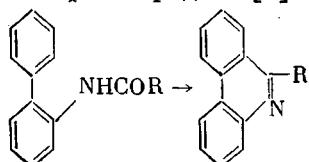


СИНТЕЗ ПОЛИФЕНАНТРИДИНИЛТЕРЕФТАЛАМИДА

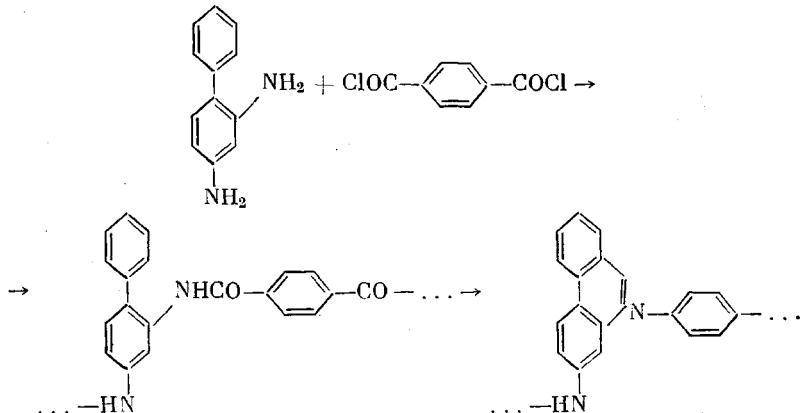
*Г. С. Колесников, О. Я. Федотова,
Г. С. Матвелашили*

2-Ациламинодифенилы в определенных условиях подвергаются реакции циклодегидратации с образованием производных шестичленного азотсодержащего гетероцикла — фенантридина [1]:



Эта реакция нами была использована для осуществления полициклизации полiamидов, полученных из диаминодифенила, в котором одна из аминогрупп находится в *ортого*-положении к фенильному заместителю [2].

Полиамид был синтезирован поликонденсацией в растворе в диметилацетамиде при комнатной температуре. Синтезированный полиамид обрабатывали хлорокисью фосфора, в результате чего происходила циклодегидратация. Процесс может быть изображен схемой:



Ранее было показано [2], что введение в основную цепь полимера фенантридинового цикла повышает термостабильность полимера, в связи с чем было предпринято более детальное изучение условий синтеза и исследование полимера с фенантридиновым циклом в основной цепи.

В качестве исходных соединений для синтеза полимера были взяты 2,4-диаминодифенил и дихлорангидрид терефталевой кислоты. Полученный полиамид представляет собой порошок белого цвета с приведенной вязкостью в концентрированной H_2SO_4 равной 0,5; он растворим в диметилформамиде, диметилацетамиде, в концентрированной серной кислоте. Строение полиамида подтверждается данными элементарного анализа и ИК-спектров.

В результате дегидратирующего действия хлорокиси фосфора из поламида был получен полифенантридинилтерефталамид — порошкообразное вещество оранжевого цвета. Образование фенантридиновых циклов в полимере подтверждено данными элементарного анализа и сравнением ИК-спектров модельных соединений со спектрами полиамида и полифенантридинилтерефталамида (рис. 1).

В ИК-спектре полиамида имеются две характерные полосы поглощения при 1660 и 1530 cm^{-1} ; в ИК-спектре полифенантридинилтерефталамида

появляются полосы 1610 и 1580 cm^{-1} , которые относятся к азометиновой группе фенантридинового кольца. Аналогичная картина наблюдается в ИК-спектрах соответствующих модельных соединений N,N'-ди-(2-дифенил)адипамида и 1,4-ди-(фенантридин-6-ил)бутана.

Присутствие в ИК-спектрах полифенантридинилтерефталамида полос поглощения 1660 и 1530 cm^{-1} , интенсивность которых ослаблена почти вдвое по сравнению с полиамида, вполне объяснимо, если учесть, что в образовании фенантридинового цикла участвует только одна из двух амидных групп полимерного звена.

Появление в полиамиде фенантридиновых циклов в значительной степени изменяет свойства полиамида. В частности полифенантридинилтерефталамид теряет способность растворяться в диметилформамиде и диметилацетамиде, а в концентрационной серной кислоте растворяется лишь частично. Характер зависимости деформации от температуры, определенный на приборе Журкова при периодически прилагаемой нагрузке показывает (рис. 2), что при достижении определенной температуры поли-2,4-дифенилилтерефталамид перестает течь, и величина его деформации падает, что можно связать с образованием циклических структур в процессе нагревания образца полиамида.

Полифенантридинилтерефталамид вообще не обладает текучестью и на воздухе при температуре около 400° начинает обугливаться.

На рис. 3 приведена кривая поглощения кислорода образцом полифенантридинилтерефталамида в процессе нагревания при 270° в атмосфере кислорода, давление которого в системе составляло 500 мм рт. ст. Относительно высокое поглощение

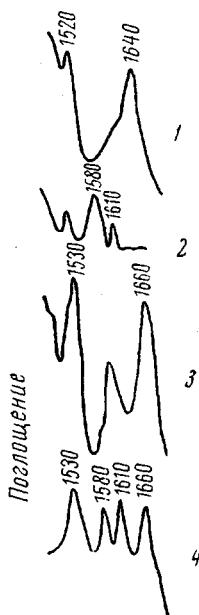


Рис. 1

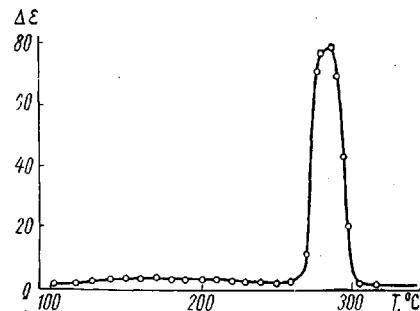


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — N,N'-ди(2-дифенил)адипамида; 2 — 1,4-ди(фенантридин-6-ил)бутана; 3 — поли-2,4-дифенилилтерефталамида; 4 — полифенантридинилтерефталамида

Рис. 2. Термомеханические свойства поли-2,4-дифенилилтерефталамида

кислорода объясняется наличием амидных группировок в полимерной цепи, сравнительно легко претерпевающих термоокислительную деструкцию [3].

Потеря в весе образца полифенантридинилтерефталамида при нагревании его на воздухе в дериватографе показана на рис. 4. Из рис. 4 видно, что примерно до 350° потеря в весе не превышает 10% и только при температурах выше 400° потеря в весе начинает возрастать, достигая 30% при 500°. Такая повышенная термостойкость связана, по-видимому, с наличием фенантридиновых циклов в полимерной цепи.

Экспериментальная часть

2,4-Диаминодифенил. К смеси 8%-ного спиртового раствора 2,4-динитрофенила, синтезированного из 2,4-динитробензола и йодбензола по Ульману [4], и 100%-го гидразингидрата (мольное соотношение 1:8) при 70° постепенно прибавляли спиртовую суспензию никеля Ренея в количестве 10% от веса динитродифенила. После обесцвечивания раствор выливали в слабый водный раствор щелочи, выпавший диамин отфильтровывали, промывали водой и очищали перекристаллизацией из водного спирта. Выход 2,4-диаминодифенила — 98% от теоретич. т. пл. 106°.

Найдено, %: C 78,52; H 6,53; N 15,13.

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено, %: C 78,24; H 6,56; N 15,20.

Дихлорангидрид терефталевой кислоты очищали вакуум-перегонкой и перекристаллизацией, т. пл. 83,5—84,0°, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

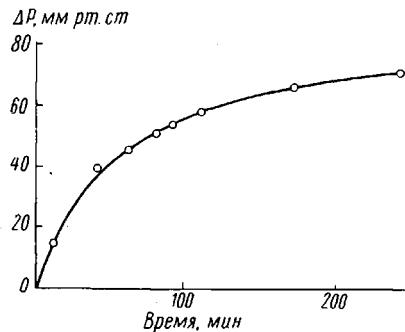


Рис. 3. Термоокислительная деструкция полифенантридинилтерефталамида: 270°, $P_{O_2} = 500$ мм рт. ст.

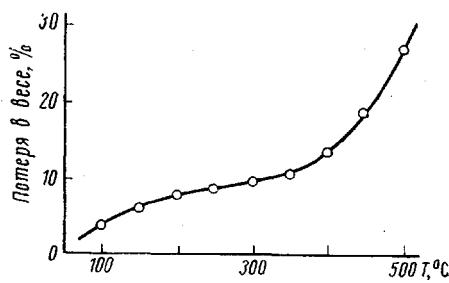


Рис. 4. Термостойкость полифенантридинилтерефталамида

Диметилацетамид обезвоживали кипячением над фосфорным ангидридом и перегоняли. Отбирали фракцию с т. кип. 166—167°. Содержание влаги по Фишеру не превышало 0,03%.

Синтез полiamидов. К охлажденному до 0° раствору 3,68 г 2,4-диаминодифенила в 10 мл диметилацетамида в атмосфере гелия, свободного от кислорода и влаги, при перемешивании добавляли 4,06 г дихлорангидрида терефталевой кислоты. После прибавления дихлорангидрида перемешивание продолжали еще 0,5 часа при 0° и 1 час при 25°. Полимер осаждали водой, промывали его до отрицательной реакции на ион хлора, затем промывали этанолом и высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса.

Синтез полифенантридинилтерефталамида. К 3,0 г полiamида, полученного из 2,4-диаминодифенила и дихлорангидрида терефталевой кислоты, прибавляли 5 г хлорокиси фосфора и смесь нагревали при 130° в течение 5 часов. Охлажденную смесь выливали в воду, полимер тщательно промывали последовательно водой (до удаления ионов хлора) и этанолом и при 100° высушивали в вакууме до постоянного веса.

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской за проведение испытаний, связанных с термической и термоокислительной деструкциями.

Выводы

1. Показана возможность полициклизации полiamидов, полученных из 2,4-диаминодифенила и дихлорангидрида терефталевой кислоты с образованием фенантридинового цикла в основной цепи.

2. Показано, что полимеры, содержащие фенантридиновые циклы, обладают высокой термостойкостью.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
28 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Уоллис, Гетероциклические соединения, т. 4. Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 435.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвеевшили, Высокомолек соед., 8, 1135, 1966.
- Б. М. Коварская, Диссертация, 1964.
- I. Forrest, J. Chem. Soc., 1960, 591.
- Словарь органических соединений, т. III, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 664.