

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 7

УДК 541.64:678.675

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИАНГИДРИДОВ С ДИАМИНАМИ
В СРЕДЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

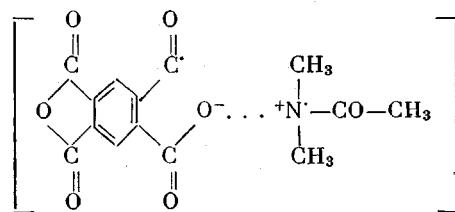
Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр

Как известно, полiamидокислоты, являющиеся промежуточным продуктом при синтезе полнимидов, получают низкотемпературной сополимеризацией диангидридов и диаминов в среде высокополярных растворителей электронодонорного типа [1, 2]. Предложен также способ получения полнимидов [3] с использованием в качестве растворителя на первой стадии трикрезола с добавкой катализатора реакции — третичного амина.

Такой выбор растворителей не случаен. Высокополярные растворители необходимы для растворения полiamидокислоты. Выяснено также [1], что они в силу своих электронодонорных свойств ассоциируют как с реагентами, так и с полимером, причем предполагается, что такие ассоциаты ускоряют реакцию. Бауэр и Фрост [1] предполагают, что эти аддукты могут образовываться в результате ассоциации атома азота амидного растворителя (например N-диметилформамида (ДМФА), N-диметилацетамида (ДМАц)) и ароматического цикла. С другой стороны, известно, что диангидриды являются акцепторами электронов [4], а диамины характеризуются сравнительно низким потенциалом понижации (6—7 эв). Поэтому можно ожидать в процессе реакции образования комплексов с переносом заряда между реагирующими молекулами: ангидрид + амин \rightleftharpoons ангидрид⁺... амин⁻.

Образование такого комплекса с переносом заряда подтверждено Ардашниковым, Кардашем и Котовым [5].

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что электронодонорные растворители, подобные ДМАц, также способны образовывать с диангидридом комплексы с переносом заряда типа:



Такой механизм образования комплекса диангидрида с электронодонорным растворителем не согласуется с приведенным Бауэром и Фростом [1].

С целью более подробного ознакомления с особенностями низкотемпературной сополимеризации диангидридов с диаминами в среде нуклеофильных растворителей нами было изучено влияние комплексов с переносом заряда, образуемых диангидридом и нуклеофильным растворителем, на течение реакции.

В качестве объектов исследования были выбраны диамины ароматического ряда: 4,4'-диаминодифенил(бензидин), 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ), 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДДЭ), а вторым компонентом — диангидрид 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДДФОТК). В качестве нуклеофильного растворителя использован диметилсульфоксид (ДМСО).

Результаты и их обсуждение

Как показано ранее [1, 6], значительное различие в молекулярных весах полiamидокислот, полученных в разных растворителях (ДМФА, ДМАц, ДМСО), не могло быть вызвано ни физическими свойствами последних, ни составом примесей. Поэтому естественно было предположить, что нуклеофильный растворитель в какой-то степени сам оказывает влияние на миграционную сополимеризацию диамина с диангидридом, непосредственно участвуя в ней.

Изучение элементарного акта реакции ангидридного цикла с нуклеофильным растворителем проводили на двух модельных системах.

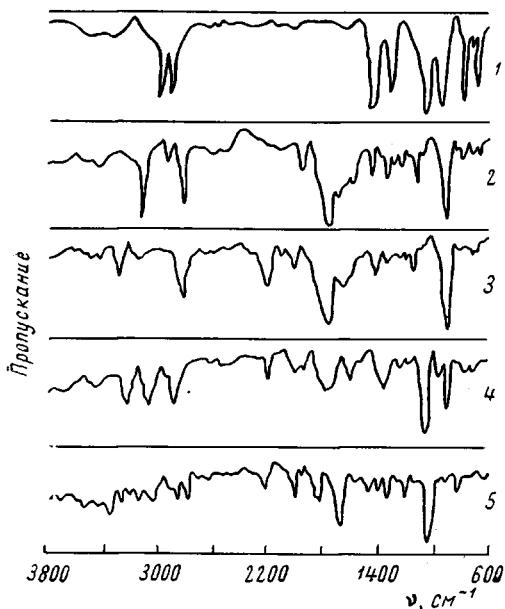


Рис. 1

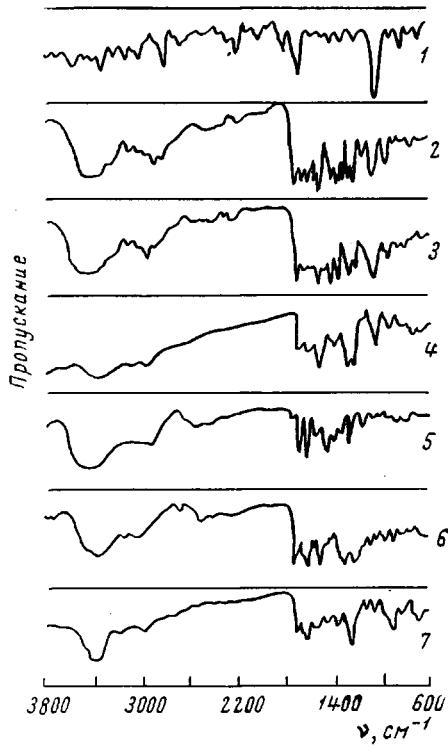


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — ДМСО; 2 — фталевый ангидрид; 3 — ДДФОТК; 4 — комплекс фталевый ангидрид — ДМСО; 5 — комплекс ДДФОТК — ДМСО

Рис. 2. ИК-спектры:

1 — комплекс ДДФОТК — ДМСО (модель); 2—4 — полiamидокислоты на основе ДДФОТК и бензидина, ДДМ и ДДЕ до термообработки соответственно; 5—7 — те же полiamидокислоты после термообработки при 120—150° соответственно

В качестве последних были выбраны продукты присоединения ДМСО к фталевому ангидриду и ДДФОТК, синтезированные специально для этой цели. Изучение структуры комплексов проводили спектральным методом. Для определения состава комплексов использованы данные элементарного анализа.

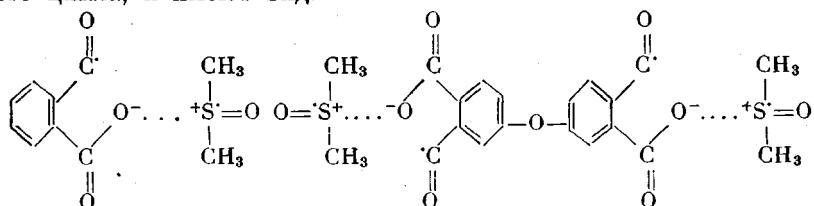
В ИК-спектрах ДМСО (рис. 1) наблюдалась интенсивная полоса поглощения при 1030 cm^{-1} , характерная для группы $\text{S}=\text{O}$ [7, 8]. В ИК-спектрах фталевого ангидрида и ДДФОТК (рис. 1) поглощения в области $1000—1100 \text{ cm}^{-1}$ не наблюдалось, поэтому названная выше полоса при 1030 cm^{-1} могла служить для определения наличия ДМСО в предполагаемых комплексах. Максимумы в спектрах комплексов, возникшие в области 1045 cm^{-1} , могли соответствовать лишь $\text{S}=\text{O}$ -группе присутствующего в соединении связанного ДМСО. Некоторый сдвиг полосы поглощения в сто-

руну высоких частот следует, очевидно, объяснить образованием связи типа водородной между атомом серы ДМСО и кислородом ангидриданого цикла, так как образование атомом серы ДМСО аналогичной связи, но без участия в ней кислорода, ведет к сдвигу полосы поглощения, характерной для $\text{S}=\text{O}$ -группы в область более низких частот [8]. Образования же соединения ДМСО с ангидридом солевого характера нельзя было ожидать. Это подтверждено и ИК-спектрами, на которых нет полос поглощения в областях 1090 и 1200 cm^{-1} , характерных для подобных соединений.

Таблица 1
Элементарный состав комплексов
(для сравнения даны составы исходных ангидридов)

Предполагаемая формула	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	S	C	H	S
	53,96	4,24	13,80	53,09	4,46	14,17
	64,93	2,68	—	64,87	2,72	—
	52,15	3,51	13,39	51,50	3,89	13,75
	61,87	2,16	—	61,95	1,95	—

Полученные результаты позволяют считать, что промежуточные аддукты фталевого ангидрида и ДДФОТК с ДМСО представляют собой комплексы с переносом заряда, которые образуются в результате возникновения связи типа водородной между атомом серы ДМСО и кислородом ангидриданого цикла, и имеют вид:



Результаты элементарного анализа (табл. 1) полностью подтвердили предполагаемый состав полученных комплексов.

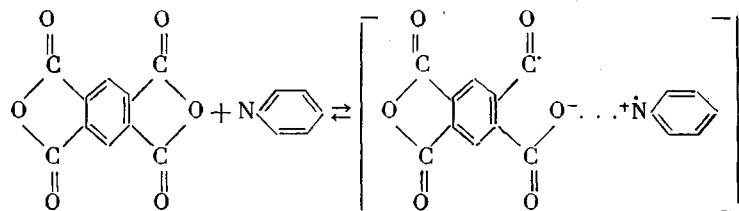
Переход от стабильной молекулы диангидрида к нестабильной, реак-

ционноспособной молекуле комплекса с переносом заряда должен значительно активировать взаимодействие диамина с диангидридом.

Очевидно, что электрофильный диангидрид должен образовывать с ДМФА и другими нуклеофильными растворителями комплексы, подобные тому, который он дает с ДМСО. Однако устойчивость этих комплексов и, следовательно, их реакционноспособность будут различными в зависимости от свойств растворителя. Очевидно, что чем устойчивее, стабильнее комплекс, тем меньшей реакционной способностью он будет обладать. Устойчивость же комплекса, в первую очередь, зависит от степени смещения электронной плотности связи в сторону ангидридного кислорода. Иными словами, чем более нуклеофильен растворитель, тем при прочих равных условиях он образует более стабильный комплекс с электрофильным диангидридом.

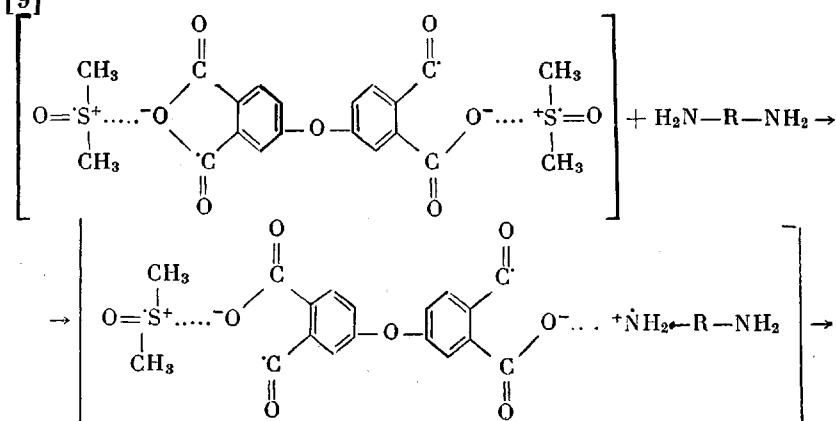
Нуклеофильность атома серы в ДМСО значительно меньше, чем атома азота в ДМАц и тем более в ДМФА. Поэтому комплекс диангидрида и ДМСО, очевидно, отличается большей нестабильностью и реакционноспособностью, чем аддукт, образованный с участием, например, ДМАц. Такой комплекс в значительно большей степени активирует взаимодействие диангидрида с электронодонорным диамином. Реакция проходит с высокой скоростью и до большей глубины превращения.

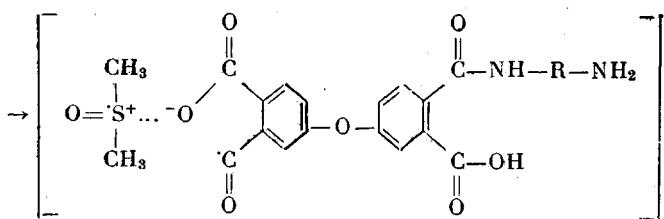
Подобные же результаты наблюдались при проведении реакции в среде крезола с добавкой третичного амина в качестве катализатора [3]. Последний в данном случае, очевидно, играет роль активирующего агента:



Как показано [3], замена пиридина хинолином и изохинолином ведет к повышению молекулярного веса получаемого полимера. В ряду пиридин — хинолин — изохинолин электронодонорность атома азота гетероцикла уменьшается. Этим, очевидно, и объясняется зависимость молекулярного веса от вида катализатора.

Комплекс с переносом заряда, образованный диангидридом и нуклеофильным растворителем, является в реакции диангидрида и диамина промежуточным продуктом. В дальнейшем такой комплекс, по-видимому, вступает в реакцию с диамином, причем образуется новый комплекс с переносом заряда. Последний, однако, нестабилен в силу наличия у диамина свободных подвижных протонов. Переход одного из протонов обуславливает возникновение амидной связи и образование молекулы амидокислоты [9]





Чем прочнее комплекс диангидрида с нуклеофильным растворителем, тем меньше его реакционноспособность в отношении диамина, т. е. в реакции, приводящей к образованию полимера.

Как видно из приведенной схемы реакции, комплексы с переносом заряда между ангидридным циклом и электронодонорным растворителем образуются не только из молекул исходного диангидрида. Такие комплексы могут и должны образовываться с участием концевых ангидридных циклов растущей цепи полiamидокислоты и растворителя, так как только в этом случае возможен дальнейший рост цепи полимера.

В результате проведенных исследований было найдено, что полiamидокислоты, полученные в среде ДМСО при термообработке в интервале 120—150°, выделяют ДМСО в количестве, почти точно соответствующем расчетному на концевые ангидридные группы (табл. 2).

На ИК-спектрах (рис. 2), снятых для полiamидокислот, полученных в среде ДМСО и выдержанных в вакууме до постоянного веса, обнаружены полосы поглощения в области 1045 cm^{-1} , которые, по-видимому, соответствуют $\text{S}=\text{O}$ -группе ДМСО, связанного в комплексе с переносом заряда с концевыми ангидридными группами полiamидокислот.

В спектрах, снятых для полiamидокислот, подвергнутых термообработке при 120—150° (рис. 2), поглощения в этой области (1045 cm^{-1}) не обнаружено. На ИК-спектрах полiamидокислот до термообработки не обнаружено также полосы поглощения в области 1400 cm^{-1} , характерной для карбоксил-ионов, которые должны были бы присутствовать при образовании комплекса солевого типа между ДМСО и карбоксильными группами полiamидокислоты. Таким образом, можно считать, что растущая молекула полiamидокислоты участвует в образовании комплекса с переносом заряда своей концевой ангидридной группой: образования же комплекса солевого характера между карбоксильными группами полiamидокислоты и ДМСО не происходит.

Как показано ранее [6, 10], наибольшими молекулярными весами обладали полiamидокислоты, полученные в две стадии, когда на первой стадии синтез проводили при 40—45°. Проведение первой стадии синтеза при более высоких или более низких температурах приводило к снижению молекулярного веса полимеров.

Очевидно, на первой стадии процесса происходит взаимодействие диамина с комплексом диангидрида и ДМСО, стабильным при 40°. Образующийся при этом продукт представляет собой олигомер с коэффициентом полимеризации не более 2—3, что хорошо согласуется с найденными молекулярными весами [6]. Сополимеризация не заканчивается на стадии образования олигомера, однако скорость реакции при 40° значительно уменьшается с ростом молекулярного веса и становится соизмеримой со скоростями побочных реакций.

Таблица 2
Потери полiamидокислот в весе,
связанные с выделением ДМСО

Полiamидокислота из	Потеря веса, %*	
	вычисленная	найденная
ДДФОТК и бензидина	1,48	1,53
ДДФОТК и ДДМ	1,51	1,52
ДДФОТК и ДДО	4,08	4,05

* Зависит от молекулярного веса полiamидокислоты.

При более высоких температурах (50° и выше) комплекс диангидрида и ДМСО, очевидно, становится нестабильным и концентрация его в растворе сильно уменьшается, что приводит к понижению скорости сополимеризации.

Для проверки этого предположения была определена термостабильность комплексов фталевого ангидрида и ДДФОТК с ДМСО, полученных ранее.

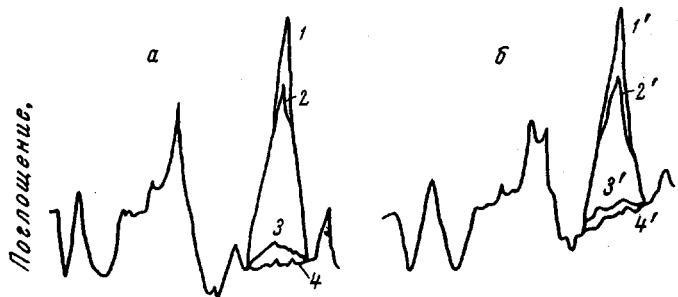


Рис. 3. ИК-спектры: *а* — комплекс фталевый ангидрид — ДМСО; *б* — комплекс ДДФОТК — ДМСО:

1, 1' — до термообработки, 2, 2' — после термообработки в течение 1 часа при 40° ,
3, 3' — после термообработки в течение 1 часа при 50° , 4 — фталевый ангидрид,
4' — ДДФОТК

Опыты проводили при 40 и 50° в вакууме в течение 1 часа. После термообработки при 40° полоса поглощения в области 1045 см^{-1} , характерная для

C=O -группы, сохранилась (рис. 3, *а* и *б*), хотя интенсивность ее стала несколько меньше. В ИК-спектрах продуктов после обработки при 50° интенсивность этой полосы поглощения незначительна (рис. 3, *а* и *б*).

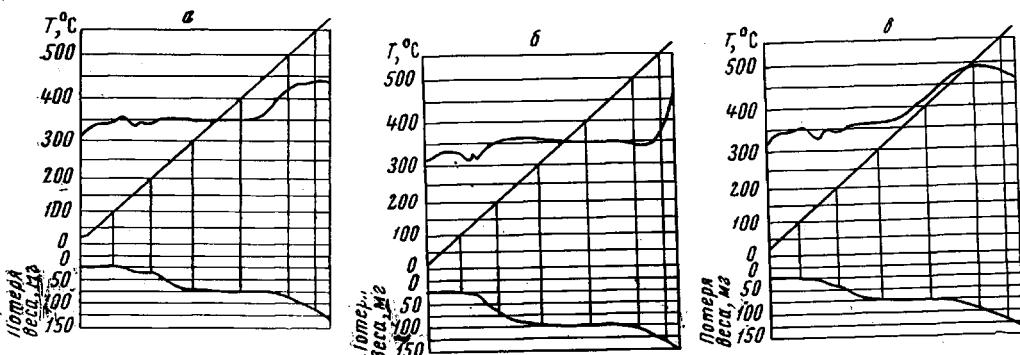


Рис. 4. ТГА и ДТА полиамидокислот на основе ДДФОТК и *а* — бензидина, *б* — ДДМ,

в — ДДЕ

Скорость повышения температуры 5 град/мин

Таким образом, постепенное разложение комплекса диангидрида с ДМСО, очевидно, происходит уже при температурах ниже 40° , стабильность же комплекса при 50° значительно ниже, чем при 40° . Подобный же эффект имеет место и при проведении реакции в ДМСО с той лишь разницей, что в присутствии нуклеофильного растворителя распад комплекса при той или иной температуре приходит к равновесному состоянию.

По мере нарастания молекулярного веса образуются олигомеры, содержащие концевые ангидридные циклы. Эти последние, как показано выше, способны к образованию комплексов с нуклеофильным растворителем, стабильных при гораздо более высоких температурах, чем комплекс мономерного диангидрида с тем же растворителем. Это положение подтверждено данными дифференциального-термического (ДТА) и термогравиметри-

ческого анализа (ТГА), а также ИК-спектрами полиамидокислот до и после термообработки при 120—150° (рис. 2 и 4, *a*—*e*).

Из сказанного выше можно заключить, что проведение миграционной сополимеризации диамина с диангидридом в среде нуклеофильного растворителя (например, ДМСО) в две стадии со ступенчатым подъемом температуры приводит к образованию более высокомолекулярного полимера, чем при проведении реакции в одну стадию, что подтверждено экспериментальными данными [6].

Выводы

1. С помощью ИК-спектров и элементарного анализа доказана возможность образования комплексов с переносом заряда между ароматическими ангидридами и нуклеофильным растворителем — диметилсульфоксидом.

2. Предложен механизм образования полиамидокислот через стадии образования комплексов с переносом заряда.

3. Выяснена зависимость скорости миграционной сополимеризации диангидридов с диаминами от степени нуклеофильности используемого растворителя.

4. Показано, что скорость миграционной сополимеризации диангидрида с диамином зависит от концентрации комплекса с переносом заряда диангидрида и нуклеофильного растворителя.

5. Показано, что концевой ангидридный цикл молекулы полиамидокислоты способен давать комплекс с переносом заряда с нуклеофильным растворителем и что этот комплекс стабилен при более высоких температурах, чем комплекс мономерного диангидрида с тем же растворителем.

6. На основании полученных результатов подтверждена рациональность проведения миграционной сополимеризации диангидрида с диамином в две стадии со ступенчатым подъемом температуры.

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

Поступила в редакцию
17 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bower, L. W. Frost, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3135, 1963.
2. W. M. Edwards, A. L. Endrey, *Англ. пат.* 903271, 1962; *Chem. Abstrs.*, **58**, 3520, 1963.
3. Beck Co., *Франц. пат.* 1 373 383, 1964; *Chem. Abstrs.*, **62**, 10636, 1965.
4. L. L. Ferstanding, W. G. Toland, C. D. Heaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1151, 1961.
5. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, *Докл. АН СССР*, **164**, 1293, 1965.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаумер, *Хусейн Хамид Мохамед Али аль Суфи*, Высокомолек. соед., **8**, 1440, 1966.
7. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. К. Наканиси, *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, изд-во «Мир» 1965.
9. Э. И. Хофбаумер, *Диссертация*, 1966.
10. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаумер, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., **A9**, 612, 1967.

TO REACTION OF DIANHYDRIDES WITH DIAMINES IN MEDIUM OF NUCLEOPHILIC SOLVENTS

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, E. I. Hofbauer

Summary

Effect of charge transfer complex rising between dianhydride of tetracarboxylic acid and nucleophilic solvent on migration copolymerization of diamine with dianhydride has been studied. The mechanism of polyamidoacids formation has been proposed. The dependence of rate of migration polymerization on solvent nucleophilicity has been studied. Basing on the results obtained optimum reaction conditions as carried out in two stages with step-wise temperature increase have been confirmed.