

УДК 541.64:678.67

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
ИЗ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА И ГИДРАЗИНА*В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Е. К. Мозгова, Н. А. Шацкая*

Ранее нами были описаны полипиромеллитимиды, синтезированные из пиромеллитового диангидрида и гидразинов [1] и дигидразидов кислот [2].

В данной работе проводилось исследование взаимодействия пиромеллитового диангидрида с гидразином.

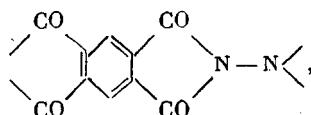
Методика проведения опытов сохранялась без изменений [1]. Полиамидокислоту получали в растворителе при 20—22° в течение 2—3 час.

При изучении влияния природы растворителя в процессе синтеза полиамидокислот было выяснено, что замена одного из применявшихся растворителей другим не оказывает существенного влияния на выход и вязкость полимера, хотя незначительные колебания вязкости все же наблюдались. Результаты опытов представлены в табл. 1.

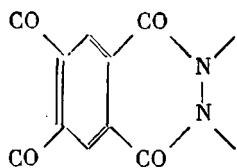
Полиамидокислоты были выделены из реакционной среды осаждением диэтиловым эфиром или бензолом.

Полученные порошки подвергали циклодегидратации нагреванием в вакууме при 200° в токе азота. Образовавшиеся полимеры окрашены в желтый цвет, не плавятся и не растворяются в общезвестных растворителях.

Установлено, что если проводить первую стадию процесса при более высокой температуре (60, 80, 100°), сохраняя условия дегидратации без изменения, то получаются полимеры, в ИК-спектрах которых кроме полосы поглощения 1790 см⁻¹, характерной для карбонильной группы пятичленного цикла



присутствует еще полоса 1680 см⁻¹. Мы предположили, что последняя относится к шестичленному циклу



Для подтверждения этого предположения использовали результаты спектрального анализа модельных соединений, синтезированных нами

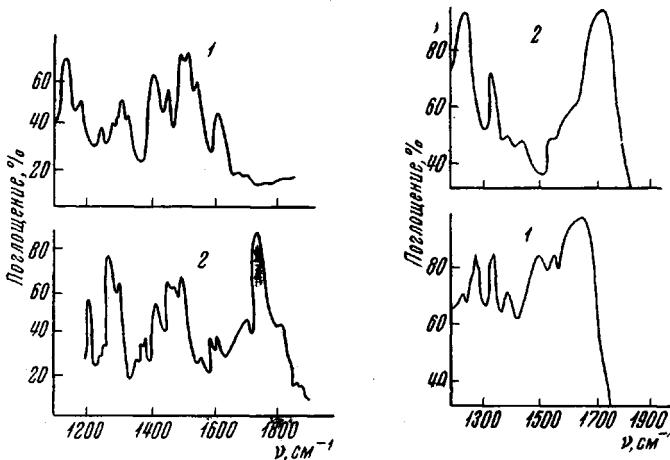
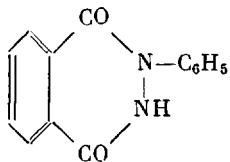


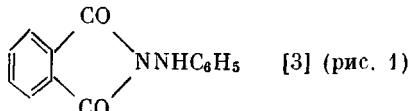
Рис. 1. ИК-спектры: фенилфталгидразида (1); анилидофталимида (2)

Рис. 2. ИК-спектры: полипиромеллитгидразида (1); полипиромеллитимида (2)

из фталевого ангидрида и фенилгидразина: фенилфталгидразида (т. пл. 210°)



и анилидофталимида (т. пл. 179°)



[3] (рис. 1)

Было найдено, что в спектре полученного фенилфталгидразида присутствует та же полоса поглощения 1680 см^{-1} , которая, по-видимому, является характерной для карбонильной группы шестичленного цикла (по литературным данным — 1650 см^{-1} [4]).

На основании полученных данных можно было предположить, что образованию полимера, состоящего из шестичленных циклов, способствует проведение реакции в растворе при повышенной температуре.

Для подтверждения этого предположения нами была дополнительно проведена серия опытов в различных растворителях при различной температуре. Продолжительность реакции составляла 15 час. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что по результатам элементарного анализа циклизация полiamидокислоты в пиридине, диметилформамиде или гексаметилфосфорамиде протекает недостаточно полно, несмотря на большую продолжительность реакции, равную 15 час. С большей полнотой

процесс проходит в глицерине. В ИК-спектрах этих образцов присутствует также полоса поглощения 1680 см^{-1} . Это указывает на то, что полученные полимеры состоят из шестичленных циклов. Полоса поглощения 1790 см^{-1} , характерная для карбонильной группы пятичленного имидного цикла, в спектрах отсутствует.

Таблица 2
Конденсация пиromеллитового диангидрида и гидразина

Растворитель	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Выход полимера, %	Элементарный состав *, %	
			C	H
Пиридин	110	88,3	49,61	2,53
Диметилформамид	120	89,4	51,15	2,04
Гексаметилфосфорамид	140	91,1	52,80	1,87
Глицерин	180	93,4	52,74	1,94
	200	87,2	54,81	1,18

* Вычислено для полiamидокислоты $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$, %: C 48,00; H 2,40;
вычислено для циклического полимера $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$, %: C 56,09; H 0,92.

Чтобы получить полностью циклический полимер, его подвергали дополнительной термообработке без растворителя при 200° в вакууме.

После нагревания в течение 10 час. элементарный состав полимера соответствовал теоретически рассчитанному для циклического полимера. Однако в ИК-спектре появлялась полоса поглощения 1790 см^{-1} , наряду с полосой поглощения 1680 см^{-1} .

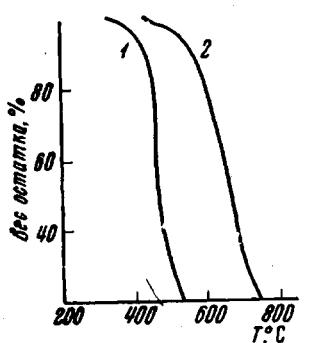


Рис. 3. Термогравиметрические кривые: полипиромеллитамида (1); полипиромеллитгидразида (2)

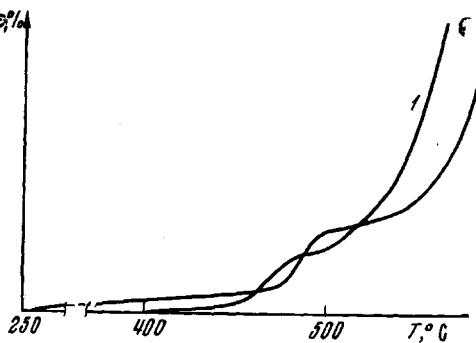


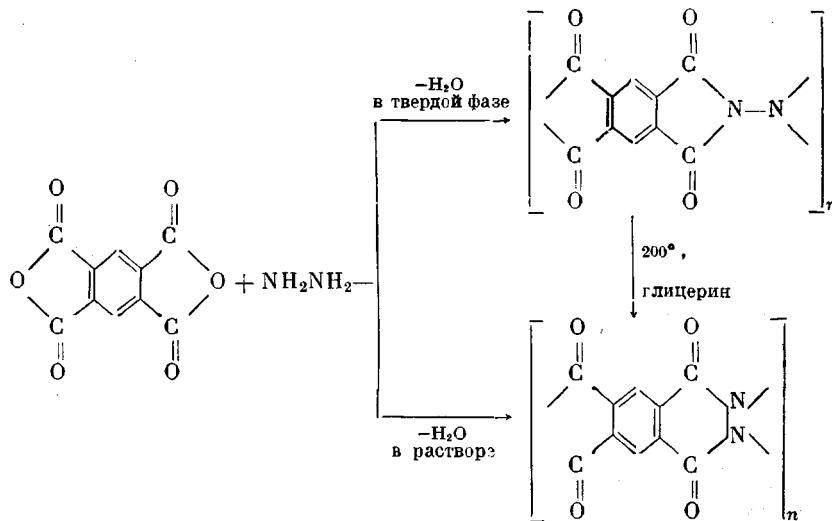
Рис. 4. Термомеханические кривые: полипиромеллитамида (1); полипиромеллитгидразида (2)

Таким образом, в условиях прогревания без растворителя циклизация протекает с образованием пятичлененного цикла и полимер содержит как пяти-, так и шестичленные циклы.

С целью подтверждения полученных результатов был проведен следующий опыт. Синтезировали в обычных условиях полiamидокислоту, т. е. при 20° в растворе в диметилформамиде. Осажденный из раствора полимер разделили на две части. Первую часть подвергали циклодегидратации в твердой фазе в вакууме при 200° , а вторую — нагревали в глицерине тоже при 200° . На рис. 2 представлены спектры обоих полученных полимеров, из которых видно, что первый полимер состоит из пятичленных имидных циклов с полосой поглощения 1790 см^{-1} , второй полимер построен из шестичленных гидразидных циклов с полосой поглощения 1680 см^{-1} .

Таким образом, установлено, что в зависимости от условий циклизации в результате реакции пиromеллитового диангидрида и гидразина образуются полимеры разного строения:

1) полипиromеллитимиды (I) — при проведении циклизации в твердой фазе; 2) полипиromеллитгидразиды (II) — при проведении циклизации в жидкой фазе.



Интересно отметить, что если нагреть полипиromеллитимид I в глицерине при 200° , то происходит расширение цикла и полимер переходит в полипиromеллитгидразид, о чем свидетельствует ИК-спектр полипиromеллитимида, в котором полностью исчезает полоса поглощения 1790 cm^{-1} .

На рис. 3 представлены термогравиметрические кривые полимеров, из которых видно, что у полипиromеллитимида потеря веса начинается при 350° ; полипиromеллитгидразид более устойчив к нагреванию и начинает терять в весе при 450° .

На рис. 4 показаны термомеханические кривые полимеров при действии на них нагрузки в 100 г при диаметре образца 4 мм. Можно видеть, что резкое увеличение деформации наблюдается у полипиromеллитимида при 450° , у полипиromеллитгидразида — при 475° .

Экспериментальная часть

Пиromеллитовый диангидрид очищали двукратной перегонкой через силикагель при 240 — 250° в вакууме; т. пл. 286° (по литературным данным т. пл. 286 — 287° [5]).

Гидразин получали из гидразингидрата двукратной перегонкой с окисью бария; т. кип. $113,5^\circ$ (по литературным данным т. кип. $113,5^\circ$ [6]).

Фенилфталгидразид синтезировали из фталевого ангидрида и фенилгидразина в этиловом спирте в присутствии этилата натрия; т. пл. 210° (по литературным данным т. пл. 210° [3]).

Анилинофталимид синтезировали из фталевого ангидрида и фенилгидразина в бензole; т. пл. 179° (по литературным данным т. пл. 179° [3]).

Синтез полiamидокислоты описан ранее [1]. Приведенную вязкость 0,5%-ного раствора в диметилформамиде определяли при 20° .

Циклизацию полученных амидокислот проводили в 10%-ном растворе при 200° в течение 10—15 час. или при 200° без растворителя в вакууме в токе азота.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы полимеры из пиromеллитового диангидрида и гидразина.

2. Показано, что в зависимости от условий циклизации полiamидокис-

лот могут образоваться полимеры различного строения: полипиромеллитимиды или полипиромеллитгидразиды.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова, Высокомолек. соед., Б9, 736, 1967.
2. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова, Химия гетероциклич. соед., 1967, 993.
3. T. Curtius. Prakt. Chem., 76, 301, 1908.
4. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Chem. and Ind., 37, 1565, 1967.
5. W. Utermark, W. Schicke, Schmelzpunkt tabellen organischen Verbindungen, Akademie Verlag, Berlin, 1963.
6. Ю. В. Калякин, Чистые химические реагенты, Госхимиздат, 1947, стр. 121.

PREPARATION OF POLYMERS FROM PYROMELLITE DIANHYDRIDE AND HYDRAZINE

V. V. Korshak, L. S. Fedorova, K. K. Mozgova, N. A. Shatskaya

Summary

Polymers from pyromellite dianhydride and hydrazine have been prepared and studied. In dependence on conditions of amidoacids cyclization different polymers (polypyromelliteimides or polypyromellitehydrazides) are formed. The first is transferred into the second at heating at 200° C in glycerol medium. Polypyromelliteimide starts losing weight at 350° C and polypyromellitehydrazide at 450° C.