

УДК 541.64 : 542.954 : 547.244

© 1991 г. Н. И. Бекасова, Н. Г. Комарова, Л. Г. Комарова,
В. А. Сергеев

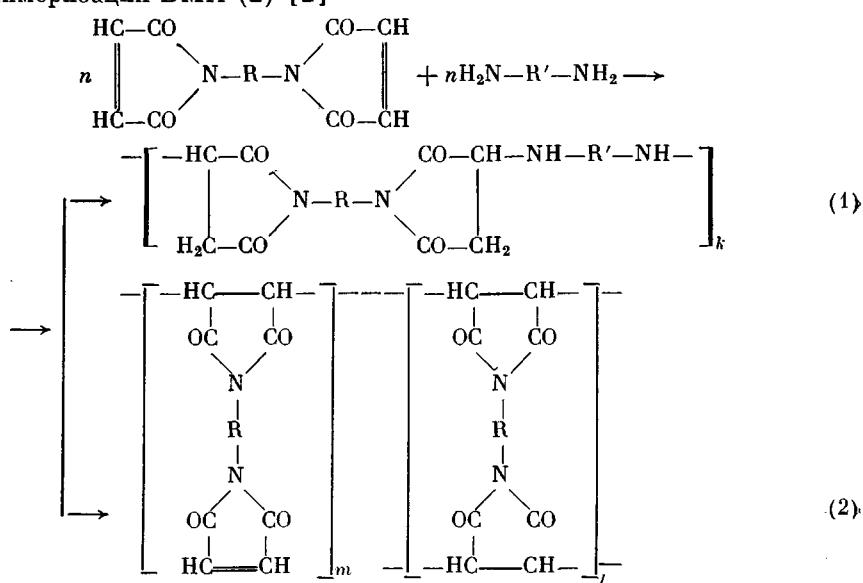
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИНОИМИДОВ

Разработаны методы синтеза не описанных ранее *m*-карборансодержащих полииминоимидов различной структуры, образующихся в результате протекания двух конкурирующих реакций: полиприсоединения *m*-карборансодержащего диамина к двойной связи бисмалеинимида и гомополимеризации бисмалеинимида. Наличие бора в составе макромолекул полииминоимидов позволяет достаточно точно контролировать протекание этих реакций и судить о структуре образующихся полимеров. Изучены некоторые свойства синтезированных полимеров.

Среди полимеров полиимидного класса большой интерес представляют полииминоимиды (ПИИ) на основе бисмалеинимидов (БМИ) и ароматических диаминов, характеризующиеся доступностью исходного сырья и перерабатываемостью при сравнительно невысоких температурах и давлении без выделения летучих продуктов.

С целью повышения термических характеристик ПИИ нам казалось целесообразным синтезировать не описанные ранее карборансодержащие ПИИ и исследовать их свойства, так как литературные данные свидетельствуют об уникальной способности карборановых фрагментов повышать термостойкость многих полимеров [1].

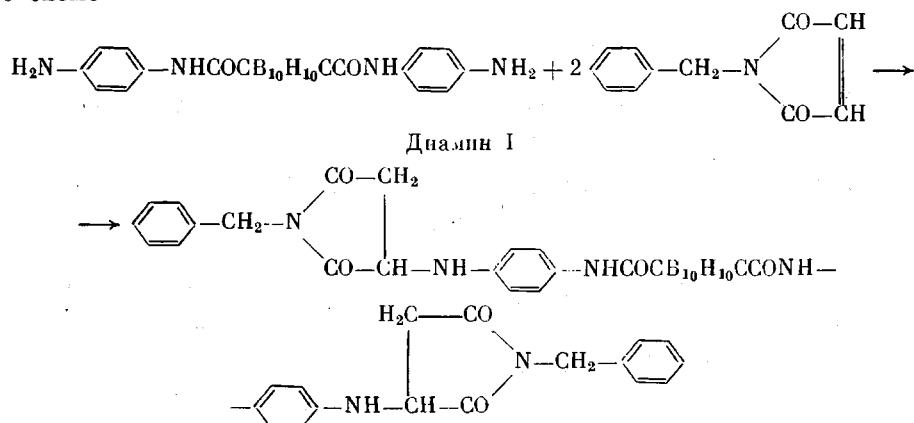
Известно, что образование ПИИ происходит в основном в результате двух реакций: полиприсоединения диамина к двойной связи БМИ (1) и гомополимеризации БМИ (2) [2]



Поскольку диамины участвуют только в полиприсоединении, в случае *m*-карборансодержащих диаминов по содержанию бора в образующемся полимере можно достаточно четко судить об участии этих реакций в формировании его структуры.

Возможность синтеза *m*-карборансодержащих ПИИ изучали на модельной реакции 1,7-бис-(4-аминофенилкарбамида)-*m*-карборана (диамин I) с бензилмалеинимидом.

Оказалось, что эта реакция хорошо протекает при кипячении в растворе в хлороформе в присутствии ледяной уксусной кислоты, образуя с высоким выходом неизвестный ранее *m*-карборансодержащий дииминоимид по схеме



Полученный дииминоимид — светло-коричневый порошок, растворимый в ацетоне, бензоле, ТГФ, амидных растворителях. Его строение подтверждается данными ИК-спектроскопии, элементного анализа и эбулиоскопии.

В ИК-спектрах полученного соединения имеется полоса поглощения сукцинимидного цикла (при 1185 см^{-1}), полоса валентных колебаний связи В—Н *m*-карборанового ядра (при 2620 см^{-1}) и полоса поглощения вторичной группы N—H (один пик в области $3350\text{--}3400\text{ см}^{-1}$).

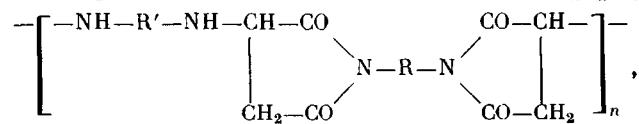
Далее нами было изучено взаимодействие диамина I и 1,7-бис-(4-аминофенилоксиарбонил)-*m*-карборана (диамин II) с бисмалеинимидами — [бис-(4-малеинимидофенил)метаэтом (БМИ-I) и N,N' -гексаметиленбисмалеинимидом (БМИ-II)] в растворе в хлороформе (в отсутствие катализатора и в присутствии ледяной уксусной кислоты в качестве катализатора), в *N*-метил-2-пирролидоне и в сульфолане.

По данным ИК-спектроскопии было установлено, что образование полимеров начинается (появление полосы поглощения сукцинимидного цикла при 1185 см^{-1}) при кипячении в хлороформе с добавлением ледяной уксусной кислоты в соотношении 3 : 1 по объему и завершается через 10 ч.

Полимеры на основе диамина I образуются также при нагревании в течение 12 ч в сульфолане при 110° , а на основе диамина II — при 160° .

Все полученные *m*-карборансодержащие ПИИ — порошкообразные вещества желтого или светло-коричневого цвета с $\eta_{pp}=0,20\text{--}0,27\text{ дL/g}$, растворимые в ацетоне, ТГФ, серном эфире, хлороформе, амидных растворителях.

Хорошая растворимость полученных полимеров, ИК-спектроскопические данные и данные элементного анализа позволяют сделать вывод о том, что в растворе протекает только реакция присоединения, которая сопровождается образованием линейных ПИИ общей формулы



где $\text{R}'=n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCOCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCONHC}_6\text{H}_4-n$ (ПИИ-1 и ПИИ-2) и $\text{R}'=n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCOCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOOC}_6\text{H}_4-n$ (ПИИ-3 и ПИИ-4), а $\text{R}=n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-n$ (ПИИ-1 и ПИИ-3) и $-(\text{CH}_2)_6-$ (ПИИ-2 и ПИИ-4).

Строение ПИИ подтверждается сравнением данных ИК-спектроскопии этих полимеров и модельного соединения.

По данным термомеханических испытаний, проведенных на воздухе, линейные ПИИ-2 и ПИИ-4 размягчаются при температуре $\sim 70^\circ$, ПИИ-3 — при температуре $\sim 140^\circ$, а ПИИ-1 не размягчается до температуры структурирования ($\sim 200^\circ$).

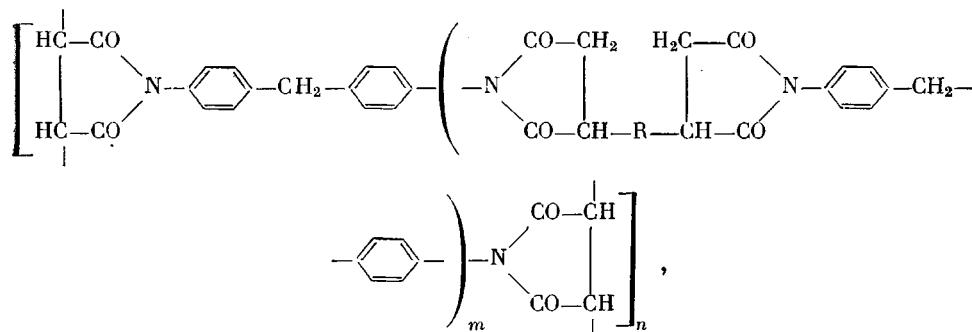
На практике ПИИ обычно получают в блоке в отсутствие растворителя при различных мольных соотношениях диамина и БМИ, поэтому было осуществлено взаимодействие *m*-карборанодержащих диаминов I и II с БМИ-I и БМИ-II в блоке и исследовано влияние температуры, продолжительности синтеза и соотношения исходных веществ на структуру образующихся полимеров.

При изучении зависимости выхода гель-фракций ПИИ, полученных на основе диамина I и БМИ-I, от температуры синтеза (рис. 1, *a*), по данным ИК-спектроскопии (появление полосы поглощения сукцинимидного цикла при 1185 см^{-1}), было установлено, что взаимодействие исходных веществ начинается при температуре $\sim 150^\circ$. До 180° протекает в основном реакция полиприсоединения, в результате которой образуются хорошо растворимые полимеры, аналогичные по структуре линейным полимерам, полученным в растворе в хлороформе в присутствии ледяной уксусной кислоты. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии подтверждают строение полимеров. При 180° появляется гель-фракция и при дальнейшем повышении температуры ее количество возрастает.

Для гель-фракции, полученной при 200° , найдено, %: C 60,15; H 5,59; B 9,18; N 9,95.

Для гель-фракции, полученной при 220° , найдено, %: C 59,90; H 5,88; B 10,22; N 10,41.

Вероятно, по мере повышения температуры наряду с полиприсоединением увеличивается скорость полимеризации БМИ, в результате чего образуются сетчатые полимеры. На основании данных элементного анализа можно предположить, что эти полимеры имеют спиральную структуру с $m=2-3$



где $R = -NH-\text{C}_6\text{H}_4-NHCOCB_{10}\text{H}_{10}CCONH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-$.

Вычисленный элементный состав спиральной структуры при увеличении m от 1 до 6 меняется в сторону уменьшения С (от 61,68 до 58,55%) и увеличения других элементов, особенно В (от 9,58 до 13,02%).

При температурах 240° и выше, по данным ИК-спектроскопии, наблюдается превращение *m*-карборанового ядра в дикарбаундекаборатные фрагменты, и судить о структуре образующихся полимеров по данным элементного анализа становится весьма затруднительно.

При изучении влияния продолжительности синтеза ПИИ, полученного на основе диамина I и БМИ-I, на структуру полимера было установлено, что при 200° гель-фракция образуется практически с начального момента реакции, через 20 мин ее выход достигает 40% и при дальнейшем нагревании продолжает расти (рис. 1, *b*).

Увеличение продолжительности реакции, по-видимому, не оказывает заметного влияния на структуру полимеров. Содержание бора в них независимо от времени колеблется от 10,28 до 10,90%, что соответствует спиральной структуре с $m=2$.

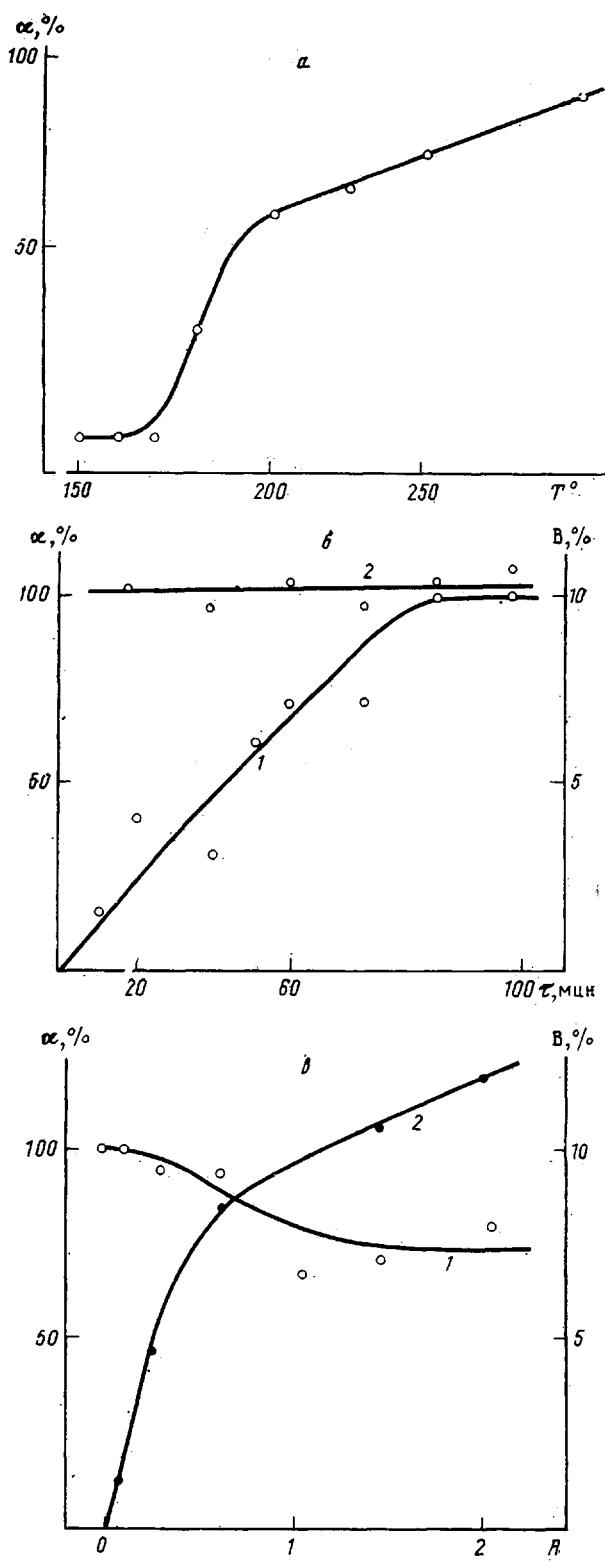


Рис. 1. Изменение выхода гель-фракции α (1) и содержания в ней бора (2) в зависимости от температуры (а), продолжительности синтеза (б) и от соотношения А диамин : БМИ (в). Полимер на основе диамина I и БМИ-I при равномольном их соотношении (а, в), продолжительность синтеза 1 ч (а, в), температура синтеза 200° (б, в)

Влияние строения исходных веществ и температуры реакции на выход гель-фракций и вязкостные характеристики * *m*-карборансодержащих полиминоимидов при эквимольном соотношении исходных веществ

Полиминоимид	160°, 5 ч **		200°, 1 ч	
	Выход гель-фракций, %	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	выход гель-фракций, %	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г
ПИИ-1	20	0,35	66	0,33
ПИИ-2	60	0,56	80	—
ПИИ-3	0	0,14	30	0,59
ПИИ-4	0	0,16	33	0,44

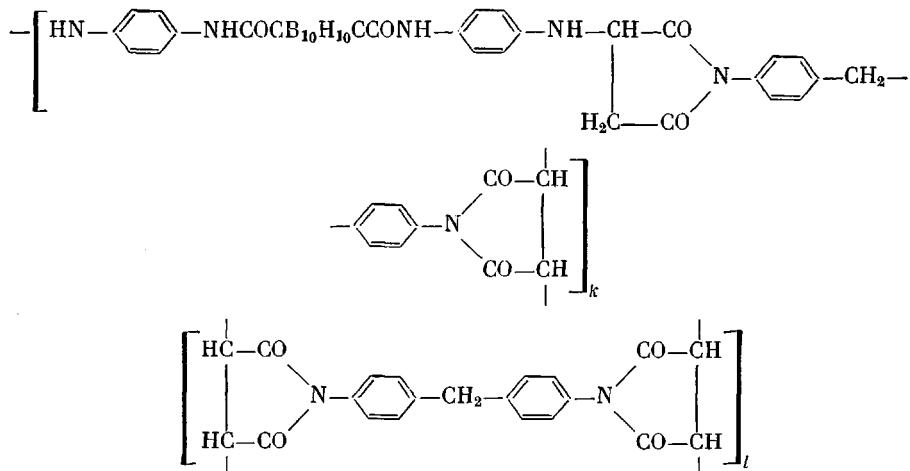
* Измерены для 0,5%-ных растворов в гексаметаполе при 25°.

** Температура начала гомополимеризации БМИ-1 составляет 220, БМИ-II — 185° [3].

Изучено влияние структуры исходных веществ и температуры реакции на выход гель-фракции и вязкостные характеристики золь-фракции *m*-карборансодержащих ПИИ (таблица). Из полученных данных следует, что при взаимодействии диамина II с БМИ-I и БМИ-II образование гель-фракции начинается при более высокой температуре и ее выход меньше, чем при взаимодействии диамина I с БМИ-I и БМИ-II. Видимо, диамин I в большей степени катализирует БМИ, чем диамин II.

Влияние изменения соотношения исходных веществ на формирование структуры полимеров исследовали при температуре 200° и длительности реакции 60 мин (рис. 1, в). Определены выходы гель-фракций и элементный состав образующихся полимеров, вязкостные характеристики растворимой части полимеров, сняты ИК-спектры.

При соотношении диамина I : БМИ-I = 0,1 : 1, вероятно, преобладающей является реакция полимеризации БМИ-I по двойным связям. При этом образуется нерастворимый в гексаметаполе полимер блочно-сшитой структуры, строение которого определяется соотношением линейных *k* и сшитых *l* звеньев:



О преобладании реакции полимеризации свидетельствует небольшое содержание бора в полимере (~2–5%), повышающееся по мере увеличения содержания диамина в исходной смеси.

С увеличением содержания диамина I в смеси исходных соединений с 0,6 до 2 молей на 1 моль БМИ-I соотношение реакций полиприсоединения и полимеризации по двойным связям смещается в сторону преобладания реакции полиприсоединения диамина I к двойной связи БМИ-I. При этом увеличивается содержание бора в образующихся полимерах и несколько понижается выход гель-фракций.

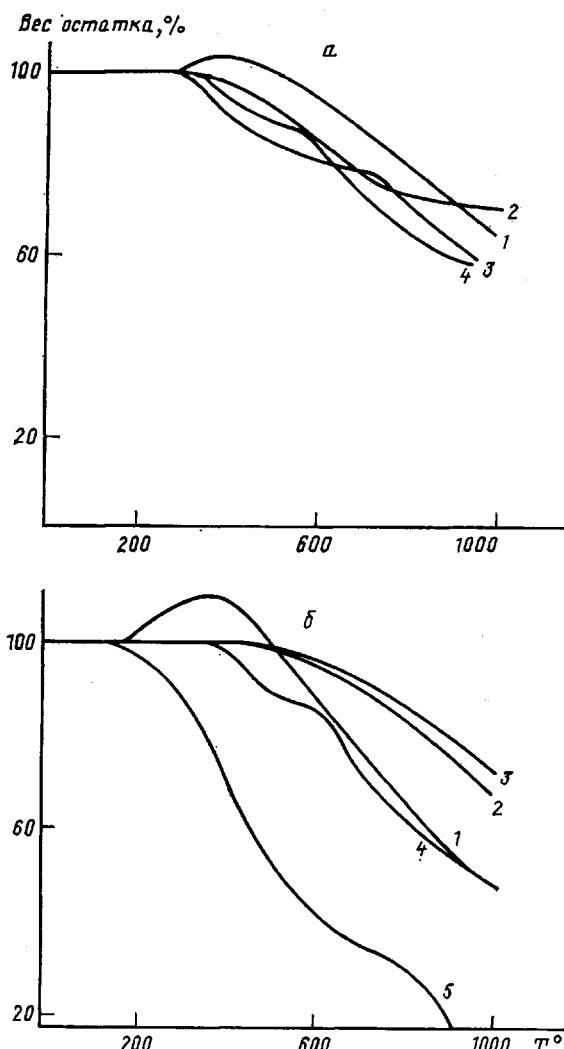


Рис. 2. Кривые ТГА *m*-карборансодержащих ПИИ при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин. *a* – ПИИ на основе диамина I и БМИ-I (1), диамина I и БМИ-II (2), диамина II и БМИ-I (3), диамина II и БМИ-II (4); температура синтеза 200°, продолжительность 1 ч, равномольное соотношение исходных веществ. *б* – ПИИ на основе диамина I и БМИ-I: 1 – линейный ПИИ, 2, 3 – спицый ($m=1$ и 6 соответственно), 4 – блочно-спицый ПИИ, 5 – ПАИС-104, полученный при оптимальном соотношении 4,4'-диаминодифенилметана и бис-(4-малеинимидофенил) метана

Строение полимеров, полученных при соотношениях диамин I : БМИ-I = (0,6–2,0) : 1, в соответствии с данными элементного анализа, может быть представлено в виде спицой структуры с $m=1$ –6. При этом содержание бора увеличивается от 8,54 до 13,03% при увеличении соотношения диамина I и БМИ-I от 0,6 : 1 до 2 : 1.

Полученные при различных соотношениях исходных веществ полимеры были подвергнуты термомеханическим и термогравиметрическим испытаниям. По данным термомеханических испытаний все синтезированные полимеры не размягчаются. По данным динамического ТГА, проведенного при нагревании на воздухе, все ПИИ, полученные при 200° в течение 1 ч и эквимольном соотношении исходных веществ, близки по термостойкости. Их коксовые остатки при 1000° составляют 60% (рис. 2, *a*). На рис. 2, *б* приведены данные динамического ТГА полииминоимидов различной структуры, из которого следует, что ПИИ спицой структуры являются наиболее термостойкими полимерами. Кроме того, полученные

результаты свидетельствуют о том, что увеличение длины линейных фрагментов ПИИ сплошной структуры практически не отражается на их термостойкости и что все изученные μ -карборансодержащие ПИИ являются высокококсующимися и более термостойкими полимерами (по температурам начала разложения и величинам коксовых остатков) по сравнению с ароматическими ПИИ [4].

Исходные вещества. Бензилмалеинимид квалификации ч. плавится при 66–67°, что соответствует лит. данным [5]. БМИ-I имел $T_{пл}=157–158^{\circ}$ (из толуола), что соответствует лит. данным [6]. БМИ-II плавится при $T_{пл}=139–140^{\circ}$ (из четыреххлористого углерода), что соответствует лит. данным [7]. Диамины I и II синтезировали по методике [8], $T_{пл}$ диамина I составляла 190–192°, диамина II – 161,5–162°, обе температуры соответствуют лит. данным [8].

μ -Карборансодержащий дииминоимид. В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и вводом аргона, вносили раствор 1 г (0,0024 моля) диамина I в 5 мл хлороформа, добавляли 2 мл ледяной уксусной кислоты и раствор 0,91 г (0,0048 моля) бензилмалеинимида в 5 мл хлороформа. Реакционную смесь кипятили 10 ч, после чего хлороформ отгоняли. Остаток растворяли в ацетоне, высаждали в воду, осадок отфильтровывали, многократно промывали водой. Образовавшийся желтый осадок вновь растворяли в ацетоне и высаждали в этанол, затем тщательно высушивали в вакууме. Выход 93%. $T_{пл} \sim 120^{\circ}$ с разложением. Вычислено, %: 57,99; Н 5,38; В 13,76; N 10,68. Найдено, %: С 56,19; Н 5,81; В 14,20; N 10,20. Молекулярная масса, определенная азотно-испытанием, равна 770, теоретическая – 787.

Синтез ПИИ-I в хлороформе. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом аргона, загружали 0,3 г (0,0007 моля) диамина I, 0,26 г (0,0007 моля) БМИ-I, 6 мл хлороформа и 2 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 10 ч, затем хлороформ отгоняли. Остаток растворяли в ацетоне, высаждали в воду, отфильтровывали и многократно промывали водой, затем вновь растворяли в ацетоне и высаждали в этанол, отфильтровывали осадок и тщательно сушили в вакууме. ПИИ получали в виде желтого порошка. Выход 90%, $\eta_{пр}=0,29$ дЛ/г, определенная для 0,5%-ного раствора в гексаметаполе при 25°. Вычислено, %: С 57,64; Н 4,97; В 14,03; N 10,90. Найдено, %: С 58,00; Н 5,39; В 12,85; N 9,83.

ПИИ-2, ПИИ-3 и ПИИ-4 получали по аналогичной методике.

ПИИ-2 – желтый порошок, выход 96%, $\eta_{пр}=0,23$ дЛ/г. Вычислено, %: С 52,31; Н 5,85; В 15,71; N 12,20. Найдено, %: С 52,27; Н 6,25; В 15,30; N 12,94.

ПИИ-3 – светло-коричневый порошок, выход 82%, $\eta_{пр}=0,27$ дЛ/г. Вычислено, %: С 57,50; Н 4,69; В 14,00; N 7,25. Найдено, %: С 58,88; Н 4,54; В 12,99; N 7,92.

ПИИ-4 – светло-коричневый порошок, выход 92%, $\eta_{пр}=0,18$ дЛ/г. Вычислено, %: С 52,16; Н 5,54; В 15,66; N 8,11. Найдено, %: С 52,29; Н 6,09; В 15,91; N 8,59.

Синтез ПИИ-3 в сульфолане. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и вводом аргона, загружали 1 г (0,0024 моля) диамина II, 15 мл сульфолана и 0,85 г (0,0024 моля) БМИ-I. Реакционную массу перемешивали при температуре 160° в течение 12 ч, после охлаждения раствора до комнатной температуры высаждали в этанол, образующийся коричневый осадок отфильтровывали, высушивали. Выход 80%, $\eta_{пр}=0,30$ дЛ/г. Вычислено, %: С 59,02; Н 4,59; В 13,03; N 7,59. Найдено, %: С 58,02; Н 4,59; В 13,03; N 7,59.

ПИИ-1 и ПИИ-2 получали в сульфолане по аналогичной методике при температуре 110°, а ПИИ-4 – при температуре 160°.

Синтез μ -карборансодержащих ПИИ в отсутствие растворителя. Полимеры получали сплавлением в инертной атмосфере тщательно растертых и перемешанных порошков БМИ и диамина в температурном интервале 150–280° в течение 20–300 мин, при соотношениях исходных веществ 1 : (0,1–2,0). Синтезированные ПИИ экстрагировали кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 ч, высушивали, затем отделяли золь-фракцию от гель-фракции нагреванием в колбе с обратным холодильником в гексаметаполе при 100° в течение 24 ч. Из раствора в гексаметаполе золь-фракцию высаждали этанолом.

ТГА проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Вязкостные характеристики ПИИ измеряли в гексаметаполе при 25° (0,05 г полимера на 10 мл растворителя).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В. В. М., 1988. С. 60.
2. Архипова И. В., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 4. С. 705.
3. Baksay M., Károly B., Biro F., Varga J. // Maduar Kémiai Folyóirat. 1987. évf. 93. № 10. S. 452.
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Ерж Б. В., Комарова Л. И., Бахмутов В. И., Цырлякин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1936.
5. Перечень основной номенклатуры химических реагентов и препаратов. М., 1981. С. 37.
6. Crivello J. V. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1185.

7. Методы получения химических препаратов / Сб. трудов ИРЕА. М., 1970. Вып. 22. С. 121.
8. Коршак В. В., Комарова Л. Г., Комарова Н. Г., Вагин В. В., Кац Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2786.

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

Поступила в редакцию
07.12.90

N. I. Bekasova, N. G. Komarova, L. G. Komarova, V. A. Sergeev

**SYNTHESIS AND STUDY OF *m*-CARBORANE-CONTAINING
POLYIMINOIMIDES**

S u m m a r y

Methods of synthesis of new *m*-carborane-containing polyiminoimides of various structure formed as a result of proceeding of two competing reactions: polyaddition of *m*-carborane-containing diamine to the double bond of bismaleimide and its homopolymerization have been worked out. The boron presence permits to control rather precisely the proceeding of these reactions and to discuss the structure of formed polymers. Some properties of synthesized polymers have been studied.