

УДК 541.64 : 547.371

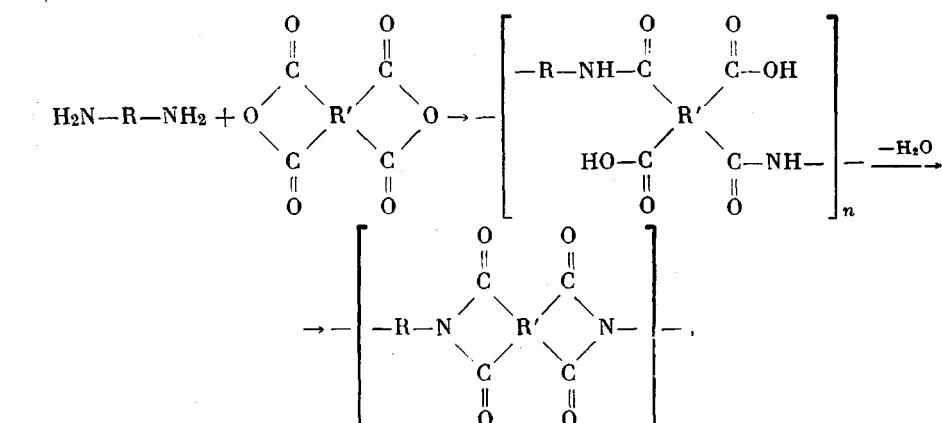
ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ *m*- И *n*-КАРБОРАНИЛЕНДИАМИНОВ

B. B. Коршак, М. П. Пригожина, Н. И. Бекасова

Взаимодействием *m*- и *n*-карборанилендиаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот получены и охарактеризованы *m*- и *n*-карборанодержащие полiamидокислоты и исследована их химическая и термическая циклодегидратация. Установлено, что образование *m*-карборансодержащих полииimidов сопровождается превращением *m*-карборанового ядра в анион дикарбаундекаборана. При химической и термической циклизации полiamидокислот с *n*-карборановыми группировками происходит образование полииimidов без разрушения карборанового ядра.

Ранее на основе *m*- и *n*-карборанилендиаминов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот нами получены карборанодержащие полииimidы [1, 2]. В настоящей работе для синтеза *m*- и *n*-карборанодержащих полииimidов было осуществлено взаимодействие *m*- и *n*-карборанилендиаминов с различными ароматическими диангидридами. Ранее описанные карборанодержащие полииimidы [3] были получены на основе диангидридов карборанодержащих тетракарбоновых кислот. Сведений о полимерах на основе карборанодержащих диаминов в литературе нет.

Синтез полииimidов осуществляли по методике [4] двухстадийным методом с выделением полiamидокислоты и последующей циклодегидратацией

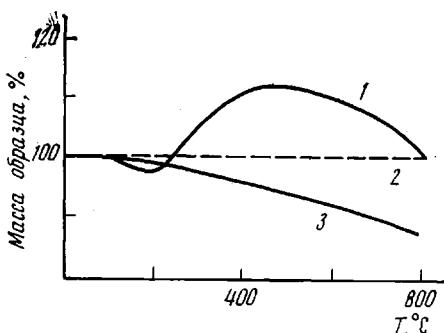


где $\text{R} = -\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$ и $-\overline{\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}}-$,

$\text{R}' = \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---} ; \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---} ; \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---} ; \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---}$

В качестве растворителей для первой стадии реакции использовали нитробензол, сульфолан, α -хлорнафталин, толуол, ТГФ, ацетонитрил. По данным ИК-спектроскопии было установлено, что *m*- и *n*-карборанилендиамины не взаимодействуют с ароматическими диангидридами при комнатной температуре ни в одном из вышеуказанных растворителей, по-види-

мому, из-за низкой реакционной способности (реакционная способность *m*- и *n*-карборанилендиаминов близка к реакционной способности *n*-нитроанилина). Образование полиамидокислот начинается по ИК-спектроскопическим данным приблизительно при 40°. В спектре полимера появляются полосы поглощения амидных групп 1680 и 3400 cm^{-1} и уменьшается полоса ангидридных групп (1840 cm^{-1}). Наиболее высокомолекулярные



Кривые ТГА полиимидов на основе *m*-карборанилендиамина и диангидридов пиромеллитовой (1, 2) и 3, 3', 4, 4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (3); 1, 3 — нагревание на воздухе, 2 — в атмосфере гелия

полиамидокислоты синтезировали в растворе в нитробензоле при 90—110° в течение 3 час.

Все полученные *m*- и *n*-карборансодержащие полиамидокислоты — светлые порошки, $\eta_{\text{пр}}=0,10—0,50 \text{ дL/g}$ (таблица), хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. *n*-Карборансодержащие полиамидокислоты практически не изменяют вязкостные характеристики при хранении в сухом состоянии в растворе в N-метилпирролидоне.

Полиамидокислоты с *m*-карборановыми фрагментами в цепи разрушаются при хранении на воздухе. Вязкостные характеристики этих полимеров после хранения в течение 1 месяца в сухом состоянии понижаются с 0,35 до 0,20 dL/g , а в растворе в N-метил-2-пирролидоне почти такое же уменьшение вязкостных характеристик происходит в результате двухнедельного хранения.

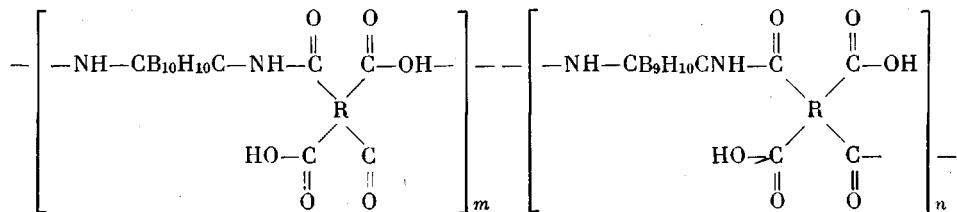
Свойства *m*- и *n*-карбораниленсодержащих полиамидокислот и полиимидов

Исходный диангидрид тетракарбоновой кислоты	Полиамидокислоты		Полиимиды			
	выход, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, dL/g	выход после циклизации, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, dL/g	температура начала разложения **, °C	коксовый остаток при 800° (на воздухе), %
Полимеры на основе <i>m</i>-карборанилендиаминов						
Пиromеллитовой	84	0,50	91	0,30	260	100
3,4,3',4'-Бензофенонтетракарбоновой	67	0,35	95	0,30	250	—
3,4,3',4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	74	0,35	85	0,20	230	87
3,4,3',4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой	61	0,15	—	—	—	—
Полимеры на основе <i>n</i>-карборанилендиаминов						
Пиromеллитовой	95	0,40	77	0,40	450	—
3,4,3',4'-Бензофенонтетракарбоновой	75	0,40	70	0,45	440	79
3,4,3',4'-Дифенилоксидтетракарбоновой	71	0,10	76	0,15	430	88
3,4,3',4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой	89	0,15	79	0,15	440	—

* При 25° в N-метил-2-пирролидоне.

** Из кривых ТГА.

дельного хранения. Нестойкость *m*-карборансодержащих полiamидокислот при хранении, вероятно, можно объяснить присутствием в этих полимерах дикарбаундекаборатных группировок, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (полосы поглощения колебаний В—Н-связи в области 2560 см^{-1}). В данном случае, так же как и при синтезе полiamидов из *m*-карборанилендиамина и дихлорангидридов ароматических кислот [1], процесс образования полимера сопровождается частичным превращением *m*-карборановых группировок в дикарбаундекаборатные, в результате чего получаются полiamидокислоты структуры



По-видимому, наличие термически и гидролитически неустойчивых дикарбаундекаборатных группировок в полiamидокислотах и является причиной их деструкции при хранении.

Вероятно, по той же причине термическая циклодегидратация *m*-карборансодержащих полiamидокислот в соответствующие полииимидаe всегда сопровождается уменьшением вязкостных характеристик полимеров (таблица). Структура *m*-карборансодержащих полииимидаe подтверждается данными ИК-спектроскопии, в которых присутствуют полосы поглощения имидных циклов ($1720-1775\text{ см}^{-1}$). Данные элементного анализа этих полимеров плохо соответствуют теоретически вычисленному из-за разрушения *m*-карборанового ядра, в то время как в *n*-карборансодержащих полииимидаe, где нет разрушения *n*-карборанового ядра, данные элементного анализа полностью соответствуют теоретически вычисленному.

n-Карборансодержащие полiamидокислоты химической циклизацией смесью пиридина с уксусным ангидрилом (1:1) при комнатной температуре или термической циклодегидратацией в вакууме при $220-240^\circ$ превращали в соответствующие полииимидаe, структуру которых подтверждали данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре полимеров присутствуют полосы поглощения имидных циклов (1720 и 1775 см^{-1}) и В—Н-связь карборанового ядра (2600 см^{-1}) и отсутствуют полосы NH-групп (3400 и 1680 см^{-1}).

Все полученные полииимидаe растворимы в амидных растворителях. *m*-Карборансодержащие полииимидаe, не размягчаясь, начинают разлагаться при нагревании на воздухе при 250° (рисунок).

Почти все *n*-карборансодержащие полииимидаe по данным термомеханических испытаний размягчаются с разложением при $400-450^\circ$.

n-Карборансодержащие полииимидаe не меняют состава при кипячении в воде, 30% H_2SO_4 и нагревании при 120° в N-метил-2-пирролидоне в течение 8 час. Кипячение в 40% -ной щелочи разрушает *n*-карборансодержащие полииимидаe по имидным связям. По данным ТГА масса образцов *n*-карборансодержащих полииимидаe при нагревании на воздухе постепенно уменьшается и составляет при $800^\circ \sim 80\%$ (рисунок и таблица). При нагревании *m*-карборансодержащих полииимидаe на воздухе при 250° наблюдается увеличение массы полимеров, вероятно, за счет взаимодействия присутствующих в этих полимерах дикарбаундекаборатных группировок с кислородом и влагой воздуха. Это взаимодействие в некоторых случаях проходит исключительно энергично. Нагревание в инертной атмосфере приводит к образованию термостойких сшитых недеформируемых структур.

m- и *n*-Карборанилендиамины получали по методикам [1, 2]. Пиромеллитовый дигидрид возгоняли при 220–230°/1–3 тор. Остальные диангидриды тетракарбоновых кислот перекристаллизовывали из уксусного ангидрида.

Синтез полииамида из *n*-карборанилендиамина и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенон-тетракарбоновой кислоты проводили следующим образом. В трехгорлую колбу с мешалкой в токе инертного газа загружали 0,3 г *n*-карборанилендиамина, 0,58 г диангидрида, 4 мл нитробензола и медленно поднимали температуру до 90°. Приблизительно через 30 мин. из прозрачного раствора выпадал осадок полiamидокислоты. Реакционную смесь выдерживали 2 часа при 90°, осадок фильтровали, промывали эфиrom и экстрагировали в аппарате Сокслета от нитробензола в течение 8 час. Выход полiamидокислоты 0,64 г (75%), $\eta_{\text{пп}}^{25}=0,40 \text{ дL/g}$ (0,5%-ный раствор в N-метил-2-пирролидоне).

Полученную полiamидокислоту в количестве 0,64 г подвергали циклодегидратации при 240° в вакууме в течение 6 час. и получали 0,45 г полииамида (выход 70%), $\eta_{\text{пп}}^{25}=0,45 \text{ дL/g}$.

При циклодегидратации полiamидокислот смесью уксусного ангидрида и пиридина в соотношении 1:1 при комнатной температуре в течение 48 час. получили полиимид с $\eta_{\text{пп}}^{25}=0,40 \text{ дL/g}$.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, Высокомолек. соед., **B15**, 422, 1973.
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина, ВИНТИ, Деп. № 1881–74, 1974.
3. В. В. Коршак, В. И. Станко, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Т. А. Бурцева, Л. А. Гливка, Н. С. Тигова. ВИНТИ, Деп. № 5752–73, 1973; РЖХим, 170369 деп. 1973.
4. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.