

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2019.
2. Pittman C. U., Grube jr. P. L., Ayers O. E., McManus S. P., Rausch M. D., Moser G. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 379.
3. Pittman C. U., Patterson W. J., McManus S. P. // J. Polymer Sci. 1975. V. 13. № 1. P. 39.
4. Jin Jung Le, Kim R. // Polymer J., 1987. V. 19. № 8. P. 977.
5. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1866.
6. Nichols B., Whiting M. // J. Chem. Soc. 1959. № 2. P. 551.
7. Rausch M. D., Moser G. A., Zaiko E. J., Lipman A. L. // J. Organometal. Chem. 1970. V. 23. № 1. P. 185.
8. Brown D. A. / J. Chem. Soc. 1962. № 10. P. 3849.
9. Gogan N. J., Davis C. S. // J. Organometal. Chem. 1972. V. 39. № 1. P. 129.
10. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Петровский П. В., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 30.
11. Коршак В. В., Кац Г. А., Петровский П. В., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 5. С. 994.
12. Крейндин А. З. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

Поступила в редакцию  
19.05.89

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. З. Ш. Джапаридзе, М. Г. Лалиашвили, Г. В. Бородина,  
А. Л. Рusanов, Л. Г. Комарова, Г. А. Кац

## СИНТЕЗ НОВЫХ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Исследована возможность синтеза *m*-карборансодержащих замещенных полибензимидазолов методом каталитической полигетероциклизации. Изучены основные физико-химические и термомеханические характеристики целевых полимеров. Показано, что полибензимидазолы с боковыми 2-*m*-карборанильными заместителями превосходят N-фенилзамещенные аналоги по некоторым физико-механическим и термическим свойствам.

За последние 20 лет бурное развитие получили многие отрасли атомной энергетики и ряд направлений, связанных с использованием источников нейтронного излучения [1, 2].

В связи с этим внимание ученых было обращено на поиск путей синтеза полимеров, пригодных для создания конструкционных защитных или поглощающих материалов — для перевозки, хранения и эксплуатации нейтронных источников, а также для защиты некоторых деталей, корпусов в различных областях специтехники [3].

Как известно, изотоп бора-10 — хороший поглотитель нейтронов различной энергии [4]. Сечение захвата тепловых нейтронов  $^{10}\text{B}$  составляет 4017 барн. Содержание изотопа  $^{10}\text{B}$  в природном боре составляет 19% по массе, а остальная часть, представленная  $^{11}\text{B}$ , является в своем роде балластом для поглощающего материала (сечение захвата тепловых нейтронов которого составляет 0,2 барн). Исходя из этого нами была предпринята попытка синтеза борсодержащих полимеров, сочетающих высокую термостойкость с необходимыми физико-механическими и поглощающими свойствами.

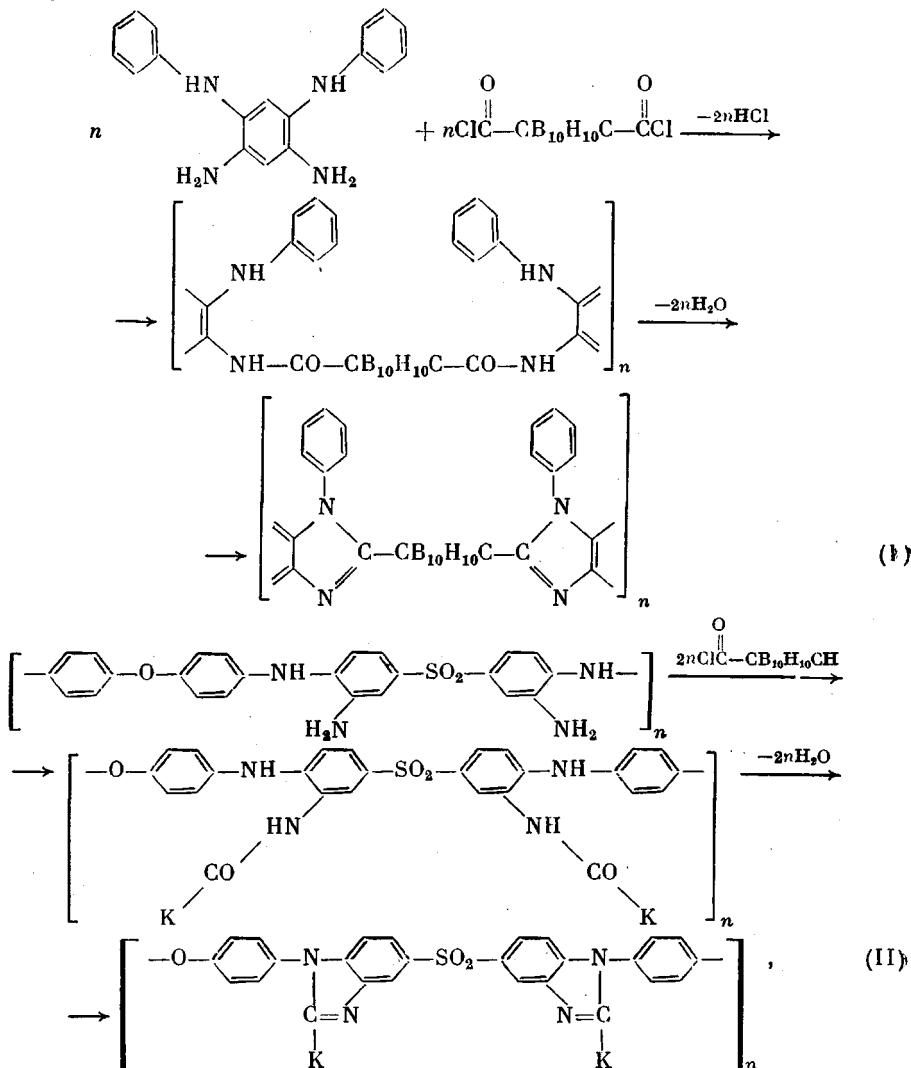
На начальной стадии наших исследований мы остановили свой выбор на производных *m*-карборана природного изотопного состава, являющихся исходными соединениями для получения термостойких полимеров [5]. Наш выбор был также обусловлен устойчивостью *m*-карборансодержащих

полиамидов к действию  $\gamma$ -лучей, почти во всех случаях сопутствующих нейтронному излучению [6].

В литературе описаны *m*-карборансодержащие полибензимидазолы [7, 8], однако отсутствуют данные о механических характеристиках пленок на их основе и их радиационной стойкости.

Ранее нами был синтезирован ряд ароматических поли-*N*-фенил- и поли-1,2-диарилбензимидазолов, обладающих комплексом ценных свойств, характерных для полигетероариленов [9, 10].

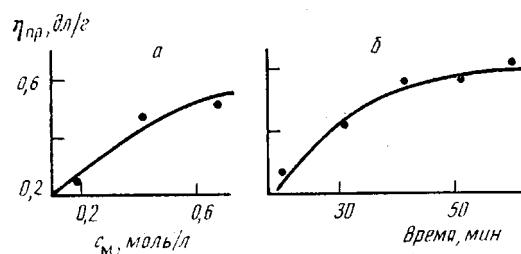
В настоящей работе мы попытались реализовать описанные преимущества замещенных бензимидазолов в случае применения в качестве ацилирующих агентов ди- иmonoхлоргидридов карборанкарбоновых кислот по следующим схемам:



где  $K = CB_{10}H_{10}CH$ .

По схеме (I) первую стадию поликонденсации проводили в растворе в *N*-метилпирролидоне (*МП*) в инертной атмосфере при температуре  $-20 \dots 0^\circ$ . Оптимальными оказались концентрация исходных мономеров 0,6 моль/л и продолжительность реакции 1 ч. Основные результаты показаны на рисунке.

Циклизацию поли(*o*-фениламино)амида проводили как химическим, так и термическим методами. В качестве циклизующих агентов приме-



Зависимость приведенной вязкости полиамида, полученного по схеме (I), от концентраций исходных мономеров (а) и от продолжительности поликонденсации (б)

нили газообразный HCl, хорошо зарекомендовавший себя в реакциях полимеризации [11].

Полноту циклизации контролировали методом ИК-спектроскопии, где исчезали полосы поглощения в области  $1680\text{ см}^{-1}$ , характерные для амидной связи и появлялись полосы поглощения в областях  $960, 1460, 1620\text{ см}^{-1}$ , характерные для бензимидазольного цикла [12].

Сохранность карборанового фрагмента также контролировали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Присутствие в спектре полос поглощения, характерных для *m*-карборанового цикла ( $2600\text{ см}^{-1}$ ), слабая полоса поглощения в области  $2560\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к аниону дикарбаундекабората, в основном свидетельствует о частичной деструкции карборанового фрагмента [13].

В подтверждение этого элементный анализ показал значительно меньшее содержание бора по сравнению с рассчитанным, что свидетельствует о частичной деструкции карборанового цикла в условиях химической циклизации. Термическая полимеризация в массе также приводит к деструкции *m*-карборанового фрагмента (таблица) [14] и потере растворимости в органических растворителях.

Следует особо подчеркнуть уменьшение вязкостных и термомеханических характеристик *m*-карборансодержащих поли-N-фенилбензимидазолов, синтезированных по схеме (I) в условиях катализитической полимеризации с участием газообразного HCl, что, вероятно, обусловлено частичным гидролизом поли(*o*-фениламино)амида, протекающего наряду с процессом циклизации. Ответственным за преимущественное протекание гидролиза скорее всего является сильно выраженный электрофильтральный характер карбонильных групп *m*-карборандикарбоновой кислоты ( $pK_a=7,7$ ), а также стericкие препятствия и жесткость цепи, приводящие к уменьшению селективности процесса циклизации [15].

#### Основные характеристики полученных полимеров

ПКБИ, полученный по схеме	$\eta_{sp}^*$ , дл/г	Свойства пленок		Содержание **, %		*** T разл (в инертной атмосфере), °C
		$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	вычислено	найдено	
(I)	0,6	67	2,4	24,3 12,3	20,1 14,4	340
(II)	2,2	105	4,7	29,3 7,4	26,5 9,2	380

\* Вязкость определена в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1 при 25°; полимеры растворимы также в ДМАА и МП.

\*\* В числителе содержание В, в знаменателе — N.

\*\*\* Потеря веса образца составляет 5%.

Синтез полибензимидазолов с боковыми карборановыми подвесками по схеме (II) был осуществлен аналогично методу модифицированной восстановительной полигетероциклизации [16] с применением на стадии ацилирования поли(*o*-амино)амина (ПАА), хлорангидрида *m*-карборан-1-карбоновой кислоты с последующей циклизацией в поли(2-*m*-карборанил)-бензимидазол (ПКБИ).

Стадию ацилирования ПАА проводили в растворе в МП (15% по массе полимера) при температуре  $-10\ldots 0^\circ$  в течение 1 ч. Циклизацию образующегося поли(*o*-карбораниламида)амина осуществляли аналогично, в присутствии газообразного HCl при  $140^\circ$  в течение 1 ч. Стадии ацилирования и циклизации контролировали известными аналитическими методами по содержанию аминогрупп и бора [17, 18].

При таком варианте синтеза ПКБИ образующиеся полимеры характеризуются более чистыми спектральными характеристиками, высокими вязкостными и термомеханическими характеристиками (таблица). Объяснить это можно в первую очередь отсутствием в основной цепи полимера амидных связей, гидролиз которых приводит к резкому уменьшению молекулярно-массовых и термомеханических характеристик. С другой стороны, менее выраженный электрофильный характер карбонильной группы *m*-карборан-1-карбоновой кислоты ( $pK_a=7,4$ ) и гибкость основной цепи полимера обеспечивают достаточную селективность циклизации и процесса в целом.

Если учесть, что трудности на стадиях получения высокомолекулярной пленкообразующей матрицы ПАА фактически отсутствуют, и сравнить основные характеристики целевых полимеров, то станет очевидным, как существенно меняет свойства целевых ПКБИ на первый взгляд простая перестановка карборановых фрагментов из основной цепи полимера в боковую.

Термические исследования показали, что ПКБИ имеют высокий коксовый остаток и потеря веса на воздухе при  $800^\circ$  составляет 13–18%. Учитывая потенциальную возможность синтеза *m*-карборана, обогащенного изотопом  $^{10}\text{B}$  до 95% по массе, можно надеяться на получение термостойких материалов, пленок, покрытий и изделий с высокими поглощающими свойствами.

1,3-Дифениламино-4,6-диамиnobензол был синтезирован согласно работе [19]. *m*-Карборанкарбоновая и *m*-карборандикарбоновая кислоты и их хлорангидриды были синтезированы согласно работе [20].

Поли(*o*-амино)амин был синтезирован согласно работе [18].

Синтез ПКБИ. 5 г ПАА растворяли в 30 мл МП и при  $-10^\circ$  порциями добавляли 5 г хлорангидрида *m*-карборанкарбоновой кислоты и перемешивали в течение 1 ч. Затем температуру реакционной среды поднимали до комнатной и раствор насыщали газообразным HCl в течение 15–20 мин. Затем быстро поднимали температуру до  $120^\circ$  и поддерживали ее в течение 30–40 мин при постоянном потоке HCl. После этого содержимое колбы выливали в воду, остаток отфильтровывали и промывали дистilledированной водой до нейтральной реакции, затем ацетоном и сушили в вакууме при  $100^\circ$ . Выход полимера составил 7,8 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972.
2. Городинский А. А., Киричинский Б. Р., Чеботарев Е. Е. Биологическое действие нейтронного излучения. Киев, 1965.
3. Городинский С. М. Средства индивидуальной защиты для работ с радиоактивными веществами. М., 1973.
4. Беланова А. В., Игнатюк А. Б., Пащенко А. Б., Пляскин В. И. Радиационный захват нейтронов: Справочник. М., 1986.
5. Бекасова Н. И. // Успехи химии. 1984. № 1. С. 107.
6. Серегина Б. И., Климанова Р. С., Комарова Л. Н., Бекасова Н. И., Коршак В. В. // Пласт. массы. 1972. № 11. С. 27.
7. Коршак В. В., Вагин В. В., Изыннеев А. А., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 1894.
8. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Вагин В. В., Изыннеев А. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 18. № 4. С. 718.

9. Шубашвили А. С. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980.
10. Тугуши Д. С. Дис. ... канд. хим. наук: ИНЭОС АН СССР, 1973.
11. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. // Успехи химии. 1981. № 12. С. 2251.
12. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
13. Коршак В. В., Вагин В. В., Изынцев А. А., Бекасова Н. Й. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1894.
14. Бекасова Н. Й., Коршак В. В., Сурикова М. А., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1723.
15. Станко В. И., Овсянников Н. И., Климова А. И., Храпов В. В., Штырков Л. Г., Гарипов Р. Э. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 46. № 4. С. 871.
16. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С., Гвердцители И. М., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1873.
17. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 127.
18. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М., Кипаренко Л. М., Резл В. Методы количественного органического микроанализа. М., 1987. С. 187.
19. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A-1. 1963. № 5. Р. 1531.
20. Grafstein D., Dvorak J. // Inorgan. Chem. 1963. V. 2. Р. 1128.

Научно-исследовательский институт  
стабильных изотопов

Поступила в редакцию  
31.05.1989

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. И. Поддубный, В. К. Лаврентьев

## О ФОРМЕ АМОРФНОГО ГАЛО НА ДИФРАКТОГРАММЕ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Аморфное гало на дифрактограммах аморфно-кристаллических полимеров, как правило, определяется по крайней мере двумя характерными расстояниями, меж- и вдольцепным. Это соответствует сложной форме гало. Оно может быть удачно аппроксимировано суперпозицией двух или более гауссовых кривых с максимумами, положение которых может быть предсказано на основе анализа рентгенограмм кристаллов этого полимера.

Дифракционная картина рассеяния рентгеновского излучения в широких углах на кристаллических полимерных объектах определяется наличием в них в первом приближении двух фаз, кристаллической и аморфной, что проявляется на рентгенограмме в виде суперпозиции дискретных рефлексов и аморфного гало. Практически все работы по исследованию структуры полимеров методом рентгеновской дифракции посвящены только соотнесению параметров рефлексов дискретного рассеяния и структуры кристаллического компонента. Аморфная составляющая рассеяния используется лишь при расчете степени кристалличности. При этом неизбежно теряется информация о структуре аморфных областей [1–3]. Кроме того, представление о строении аморфного компонента позволяет корректно выделить гало на рентгенограмме, что может существенно повлиять на точность измерения характеристик кристаллического компонента.

Хорошо известно, что плотность полимерного материала в аморфной части мало отличается от плотности кристаллов. Это свидетельствует о сравнительно плотной укладке макромолекул, что в сочетании с их линейной формой приводит к тому, что межмолекулярное расстояние в аморфных областях имеет относительно малый разброс. Среднее значение этого расстояния обычно определяет положение максимума аморфного гало. Часто, однако, аморфное гало на рентгенограммах имеет асимметричную форму, что позволяет считать его суперпозицией двух или более