

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 2

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИОКСИАМИДОВ

*М. А. Сурикова, Ю. И. Толчинский, С.-С. А. Павлова,
И. В. Журавлева, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак*

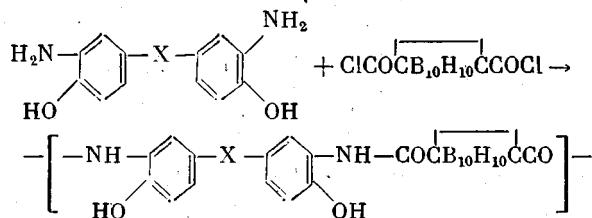
Акценторно-катализитическим полиамидированием в растворе синтезированы не описанные ранее *n*-карборансодержащие полиоксиамиды-поли-4,4'-диокси-3,3'-(*n*-карбораниленамида)арилены, где арил: дифенилметан, дифенилпропан, дифенилсульфон, дифенилоксид. Исследованы их химическая стабильность, тепло- и термостойкость. Проведено сравнительное термогравиметрическое исследование *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов и поли-4,4'-диокси-3,3'-изофталамидодифенилметана в инертной атмосфере с одновременным хроматографированием газообразных продуктов. Выявлено различие в характере термического поведения *m*- и *n*-карборансодержащих образцов полимеров, обусловленное различием химических и термических свойств изомерных *m*- и *n*-карборановых группировок, входящих в цепь макромолекулы.

Ранее нами был описан синтез *m*-карборансодержащих полиоксиамидов [1], отличающихся от ароматических полиоксиамидов без карборановых фрагментов лучшей растворимостью и значительно большей термостойкостью.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию *n*-карборансодержащих полиоксиамидов, а также сравнению их свойств со свойствами *m*-карборансодержащих аналогов.

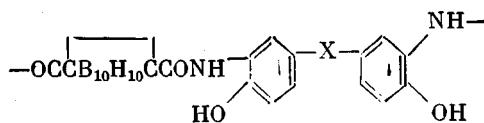
С различием в свойствах изомерных *m*- и *n*-карборанов (различная электроотрицательность, полярность, летучесть, термостойкость и др.) в значительной мере связаны различия в свойствах полимеров, получаемых на их основе. Так, на примере карборансодержащих полиамидов и полиэфиров можно видеть, что аналогичные по структуре полимеры *m*- и *n*-карборанов отличаются по растворимости из-за различной упорядоченности макромолекул и по тепло- и термостойкости из-за различной химической и термической устойчивости *m*- и *n*-карборановых группировок, входящих в цепь макромолекулы [2-4].

Полиоксиамиды, проявляя свою специфику, не составляют исключения в этом отношении. Свойства не описанных ранее *n*-карборансодержащих полиоксиамидов, которые синтезированы из дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и бис-(оксиаминов) по реакции



аналогично полиоксиамидам на основе *m*-карборана [1], приведены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства *n*-карборансодержащих полиоксиамидов



(Полимеры получены в смеси ТГФ – пиридина)

Обозна- чение	Х	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дЛ/г (0,5%-ный раствор в N-метил- пирроли- доне)	M *	Т. раз- мягч., °С **, (воздух)	Остаток после на- гревания на воздухе до 900°, %	Анализ, % ***			
						C	H	B	N
I	-CH ₂ -	2,06	10 000	~ 220	80	47,95	5,45	24,66	6,24
		0,85				47,80	5,17	25,35	6,58
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,70	9000	~ 270	75	49,20	6,07	21,92	6,56
						50,20	5,72	23,75	6,16
III	-SO ₂ -	0,30	—	~ 240	—	39,32	4,20	22,53	5,91
						40,40	4,21	22,70	5,88
IV	-O-	1,10	9000	~ 220	75	44,66	4,81	23,29	5,95
		0,42				44,75	4,69	25,17	6,52

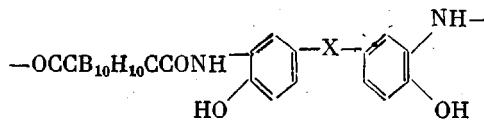
* Методом седиментации в ультрацентрифуге.

** Определена по термомеханическим кривым.

*** В числителе найдено, в знаменателе вычислено.

Таблица 2

Химическая стойкость карборансодержащих полиоксиамидов



Обозна- чение	Х	$\eta_{\text{пр}}^{25}$, дЛ/г (0,5-ный раствор в N-метилпирролидоне)				после обработки 5%-ным водным раствором KOH в течение 170 час. при 20°	
		исходный полимер	после 8 час. кипячения				
			в воде	в 5%-ном водном ра- створе H ₂ SO ₄	в 40%-ном водном ра- створе H ₂ SO ₄		
I'	-CH ₂ -	0,49	0,49	0,45	0,31	0,40	
II'	-C(CH ₃) ₂ -	0,52	0,52	0,50	0,47	—	
III'	-SO ₂ -	0,29	0,29	0,29	0,25	—	
IV'	-O-	0,43	0,43	0,43	0,35	—	

***m*-Карборансодержащие полиоксиамиды**

I'	-CH ₂ -	0,49	0,49	0,45	0,31	0,40
II'	-C(CH ₃) ₂ -	0,52	0,52	0,50	0,47	—
III'	-SO ₂ -	0,29	0,29	0,29	0,25	—
IV'	-O-	0,43	0,43	0,43	0,35	—

***n*-Карборансодержащие полиоксиамиды**

I	-CH ₂ -	0,70	0,70	0,70	0,59	0,59
II	-C(CH ₃) ₂ -	0,66	0,66	0,64	0,60	0,58
III	-SO ₂ -	0,30	0,30	0,29	0,30	—
IV	-O-	0,56	0,55	0,55	0,21	—

Строение *n*-карборансодержащих полимеров подтверждено данными элементного анализа и сравнением их ИК-спектров с ИК-спектром модельного 1,12-бис-(*o*-оксифениленамида) *n*-карборандикарбоновой кислоты, молекулярная масса и элементный анализ которого в свою очередь находятся в полном соответствии с его структурой.

Изомерные *m*- и *n*-карборансодержащие полиоксиамииды различаются по своей термостойкости. Если *мета*-аналоги, судя по термомеханическим кривым, неплавки [1], то *n*-карборансодержащие полиоксиамииды размягчаются в диапазоне 220–270° (табл. 1). По химической стойкости *n*-карборансодержащие полиоксиамииды мало отличаются от своих *мета*-аналогов (табл. 2).

Существенно различаются изомерные *m*- и *n*-карборансодержащие полиоксиамииды по термостойкости. Это видно при сравнении хода термогравиметрических кривых образцов полимеров на воздухе (рис. 1): *m*-карборансодержащие полимеры окисляются значительно раньше *n*-изомеров (температура максимального привеса 400 и 500° соответственно). Начальная стадия изменения веса образцов *n*-изомеров, так же как и *m*-изомеров, лежит в области 100–300°.

Это связано с удалением адсорбционной влаги (содержание влаги по Фишеру в полимерах составляет 3–5%) и с выделением воды в результате превращения полиоксиамидов в соответствующие полибензоксазолы. Увеличение в весе образцов *m*-карборансодержащих полиоксиамидов в интервале температур 250–450°, которое наблюдалось ранее и для полиамидов *m*-карборандикарбоновой кислоты [2, 5], является результатом окисления кислородом воздуха продуктов расщепления *m*-карборановой группировки под влиянием амидной группы, а также гидролитического превращения этих продуктов.

n-Карборановый фрагмент в полиоксиамидах, так же как и в полиамидах *n*-карборандикарбоновой кислоты [4], устойчив к действию амидной группы и начинает окисляться лишь при температурах выше 400°, в результате чего наблюдается увеличение веса образцов полимеров в области температур 400–600°. Исследование термостойкости карборансодержащих полиоксиамидов в инертной среде с газохроматографическим определением летучих продуктов деструкции показало, что независимо от строения полимера (мостиковых фрагментов в исходном *bis*-(оксиамине)), начало разложения полиоксиамидов *m*-карборана лежит в области более низких температур, чем для *n*-карборановых аналогов, но при достижении определенной глубины разложения (~10% потерь в весе) происходит замедление процесса распада полимеров с образованием устойчивой структуры (рис. 2).

n-Карборансодержащие полиоксиамииды разлагаются более интенсивно, чем полиоксиамииды *m*-карборана. Для этих образцов также характерно достижение определенной глубины разложения полимера (20% потерь в весе) с последующим торможением и созданием устойчивой структуры (рис. 2). Специфика влияния мостикового фрагмента в *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидах на их термостойкость заметно не проявляется (исключением является $C(CH_3)_2$ -группа), в отличие от влияния аналогичного набора мостиковых структур в исходном *bis*-(оксиамине), предложенного в работе [6] для ароматических полибензоксазолов. В то же время при сравнении *m*- и *n*-карборансодержащих образцов полимеров для всех 4 исследованных типов мостиковых структур видно, что *n*-карбо-

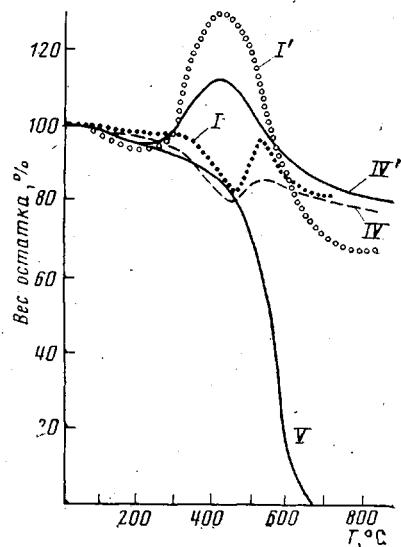


Рис. 1. Кривые ТГА карборансодержащих полиоксиамидов при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин; здесь и на рис. 2 V – полиоксиамид на основе изофталевой кислоты и 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана

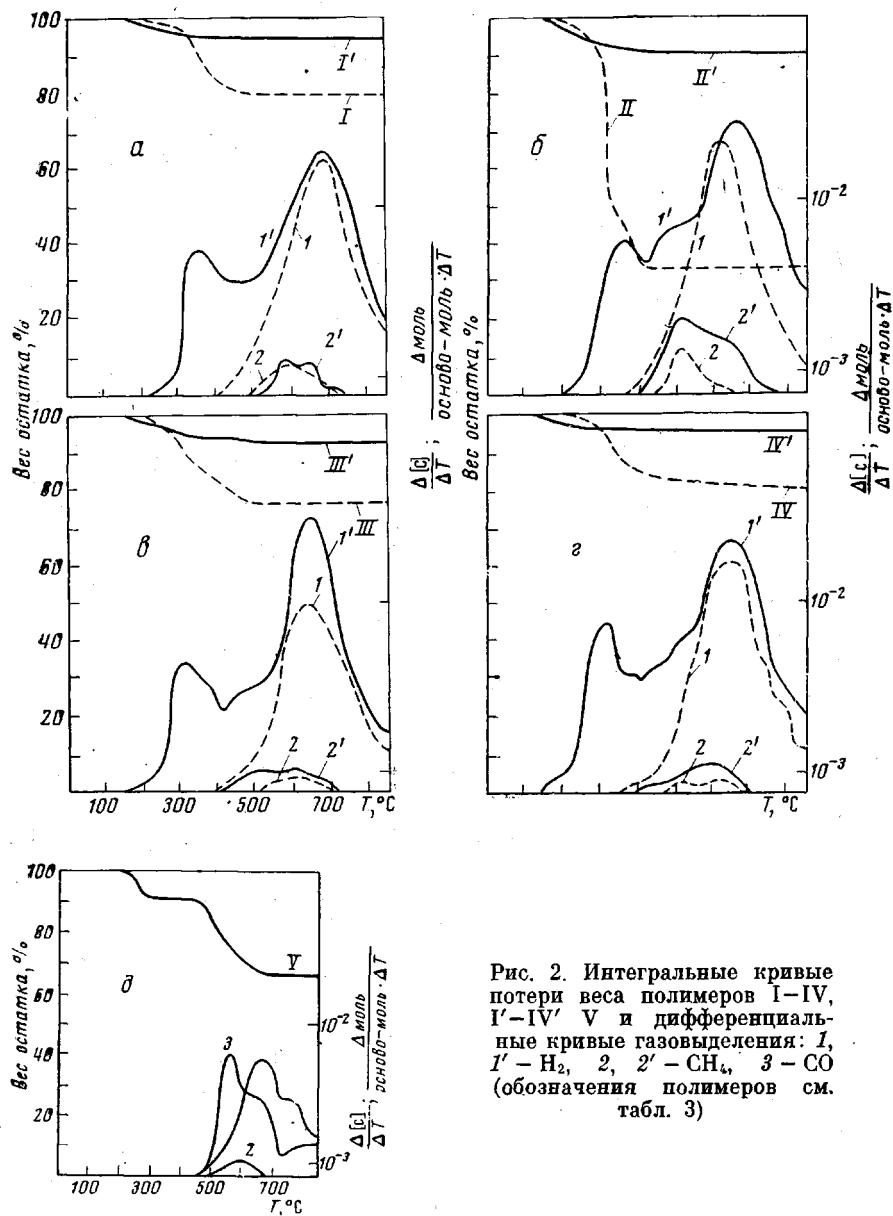


Рис. 2. Интегральные кривые потери веса полимеров I–IV, I'–IV' V и дифференциальные кривые газоизделия: 1, 1' – H₂, 2, 2' – CH₄, 3 – CO (обозначения полимеров см. табл. 3)

рансодержащие полиоксиамииды отличаются большими потерями веса, чем *meta*-аналоги.

Основными газообразными продуктами деструкции *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамиидов являются водород и метан, а в случае образцов на основе 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфона еще и SO₂.

Оксислов углерода при деструкции *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамиидов в условиях динамического ТГА обнаружено не было.

Полиоксиамиид без карборановых группировок выделяет 1,27 моль/осново-моль окиси углерода (табл. 3). Характерной особенностью для *m*-карборансодержащих полиоксиамиидов явилось образование водорода в две стадии (рис. 2). Первая относится к области температур 200–400°, вторая – 400–800° с максимумами пиков при 300 и 650° соответственно. При термодеструкции *n*-карборансодержащих полиоксиамиидов водород выделяется в одну стадию при температуре 400–800° с максимумом пиков

Таблица 3

Выделение газообразных продуктов деструкции полиоксиамидов
(Нагревание до 850°)

Обозна- чение	Структурное звено полиоксиамида	Газообразные продукты, моль/осново- моль (с уче- том потерь массы)	
		водо- род	метан
I'		4,89	0,26
I		3,78	0,21
II'		5,80	0,85
II		3,00	0,18
III'		3,90	0,29
III		2,81	0,41
IV'		4,59	0,24
IV		3,38	0,11
V		1,49	0,09 *

* Выделяется также 1,27 моль/осново-моль CO₂.

при 650°, совпадая по количеству со второй стадией выделения H₂ в *m*-карборановых аналогах. При деструкции *m*-карборановых полиоксиамидов H₂ выделяется на 1 моль/осново-моль больше, чем при деструкции *n*-карборансодержащих полиоксиамидов (табл. 3), т. е. на первой стадии в *m*-изомерах выделяется 1 моль H₂ на звено полимера. Такое явление хорошо объясняется на основании ранее проведенных исследований [1]. На первой стадии, как было показано методом дифференциальной

ИК-спектроскопии, происходит выделение водорода из *m*-карборановых фрагментов полиоксиамидов в результате их превращения под действием амидной группы в анион дикарбаундекаборана, т. е. источником водорода на первой стадии является *m*-карборановое ядро. В обычных ароматических полиоксиамидах выделение водорода наблюдается после 450° (рис. 2, образец V).

При температурах 400–800° водород может выделяться как за счет различных превращений *m*- и *n*-карборановых групп, так и за счет ароматических фрагментов. Доказательством последнего может служить то, что при деструкции полиоксиамида, не содержащего карборановой группировки, как видно из рис. 2 (образец V), водород выделяется в одну стадию с максимумом пика при 650°. Это свидетельствует о непосредственном вкладе реакций конденсации и деструкции ароматических фрагментов в цепи исследованных *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов. Сравнение кривых газовыделения полимеров I–IV и V (рис. 2) показывает, что устойчивые вторичные структуры в случае *n*-карборансодержащих полиоксиамидов образуются значительно раньше (400–500°), чем в случае полиоксиамида без карборановых фрагментов (700°).

Таким образом, в отличие от полиоксиамидов без карборановых группировок особенностью деструктивных процессов *m*- и *n*-карборансодержащих полиоксиамидов является замедление процесса распада полимера и образование устойчивых вторичных структур при температурах 300–500°; следовательно, введение карборановых ядер в ароматические полиоксиамиды приводит к повышению их термической устойчивости.

Исходные вещества. Дихлорангидрид *n*-карборандикарбоновой кислоты получали взаимодействием *n*-карборандикарбоновой кислоты с PCl₅ в серном эфире, выход 95%, т. пл. 102,5–104,5°; по лит. данным, т. пл. 98° [7]. Исходные диоксидамины очищали по методике [1].

Синтез модельных соединений. 1,12-Бис-(оксифениленамид) *n*-карборандикарбоновой кислоты получали из *o*-аминофенола и дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты в инертной атмосфере при комнатной температуре. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона и хлоркальциевой трубкой, загружали 5,25 г *o*-аминофенола, 80 мл сухого ТГФ и 6,36 мл свежеперегнанного триэтиламина. К полученному раствору присыпали 6,14 г дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывали и промывали ТГФ. Из фильтрата удаляли растворитель, а оставшееся масло обрабатывали слабой соляной кислотой. Образовавшийся при этом твердый темный осадок отфильтровывали, растворяли в метаноле, кипятили с активированным углем и высаживали водой. Белый осадок перекристаллизовывали из водного этианола. Выход 75%, т. пл. 315–317°.

Найдено, %: С 46,20; Н 5,59; В 26,10; Н 6,78. C₁₆H₂₂B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: С 46,40; Н 5,36; В 26,10; Н 6,76.

Синтез полимеров. Поли-4,4'-диокси-3,3'-(*m*-карбораниленамидо)дифенилоксид получали следующим образом. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,3104 г 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилоксида в 6 мл ТГФ и 6 мл пиридина при комнатной температуре присыпали 0,364 г дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную массу перемешивали при этой температуре в течение 2 час. и выливали в подкисленную соляной кислотой воду. Высаженный водлокистый полимер тщательно промывали сначала подкисленной, а затем чистой водой для удаления солянокислого пиридина и непрореагировавших исходных веществ и сушили при 70–80°. Выход полимера 0,56 г (97%). Он растворим в N-метилпирролидоне, ДМФ, диметилсульфоксиде, пиридине; η_{пр}²⁵=1,1 дЛ/г (для 0,5%-ного раствора в N-метилпирролидоне).

Найдено, %: С 44,66; Н 4,81; В 23,29; Н 5,95. C₁₆H₂₀B₁₀N₂O₅. Вычислено, %: С 44,75; Н 4,69; В 25,17; Н 6,52. Остальные полиоксиамиды были получены аналогичным образом.

Поли-4,4'-диокси-3,3'-изофталамидодифенилметан синтезировали в инертной атмосфере при комнатной температуре, присыпая 0,2646 г хлорангидрида изофталевой кислоты к раствору 0,3 г 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилметана в 6 мл диметилацетамида и перемешивали раствор при этой температуре в течение 2 час. Реакционную массу выливали в подкисленную воду, промывали осадок водой, затем метанолом и сушили; η_{пр}²⁵=0,2 дЛ/г (для 0,5%-ного раствора в N-метилпирролидоне).

Термическую деструкцию изучали методом динамического ТГА на воздухе на дериватографе, скорость подъема температуры 5 град/мин, а также на электронных термовесах В-60 в токе аргона со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Одновременное определение газообразных продуктов деструкции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, газовую колонку которого подключали к выходу термовесов. Использовали колонку $d=3$ мм и $l=1$ м, заполненную «Рогарас-Q» и термостатированную при 35° с катарометром и газом-носителем аргоном (20 мл/мин).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. А. Сурикова, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A16, 1723, 1974.
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., A12, 1886, 1970.
3. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, С. В. Парашина, Высокомолек. сред., B15, 771, 1973.
4. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., A14, 1761, 1972.
5. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Балыкова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., A14, 1557, 1972.
6. В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Н. С. Забельников, В. Г. Данилов, Ю. Е. Дорошенко, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A16, 2671, 1974.
7. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 912.