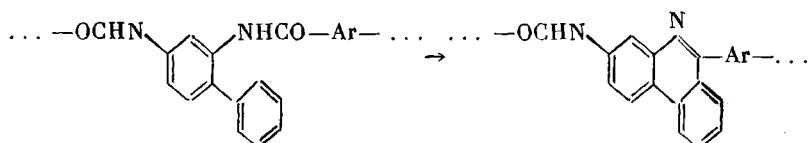


СИНТЕЗ ПОЛИФЕНАНТРИДИНИЛИМИДОВ

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

Ранее нами были синтезированы полiamиды из 2,4-диаминодифенила и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот. Из этих полiamидов, благодаря способности 2-ациламинодифенилов при реакции циклодегидратации образовывать фенантридиновые циклы, были получены полимеры, содержащие в основной цепи вышеуказанные циклы — полифенантридиниламиды [1]:



Полифенантридиниламиды отличаются повышенной устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции.

В силу структурных особенностей 2,4-диаминодифенила, в образовании фенантридинового цикла участвует одна из амидных групп, а именно находящаяся в *ортого*-положении к фенильному заместителю. Нам казалось интересным использовать неизмененную амидную группу для введения в полимерную цепь других структур, способных образовывать устойчивые циклы, и тем самым получить термостойкие полимеры новой структуры.

Кроме того, наличие в полифенантридиниламидах амидных групп, не способных к циклобразованию, является нежелательным, так как эти группы представляют сравнительно слабые

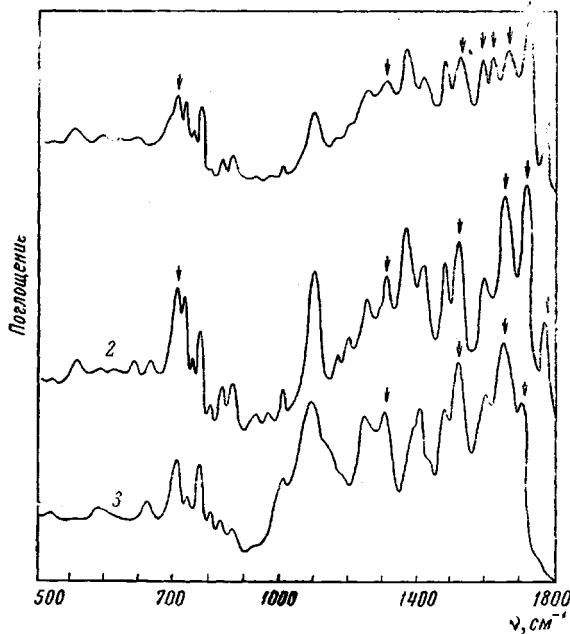


Рис. 1

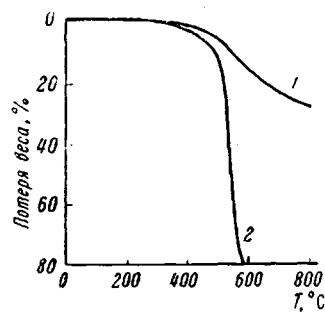


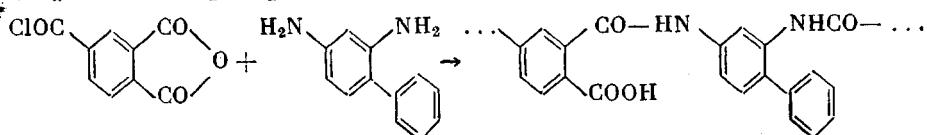
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры полимеров на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангида тримеллитовой кислоты:
1 — полифенантридинилимид; 2 — полiamидоимид; 3 — полiamидокислота

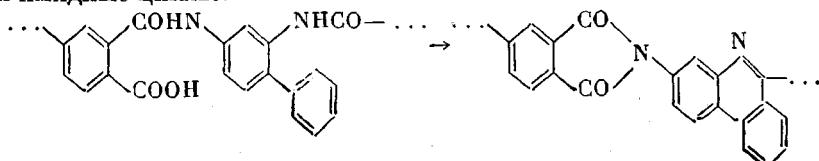
Рис. 2. Термостойкость полифенантридинилимида на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангида тримеллитовой кислоты:
1 — в атмосфере аргона; 2 — на воздухе (скорость повышения температуры 4,5 град/мин)

места в полимерной цепи. Исключение амидных групп из полимерной цепи и замена их более стойкими циклическими группировками должны были привести к повышению термической устойчивости полимеров этого типа.

Преследуя эту цель, мы синтезировали полiamидокислоты, исходя из 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангидридов тримеллитовой и 3,3'-4-дифенилоксидтрикарбоновой кислот:



В реакции циклодегидратации полiamидокислот подобного типа участвуют обе амидные группы и образующиеся полимеры новой структуры — полифенантридинилимиды — содержат в основном звено фенантридиновые и имидные циклы:



Наличие в полимерах фенантридиновых и имидных циклов было доказано изучением ИК-спектров полiamидокислот, полiamидоимидов и полифенантридинилимидов. В спектрах последних наблюдается значительное ослабление полос поглощения, характерных для амидных ($1670, 1520, 1310 \text{ см}^{-1}$) и карбоксильных групп. Вместе с этим при переходе от полiamидокислот к полифенантридинилимидам появляются полосы поглощения, характерные для имидных групп ($720, 1780 \text{ см}^{-1}$) и фенантридиновых циклов ($1610, 1575 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1).

Данные элементарного анализа находятся в соответствии с элементарным составом основного звена полифенантридинилимидов.

Полифенантридинилимид на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангидрида тримеллитовой кислоты оказался устойчивым в условиях термической и термоокислительной деструкции (рис. 2).

Хлорангидридоангидрид тримеллитовой кислоты был синтезирован по общей методике получения хлорангидридов действием хлористого тионила на тримеллитовую кислоту. Температура плавления очищенного вакуум-перегонкой хлорангидридоангидрида 65° , что соответствует литературным данным [2].

Хлорангидридоангидрид 3,3',4-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты был получен по методике, данной в работе [3]. Температура плавления перекристаллизованного из бензола хлорангидридоангидрида 105° .

2,4-Диаминодифенил был синтезирован по ранее описанному нами способу [1].

Полiamидокислота на основе хлорангидридоангидрида триметиллитовой кислоты была синтезирована поликонденсацией в растворе. К раствору 2,58 г 2,4-диаминодифенила в 10 мл диметилацетамида при -25° при интенсивном перемешивании постепенно прибавляли 2,95 г хлорангидридоангидрида тримеллитовой кислоты. Перемешивание продолжали 2 часа при -25° и 10 час. при комнатной температуре. Полимер осаждали из раствора водой, промывали и сушили в вакууме до постоянного веса при 50° .

Полiamидокислота представляет собой бледно-желтые хлопья, растворимые в диметилформамиде, диметилацетамиде, в концентрированной серной кислоте.

Аналогично была получена полiamидокислота из 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангидрида 3,3',4-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты.

Синтезированные полiamидокислоты подвергали термической циклодегидратации в вакууме в течение 2 час. при 250° и 6 час. при $300-310^\circ$. Продукты циклизации представляют собой светло-коричневые, неплавкие, растворимые в амидных растворителях вещества; растворяются также в концентрированной серной кислоте.

Выводы

1. Синтезированы полиамидокислоты на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангидридов тримеллитовой и 3,3',4-дифенилоксидтрикарбоновой кислот, циклодегидратацией которых получены не описанные ранее полимеры, содержащие в основной цепи фенантридиновые и имидные циклы.

2. Показано, что полифенантридинилимид на основе 2,4-диаминодифенила и хлорангидридоангидрида тримеллитовой кислоты обладает повышенной устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции.

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

Поступила в редакцию
5 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., Б9, 819, 1967.
2. R. G. Bakker, K. Ward, J. W. Geesep, J. Chem. Soc., 1964, 3475.
3. Э. И. Хофбаумер, Диссертация, 1966.

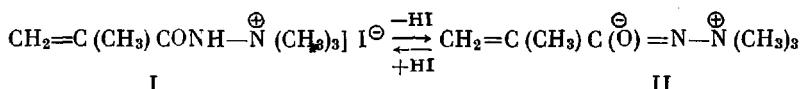
УДК 541.64:542.952:547.398

ПОЛИМЕРЫ ЙОДМЕТИЛАТА N,N-ДИМЕТИЛГИДРАЗИДА И ТРИМЕТИЛАМИНОИМИДА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. А. Овсянникова, И. Н. Осипова, Н. П. Запевалова,
Т. А. Соколова

Нами было показано [4, 2], что в результате реакции ацилирования N,N-диметилгидразина ангидридом метакриловой кислоты получается мономерный N,N-диметилгидразид метакриловой кислоты (ДМГМК). Синтезированы также производные ДМГМК — его солянокислая соль и йодметилат.

При действии на йодметилат ДМГМК (I) оснований (анионита) образуется trimетиламиноимид метакриловой кислоты (II) [3]:



Обладая основными свойствами II легко присоединяет галоидоводород, переходя снова в I.

В настоящей статье рассматривается вопрос о способности к полимеризации мономеров I и II, а также о возможности взаимных превращений в цепях полимеров. I и II полимеризуются при нагревании их водных растворов с динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Образующиеся полимеры III и IV могут быть выделены из водных растворов ацетоном. Конверсия I в полимер III составляет 36%, а конверсия II в полимер IV — 98%.

Исследована возможность обратимых реакций в полимерных цепях для полимеров III и IV.

Так, полимер III при пропускании его водного раствора через колонку с основной ионообменной смолой (Амберлит ИРА-410) превращается с отщеплением элементов иодистого водорода в полиоснование V. При пропускании сухого газообразного хлористого водорода через раствор полимера IV в абсолютном спирте получается солянокислая соль полимера VI, которая, в свою очередь, при отщеплении элементов хлористого водорода (на анионите) превращается в полиоснование VII.