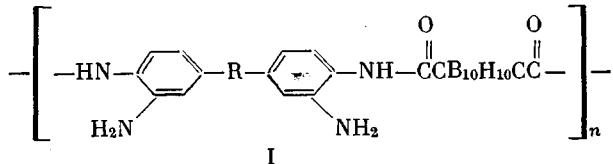
Рис. 1. Влияние концентрации исходных веществ (в расчете на тетрамин) на приведенную вязкость полимеров из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и 3',4,4'-тетраминодифенилоксида, синтезированных в ТГФ (а) и в МП (б):

а: 1 — приведенная вязкость растворимых полимеров и 2 — полимеров, содержащих нерастворимый гель

ние концентрации исходных веществ в пределах 0,05—0,15 моль/л не влияет на величину вязкости полимеров. При концентрации исходных веществ выше 0,15 моль/л происходит образование нерастворимых полимеров (рис. 1, а). В случае поликонденсации в МП с ростом концентрации исходных веществ до 0,5 моль/л наблюдается рост вязкостных характеристик (рис. 1, б). При дальнейшем увеличении концентрации исходных веществ затрудняется перемешивание реакционной массы.

Некоторые специфические закономерности, обусловленные природой растворителя, целесообразно было рассмотреть на примере поликонденсации в МП и ТГФ в отдельности.

При проведении поликонденсации дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с тетраминами в среде МП рост вязкостных характеристик полимеров продолжается в течение 1,5–2,0 час. (рис. 2, а). Элементный состав этих полимеров (табл. 1) близок к составу ПАА общей формулы



с соответствующими значениями радикала R=—O—; —CH₂—; —SO₂—; —.

В ИК-спектрах полученных полимеров имеются полосы поглощения, характерные как для свободных аминогрупп (3400 cm^{-1}), так и для амидных связей (1700 cm^{-1}).

Наличие свободных аминогрупп в этих полимерах подтверждается их способностью образовывать солянокислые соли и взаимодействовать с такими веществами, как изоцианаты, хлорангидриды, ангидриды.

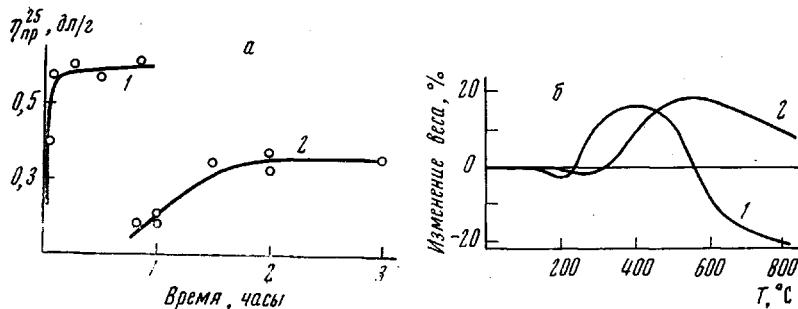
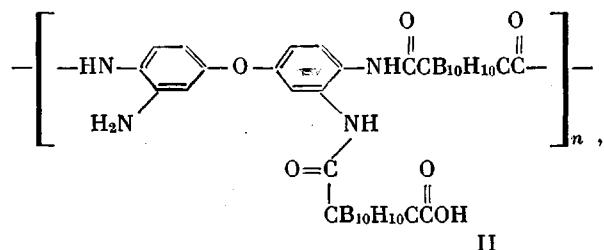


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от времени синтеза (а) и кривые ТГА (б) полимеров на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида:

1 — синтез в МП, 2 — в ТГФ

Изменение соотношения исходных веществ оказывает заметное влияние на молекулярную массу полимеров и элементный состав (табл. 1). По мере увеличения избытка дихлорангидрида полимер структуры I постепенно превращается вначале в разветвленный полимер типа II



а затем в спиртый полимер. Указанная зависимость иллюстрирует избирательное ацилирование двух аминогрупп тетрамина, по мере исчезновения которых, наряду с ростом макромолекулы, возрастает доля участия в реакции аминогрупп, находящихся в *ортого*-положении к амидной связи и образующих разветвленную структуру.

Таблица 1

Влияние соотношения исходных веществ на состав и $\eta_{\text{пр}}$ полимеров на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и тетраминодифенилоксида

| Мольное соотношение дихлорангидрида : тетрамин | Найдено *, % | | | | $\eta_{\text{пр}}^{25}$, дЛ/г (0,5%-ный раствор в МП) |
|--|--------------|------|-------|-------|--|
| | C | H | B | N | |
| 0,9 : 1,0 | — | — | 26,36 | 11,13 | 0,18 |
| 1,0 : 1,0 | 44,68 | 5,54 | 25,13 | 10,30 | 0,20 |
| 1,2 : 1,0 | 41,70 | 5,62 | 27,38 | 11,0 | 0,37 |
| 1,4 : 1,0 | — | — | 27,12 | 10,83 | 0,58 |
| 1,5 : 1,0 | 39,84 | 5,43 | 29,61 | 10,25 | 0,80 ** |
| 1,6 : 1,0 | — | — | 31,67 | 9,12 | 0,76 ** |
| 1,8 : 1,0 | 38,37 | 5,70 | 35,72 | 6,31 | 0,42 ** |
| 2,0 : 1,0 | 38,76 | 5,47 | 35,91 | 7,45 | Полимер не-растворим |

* Вычислено, %: для структуры I с R = O: C 45,17; H 5,24; B 25,41; N 13,12; для структуры II с R = O: C 37,52; H 5,01; B 33,78; N 8,75.

** Полимеры содержат нерастворимую фракцию.

Таблица 2

Свойства полимеров на основе равномольных количеств дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и тетраминов

| Исходный тетрамин | Реакционная среда | $\eta_{\text{пр}}^{25}$, дЛ/г (0,5%-ный раствор МП) | Температура начала разложения на воздухе, °C | Коксо-вый остаток полимера при 800°, % |
|-----------------------------------|-------------------|--|--|--|
| 3,3'-4,4'-Тетраминодифенилоксид | ТГФ | 1,35 | 300 | 110 |
| 3,3'-4,4'-Тетраминодифенилметан | | 0,68 | 250 | 105 |
| 3,3'-4,4'-Тетраминодифенилсульфон | | 0,42 | 250 | 105 |
| 3,3'-Диаминобензидин | | 0,54 | 260 | 105 |
| 3,3'-4,4'-Тетраминодифенилоксид | МП | 0,58 | 220 | 80 |
| 3,3'-4,4'-Тетраминодифенилметан | | 0,26 | 200 | 80 |
| 3,3'-4,4'-Тетраминодифенилсульфон | | 0,22 | 200 | 83 |
| 3,3'-Диаминобензидин | | 0,34 | 210 | 80 |

Максимальная приведенная вязкость полимера достигается при соотношении дихлорангидрид : тетраминодифенилоксид 1,5 : 1,0.

Изучение закономерностей поликонденсации тетраминов с дихлорангидридом *m*-карборандикарбоновой кислоты в среде ТГФ с добавкой пиридинина показало, что образование полимера с максимальной приведенной вязкостью происходит в течение нескольких минут и сопровождается его выпадением из раствора.

Полимеры, полученные поликонденсацией дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с 3,3', 4,4'-тетраминодифенилоксидом в ТГФ с добавкой пиридинина, содержат 33—34% бора, что значительно превышает вычисленное его содержание для ПАА структуры I. В ИК-спектрах полимеров наблюдается понижение интенсивности полосы поглощения аминогрупп по сравнению с ПАА структуры I. На основании этих данных следует предположить, что полимеры, полученные в ТГФ, имеют разветвленную структуру типа II.

При проведении поликонденсации в ТГФ использование даже небольшого избытка дихлорангидрида по отношению к тетрамину (1,2 : 1,0) приводит к образованию нерастворимых полимеров.

Все полимеры, полученные в ТГФ и в МП, представляют собой светло-коричневые порошки, растворимые в амидных полярных растворителях (табл. 2).

Термомеханические и термогравиметрические кривые полученных полимеров показывают, что они не размягчаются, а термостойкость их в значительной степени зависит от структуры. Так, ПАА структуры I, имеющие свободные аминогруппы, начинают изменяться при нагревании на воздухе около 200° (рис. 2, б) аналогично *m*-карборансодержащим полiamидам [1], взаимодействующим при этой температуре с влагой воздуха. Полимеры структуры II практически не изменяются до 300°. Следует также отметить, что остаток полимера структуры II при 800° значительно больше, чем остаток у полимеров типа I.

Экспериментальная часть

m-Карборандикарбоновую кислоту и дихлорангидрид *m*-карборандикарбоновой кислоты получали по методике [2].

Синтез полимеров типа II в тетрагидрофуране в присутствии пиридинина. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,002 моля тетрамина в 18 мл ТГФ при -30° прибавляли раствор 0,004 моля тщательно высущенного пиридина и 0,002 моля дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты в 6 мл ТГФ. Реакционную массу перемешивали при этой температуре в течение 30 мин. и выливали в воду. Высаженный порошкообразный полимер светло-коричневого цвета тщательно промывали водой и сушили при 80–100° в вакууме.

Выход полимера – 70–80%; $\eta_{\text{пп}}^{25}$ 0,60–0,80 дл/г (0,5%-ный раствор в МП).

Синтез полимеров структуры I в растворе в МП. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,003 моля тетрамина в 10 мл МП при -30° прибавляли 0,003 моля дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную массу перемешивали при этой температуре в течение 3 час. и выливали в воду. Высаженный порошкообразный полимер светло-коричневого цвета тщательно промывали водой и сушили при 80–100° в вакууме.

Выход 80–89%; $\eta_{\text{пп}}^{25}$ 0,5–0,8 дл/г. Динамический термогравиметрический анализ проводили на дериватографе при нагревании образцов в атмосфере воздуха со скоростью 4,5 град/мин.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., A12, 1866, 1970.
2. D. Grafstein, J. Dvorak, Inorgan. Chem., 2, 1128, 1963.