

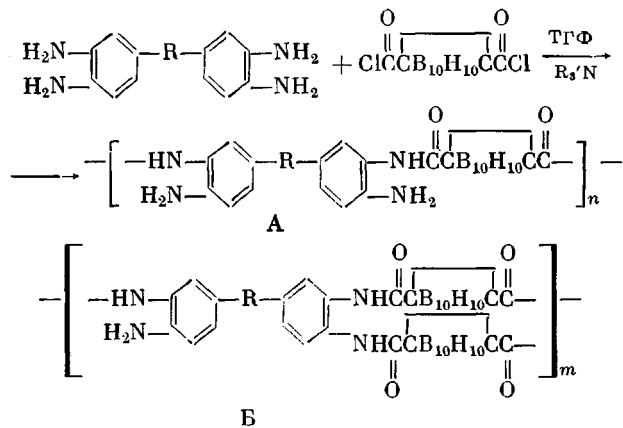
УДК 541.64:547.244

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
n-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИНОАМИДОВ**

***B. B. Коршак, Л. Д. Раднаева, Т. М. Бабчиницер,
Я. В. Генин, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова,
А. А. Изыннеев***

Изучены зависимости между некоторыми свойствами полиаминоамидов на основе *n*-карборандикарбоновой кислоты и ароматических тетраминов и химическим строением их макромолекул. Найдено, что элементный состав, растворимость, способность к химическим превращениям зависят от условий проведения поликонденсации.

При проведении неравновесной поликонденсации эквимольных количеств дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами в растворе ТГФ в присутствии различных третичных аминов происходит образование полиаминоамидов (ПАА) по следующей схеме:



где R=—O—; —CH₂—; —; —SO₂—; R'=C₂H₅; C₄H₉; C₈H₁₇.

Как видно из схемы, в макромолекулы образующихся ПАА могут входить как линейные звенья А, так и разветвленные звенья Б. В зависимости от количественного соотношения звеньев А и Б меняется элементный состав полимеров. При изучении свойств ПАА было обнаружено, что элементный состав, растворимость и способность полимеров к химическим превращениям зависят от условий проведения поликонденсации.

Некоторые свойства *n*-карборансодержащих полiamиноамидов

Полимер, №	R в исходном тетрамине	Третичный амин	Содержание бора в полимере, %	Степень набухания ПАА в ТГФ, %	d, Å	n : m *
1	—	(C ₈ H ₁₇) ₃ N	27,23	140	5,4	13,3:1
2	—	(C ₄ H ₉) ₃ N	29,48	75	5,9	2,8:1
3	—	Хинолин	29,49	—	5,9	2,8:1
4	—	(C ₂ H ₅) ₃ N	32,06	55	5,9	0,9:1
5 **	SO ₂	(C ₆ H ₁₇) ₃ N	20,28	∞	5,4	1:0
6	—SO ₂	(C ₄ H ₉) ₃ N	24,72	115	5,6	5,7:1
7	—SO ₂ —	Хинолин	24,68	—	5,8	5,7:1
8	SO ₂	(C ₂ H ₅) ₃ N	24,55	85	5,6	5,2:1

* Рассчитано из кривых зависимости содержания бора от соотношения звеньев А и Б [3].

** Полимер полностью растворим в ТГФ, остальные — нерастворимы.

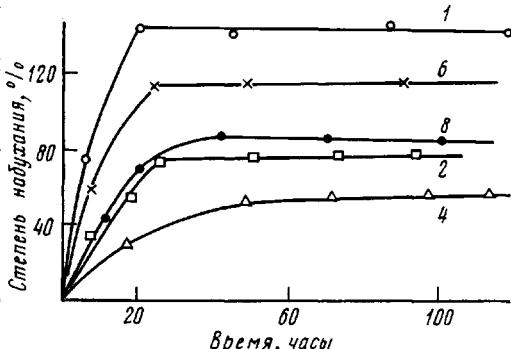
Например, существенное влияние на свойства ПАА оказывает природа третичного амина. Так, все ПАА, синтезированные в присутствии триоктиламина, растворимы в различных органических растворителях; исключением является ПАА на основе 3,3'-диаминобензидина. ПАА, образующиеся при использовании трибутиламина, хинолина и триэтиламина, являются нерастворимыми полимерами. Данные элементного анализа показывают, что содержание бора в нерастворимых ПАА выше, чем в растворимых, что обусловлено, по-видимому, увеличением количества разветвленных звеньев Б в макромолекулах полимеров.

Цель настоящей работы заключается в изучении зависимости между некоторыми свойствами синтезированных ПАА и строением их макромолекул.

ПАА на основе дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина или 3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфона в присутствии различных третичных аминов были сопоставлены по данным элементного анализа, набухаемости и результатам рентгеновских исследований (таблица, рисунок). ПАА на основе 3,3'-диаминобензидина, независимо от строения третичного амина, используемого при поликонденсации, не растворяются, а лишь набухают в ТГФ, амидных растворителях, органических и минеральных кислотах.

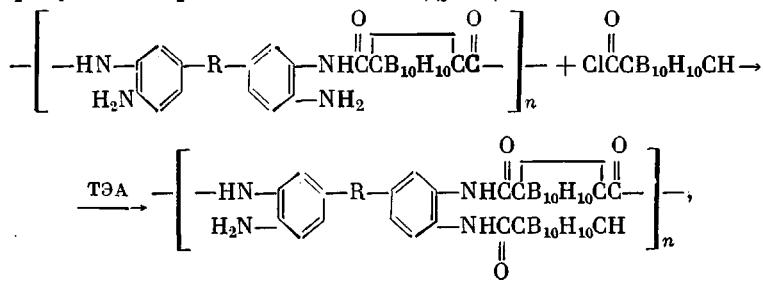
Набухаемость ПАА-1 (таблица) наиболее высокая (~140%). В нем содержится 27,23% бора. Так как теоретически вычисленное содержание бора для ПАА линейной структуры А равно 26,35%, можно предполагать, что макромолекулы ПАА-1 в основном состоят из линейных звеньев А. Макромолекулы ПАА-5 также имеют практически линейную структуру, судя по содержанию бора в нем 20,28% (вычисленное значение бора для линейной структуры А — 22,79%) и хорошей растворимости этого полимера в тетрагидрофуране.

Доказательством линейного строения ПАА-1 и ПАА-5 является их способность к химическим превращениям. Так, взаимодействие ПАА-1 и ПАА-5 с хлорангидридом *m*-карборанмонокарбоновой кислоты в растворе



Кривые набухания в парах ТГФ при 20° *n*-карборансодержащих ПАА (номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице)

ТГФ в присутствии триэтиламина по следующей схеме



(R=—; —SO₂—)

приводит к образованию ПАА, содержащих в боковой цепи *m*-карборановые группировки, что подтверждают данные элементного анализа.

ПАА-2, 4, 6 и 8, синтезированные при использовании триэтиламина и трибутиламина, имеют меньшую степень набухаемости, чем ПАА-1 и ПАА-5. Этот факт и повышенное содержание в них бора свидетельствуют об увеличении содержания в макромолекулах разветвленных звеньев Б.

Рентгеновские исследования ПАА проводили на дифрактометре ДРОН-1 с CuK_α-излучением.

На дифрактограммах всех образцов ПАА имеется аморфное гало с 20~15,8—16,5°. Известно, что положение основного аморфного гало характеризует примерно среднее межцепное расстояние *d* в аморфном полимере [1].

Как видно из таблицы, ППА-1 и ПАА-5 линейной структуры имеют наименьшее межцепное расстояние, тогда как при переходе к полимерам 2, 4, 6 и 8 разветвленной структуры межцепное расстояние возрастает.

Таким образом, проведенная работа показывает возможность определения содержания разветвленных звеньев в ПАА по степени набухаемости ПАА в ТГФ и по величине межцепного расстояния в этих полимерах.

Синтез ПАА-1. К перемешиваемому в токе инертного газа раствору 0,214 г 3,3'-диаминобензидина в 6 мл ТГФ при —30° прибавляли 0,76 г триоктиламина и затем 0,269 г дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты в 2 мл ТГФ.

Реакционную смесь перемешивали при —30—0° 3 часа и выливали в подкисленную воду. Полимер отфильтровывали, промывали слабым раствором аммиака, дистиллированной водой до нейтральной реакции, метанолом и сушили при 80° в вакууме. Выход полимера 80—90%. Аналогичным образом были получены полимеры 2—4. Синтез полимеров 5—8 проводили при комнатной температуре.

На буяние образцов в *n*-карборансодержащих ПАА проводили при 20° в парах ТГФ [2]. Навеску (20 мг) образца в виде порошка загружали в чашку, подвешенную на кварцевой пружине, и с помощью катетометра измеряли удлинение до достижения равновесного набухания. Чувствительность пружины составляла 0,047 мм/мг.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. М. Конюков, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **B10**, 1320, 1968.
2. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Коллоидн. ж., **23**, 346, 1961.
3. В. В. Коршак, В. В. Вагин, Н. И. Бекасова, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, **227**, 94, 1976.