

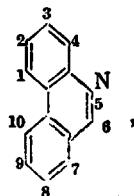
УДК 541.64:678.652

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБАМИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ФЕНАНТРИДИНОВЫЙ ЦИКЛ

**О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Р. И. Граматикати,
Н. Ю. Шахова**

Известно, что полигетероциклические соединения, макромолекулы которых состоят из чередующихся ароматических и гетероароматических циклов, представляют большое теоретическое значение и практический интерес. Сочетание в таких ароматических полимерах высокой термостойкости с другими ценными физико-химическими и механическими свойствами придает им большую ценность как материалам для применения в ряде отраслей техники. Поэтому в последние годы в литературе как обзорного, так и экспериментального характера появилось большое число статей [1—5], посвященных таким полимерам, как полиимиды, полибензоксазолы, полиоксдиазолы, политриазолы и другим полимерам, содержащим пятичленные гетероциклы. Среди полимеров с шестичленными гетероциклами в цепи [6—8] особенно высокой термостойкостью обладают полихиназолоны, полихиназолиндионы, полифенантридиниламиды, полидиазапирениленалкилы (арилы) и др. Как правило, гетероциклы в перечисленных полимерах получают в результате проведения реакции полигетероциклизации, что не дает возможности осуществить полную циклизацию.

Целью нашего исследования является синтез и изучение различных типов полимеров с шестичленным азотсодержащим фенантридиновым гетероциклом в цепи



который вводили в полимер как структурный элемент исходного вещества (диамина), а не получали в результате внутримолекулярной циклодегидратации линейного полимера [8].

В настоящей статье сообщается о синтезе и изучении поликарбамидов, содержащих фенантридиновый цикл. Для синтеза неизвестных ранее поликарбамидов этого строения был использован 6-(4'-аминофенил)-10-аминофенантридин (АФАФ) и такие диизоцианаты: 1,6-гексаметилендиизоцинат, *m*-толуилendiизоцинат, 4,4'-дифенилметандиизоцинат.

Из всех известных методов, применяемых для синтеза поликарбамидов (в растворе, на границе раздела фаз, в расплаве), наиболее простым является метод получения поликарбамидов в растворе.

Проведение реакции в среде растворителей и особенно разбавителей позволяет получать полимеры более или менее однородные по молекулярному весу и молекулярно-весовому распределению.

Экспериментальная часть

Получение 6-(4'-аминофенил)-10-аминофенантридина. 2,2'-Дiamинодифенил получали восстановлением 10%-ного спиртового раствора 2,2'-динитродифенила [9; 100%-ным гидразингидратом (мольное соотношение 1 : 8) в присутствии никеля

Ренея при 75°. Выход 2,2'-диаминодифенила 98% от теоретич., т. пл. 79—80°, по литературным данным [9], т. пл. 79—81°. Найдено, %: C 78,5; H 6,6; N 15,03; $C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено, %: C 78,24; H 6,56; N 15,20.

2-Амино-2'-фталimidодифенил [10] получали действием фталевого ангидрида на 2,2'-диаминодифенил; желтые кристаллы имели т. пл. 174—176°, выход 91% от теоретич. По литературным данным [10] т. пл. 174—175°.

2-(4'-Нитробензойл)-2'-фталimidодифенил. Ацилирование незамещенной аминогруппы в 2-амино-2'-фталimidодифениле производили *n*-нитробензилхлоридом кипячением в хлорбензоле [11]; т. пл. 219—221°, выход 80% от теоретич. По литературным данным [11] т. пл. 219,5—222°.

Таблица 1

Влияние растворителей на свойства поликарбамидов из гексаметилендиизоцианата и АФАФ

Растворитель	[η _{пр}], дл/с	Выход поликарбамидов, %	Растворитель	[η _{пр}], дл/с	Выход поликарбамидов, %
Метиловый спирт	0,14	70	Ацетон	0,14	28
Тетрагидрофуран	0,11	62	Метилэтилкетон	0,12	27
Дихлорэтан	0,14	59	Циклогексанон	0,11	12
Метиленхлорид	0,16	58	Диметилазетамид	0,10	3
Диоксан	0,13	39			

6-(4'-Нитрофенил)-10-фталimidодифенантридин. Циклизацию 2-(4'-нитробензойл)-2'-фталimidодифенила проводили действием $POCl_3$ в нитробензоле [11]. После отгонки нитробензола с водяным паром получали циклический продукт с т. пл. 299—300° и выходом 75% от теоретич. По литературным данным [11] т. пл. 299—300°.

6-(4'-Нитрофенил)-10-аминофенантридин получали действием гидразингидрата на 6-(4'-нитрофенил)-10-фталimidодифенантридин в среде этанола [11]; т. пл. 221—222°, выход 58% от теоретич. По литературным данным [11] т. пл. 220—221°.

6-(4'-Аминофенил)-10-аминофенантридин. 6 г 6-(4'-нитрофенил)-10-аминофенантридина растворяли при 80° в смеси 50 мл диоксана и 20 мл этанола. После прибавления к раствору 20 мл гидразингидрата он приобретал коричневую окраску. Тут же к раствору добавляли маленьими порциями Ni Ренея до полного обесцвечивания раствора (через 5—6 час.) при 80—90°. Затем его фильтровали через складчатый фильтр, и выпавший после охлаждения раствора диамин отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из водного этилового спирта; т. пл. 201—203° (в запаянном капилляре). Найдено, %: C 72,30; H 3,14, N 9,20. $C_{27}H_{15}N_3O_4$. Вычислено, %: C 72,80; H 3,40, N 9,40.

1,6-Гексаметилендиизоцианат, *m*-толуилидендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат перед применением очищали в вакууме. Органические растворители высушивали и перегоняли.

Синтез поликарбамидов. Реакцию АФАФ с дизоцианатами проводили в трехгорной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и отверстием с пробкой для внесения реагентов.

Колбу помещали в термостат, регулировку температуры в котором осуществляли с точностью $\pm 0,1^\circ$. Приготовленные отдельно растворы диамина и дизоцианата в соответствующем растворителе термостатировали при заданной температуре в течение 15—20 мин. и сливали в реакционную колбу при энергичном перемешивании.

Полимер, выпадавший в осадок в процессе реакции, отфильтровывали по истечении определенного времени, тщательно промывали теплым ацетоном и высушивали при 60° в вакууме до постоянного веса.

Исследование поликарбамидов. Для определения структуры полимеров их исследовали методом рентгеноструктурного анализа при помощи прибора ИРС-50-И. Термомеханические кривые снимали, применяя консистометр Хеппера, при периодически прилагаемой нагрузке (2 кГ/см^2) с образцов полимеров, отпрессованных в виде таблеток диаметром 10 мм при давлении 50 кГ/см^2 при небольшом подогревании.

Строение поликарбамидов было подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементарного анализа.

Удельную вязкость растворов поликарбамидов определяли в концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) при 25° и концентрации 0,5 г/100 мл в вискозиметре Остwalda-Пинкевича.

Результаты и их обсуждение

Реакцию АФАФ с динозианатами проводили в растворе, поэтому прежде всего мы попытались выяснить влияние природы органического растворителя на свойства образующихся поликарбамидов.

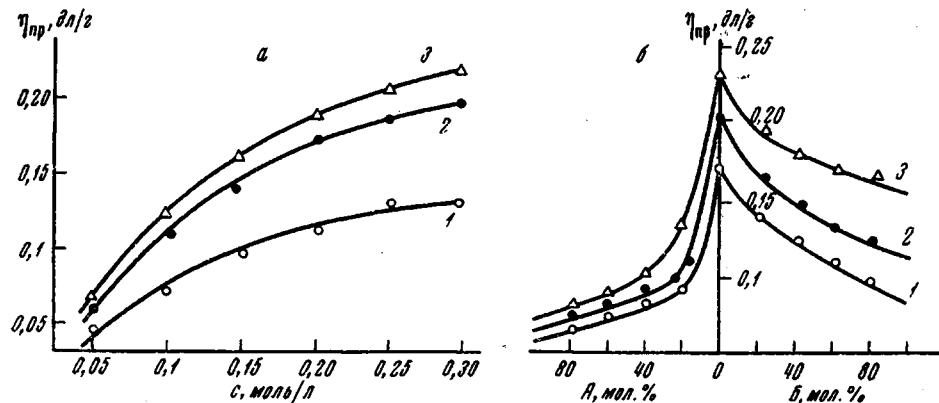


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости η_{sp} растворов поликарбамидов на основе АФАФ от концентрации (а) и соотношения (б) исходных веществ:

1 — *m*-толуилдендиизоцианат; 2 — 1,6-гексаметилендиизоцианат; 3 — 4,4'-дифенилметандиизоцианат; А — избыток диамина, Б — динозианата

Оказалось, что при проведении миграционной сополимеризации АФАФ с динозианатами в различных растворителях при прочих равных условиях (20° , $c = 0,2$ моль/л, продолжительность реакции 6 час.) приведенная вязкость полимеров $[\eta_{sp}]$ (табл. 1) остается практически одинаковой, что, по-видимому, можно объяснить гетерогенным характером реакции. К такому же выводу пришли и авторы работ [12, 13] при синтезе полиуретанов и поликарбамидов.

С другой стороны, тип органического растворителя оказывает существенное влияние на выход поликарбамида. Из той же табл. 1 видно, что в таких растворителях, как метанол и тетрагидрофuran, обладающих значительными электрофильтральными свойствами, выход полимера наибольший. В растворителях, обладающих высокой нуклеофильностью (в кетонах и в растворителях амидного типа), скорость реакции значительно ниже.

На течение реакции АФАФ с динозианатами сильное влияние оказывает также концентрация реагирующих компонентов. При проведении сополимеризации в тетрагидрофуране при 60° было установлено, что для всех пар рассматриваемых исходных веществ имеется однотипная зависимость приведенной вязкости растворов поликарбамидов (рис. 1, а) и их выхода (рис. 2) от концентрации исходных веществ. За исходную концентрацию реагирующих компонентов была принята концентрация 0,3 моль/л, которая лимитировалась растворимостью АФАФ.

Процесс сополимеризации, протекающий в результате взаимодействия функциональных групп, в значительной мере зависит от соотношения исходных веществ. Нарушение эквимолекулярности соотношения реагирующих компонентов приводит к значительному понижению приведенной вязкости поликарбамидов (рис. 1, б).

Таблица 2
Зависимость выхода поликарбамида от температуры реакции

Растворитель	Выход поликарбамида, %	
	при 20°	при температуре кипения растворителя
Метанол	69	79
Метилэтилкетон	27	70
Циклогексанон	12	37
Диметилацитамид	3	17

В результате изучения влияния температуры на сополимеризацию равномолярных количеств АФАФ с 1,6-гексаметилендиизоцианатом (концентрация 0,2 моль/л) в различных растворителях можно сделать вывод, что во всех случаях при повышении температуры реакции от 20° до температуры кипения растворителя выход поликарбамида значительно повышается (табл. 2).

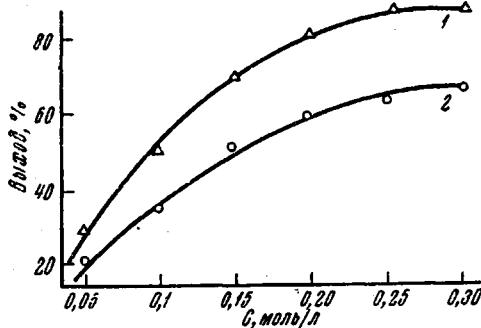


Рис. 2. Зависимость выхода поликарбамидов на основе АФАФ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (1) и *m*-толуилендиизоцианата (2) от концентрации исходных веществ

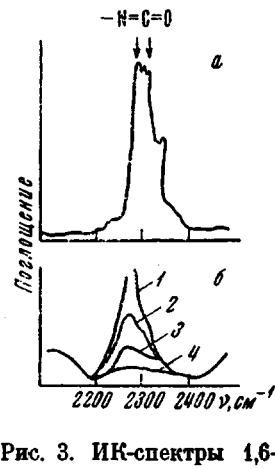


Рис. 3. ИК-спектры 1,6-гексаметилендиизоцианата (а) и пробы реакционной смеси (б), взятые через 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 часа (4) от начала реакции

Влияние продолжительности реакции на течение сополимеризации изучали на примере взаимодействия АФАФ с малореакционноспособным 1,6-гексаметилендиизоцианатом; в качестве растворителя применяли метилэтилкетон, в котором скорость выпадения полимера в осадок невелика.

Таблица 3
Поликарбамиды из различных диизоцианатов и АФАФ

Диизоцианат	Выход, %	$t_{\text{пр.}}$, $\delta_{\text{д.в.}}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
1,6-Гексаметилендиизоцианат	80	0,20	234—248
<i>m</i> -Толуилендиизоцианат	98	0,17	246—260
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	99	0,25	258—272

На рис. 3 можно сделать вывод, что для полного завершения реакции достаточно 5 час.

Для сравнительной оценки влияния строения диизоцианатов на молекулярный вес образующихся поликарбамидов был получен ряд полимеров в хлорбензоле при 130°, концентрации исходных веществ 0,2 моль/л и равномолярном соотношении реагирующих веществ. Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что наибольший выход полимера с наибольшей приведенной вязкостью наблюдается при взаимодействии АФАФ с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом. Введение в молекулу поликарбамида двух ароматических радикалов диизоцианата приводит к повышению температуры плавления.

Все полученные поликарбамиды представляли собой желтые порошки аморфной структуры (по данным рентгеноструктурного анализа); в то же время термомеханические испытания показали, что они не имеют области высокоэластической деформации, а сразу из стеклообразного состояния переходят в вязкотекучее состояние (рис. 4). Такой характер термомеханических кривых обусловлен, по-видимому, очень большой жесткостью

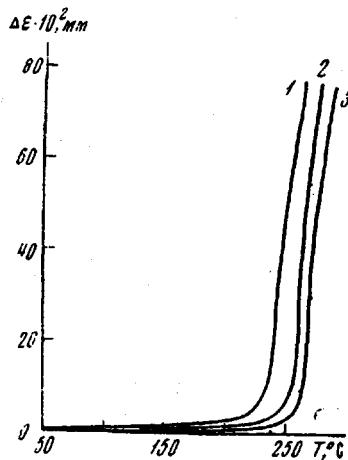


Рис. 4. Термомеханические свойства поликарбамидов на основе АФАФ и 1,6-гексаметилендиизоцианата (1); м-толуилендиизоцианата (2) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (3)

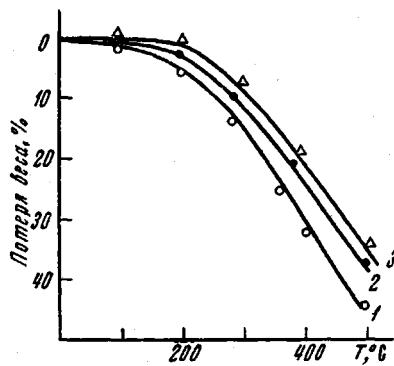


Рис. 5. Потеря веса при нагревании поликарбамидов на основе АФАФ и 1,6-гексаметилендиизоцианата (1), м-толуилендиизоцианата (2) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (3). Скорость нагревания 5 град/мин (на воздухе)

макромолекул синтезированных поликарбамидов, содержащих фенантридиновый цикл. О термической стойкости поликарбамидов судили по потере веса при определенных температурах. Так как в данной работе изучалось поведение поликарбамидов, полученных из одного и того же диамина (АФАФ) и различных диизоцианатов, то изменение скоростей деструкции, найденное с помощью дериватографа на воздухе, следует отнести лишь за счет влияния строения исходного диизоцианата. Поликарбамиды, полученные из 4,4'-дифенилметандиизоцианата, более устойчивы к действию нагревания, чем поликарбамиды из м-толуилендиизоцианата, которые в свою очередь более устойчивы по сравнению с поликарбамидами из 1,6-гексаметилендиизоцианата (рис. 5).

Низкая термическая стойкость поликарбамидов обусловлена присутствием мочевинной группировки, легко разрушающейся при нагревании. Все поликарбамиды нерастворимы в органических растворителях, а растворимы в конц. H_2SO_4 , HCOOH , феноле и крезоле.

Выходы

1. Получены в растворе и описаны поликарбамиды из 6-(4'-аминофенил)-10-аминофенантридина и 1,6-гексаметилендиизоцианата, м-толуилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата.
2. Изучено влияние различных факторов на выход и приведенную вязкость поликарбамидов и исследованы их физико-химические свойства.

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

Поступила в редакцию
8 IX 1969

Литература

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимеры — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.

3. F. T. Wallenberger, Angew. Chemie, **11**, 484, 1964.
 4. Э. И. Коффбаум, Диссертация, 1966.
 5. А. Г. Русанов, Диссертация, 1966.
 6. Яп. пат. 14837; РЖХим, **23**, С333, 1966.
 7. R. C. Hautz, Text. Res. J., **20**, 786, 1950.
 8. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвеевшили, Высокомолек. соед., **8**, 1135, 1966.
 9. R. Moore, A. Furst, J. Organ. Chem., **23**, 1504, 1958.
 10. Sako, Mem. Coll. Eng. Kyushu, **6**, 263, 1932.
 11. A. E. Fairfull, D. A. Peak, W. F. Short, T. J. Watkins, J. Chem. Soc., 1952, 4700.
 12. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., **5**, 222, 1963.
 13. А. А. Стрепихеев, А. А. Артемьев, Я. А. Шмидт, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 68.
-

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYCARBAMIDES CONTAINING PHENANTRIDINE CYCLE

O. Ya. Fedotova, H. S. Kolesnikov, R. I. Gramatikatti,
N. Yu. Shakhova

Summary

Series of polycarbamides with phenantridine cycles in the chains have been obtained on the basis of 6-(4'-aminophenyl)-10-amino-phenantridine and aliphatic and aromatic diisocyanates. Dependences of yield, intrinsic viscosity, melting temperature on nature of the solvent, concentration of the reagents, duration and temperature of the reaction and nature of the diisocyanate have been studied.
