

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИФЕНАНТРИДИНИЛИЗОФТАЛАМИДА

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Р. И. Граматикати

Ароматические полиамиды представляют собой обширную группу гетероцепенных полимеров, имеющих большое научное и практическое значение. В настоящее время синтезирован большой ряд полиамидов, содержащих различные моноядерные, двухъядерные и конденсированные ароматические системы [1—4].

Большинство из этих ароматических полиамидов при достаточно высоких температурах размягчения, которые иногда лежат выше температур разложения самих полимеров, характеризуется ограниченной растворимостью в доступных органических растворителях, а иногда и полностью отсутствием растворимости, что сильно затрудняет их переработку. К числу таких полимеров относятся, например, чисто ароматические полиамиды, полученные на основе бензидина и ароматических дикарбоновых кислот [3].

Однако в последнее время получен ряд полиамидов из диаминодифенилов, изомерных бензидину, которые растворимы в растворителях амидного типа и в серной кислоте, например синтезированные из 2,2'- и 2,4'-диаминодифенилов и ряда дикарбоновых кислот [5, 6]. Обладая хорошей растворимостью и высокой термостойкостью, эти полимеры интересны также и тем, что они являются системами с потенциальной функциональностью, обеспечивающей в определенных условиях образование фенантридиновых циклов [7]. При изучении полициклизации линейных полиамидов этого типа было показано, что не все амидные группы, находящиеся в орто-положении ко второму фенильному ядру, участвуют в полициклизации с образованием фенантридиновых циклов.

Мы предположили, что если использовать в качестве одного из исходных компонентов «заготовку», содержащую фенантридиновый цикл, то можно получить полиамид, содержащий фенантридиновые циклы и амидные группы в соотношении 1 : 2.

В нашей работе такой заготовкой явился 6-(4'-аминофенил)-10-аминофенантридин (АФАФ). На основе этого диамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты мы получили полифенантридинилизофталамид, в котором между фенантридиновыми циклами находятся две амидные группы. Синтез полиамида проводили методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в диметилацетамиде.

Обсуждение результатов

В качестве растворителя был использован N,N-диметилацетамид (ДМАА), являющийся хорошим растворителем как для исходных веществ, так и для полиамида, и одновременно акцептором выделяющегося хлористого водорода. Кроме того, теплота растворения дихлорангидрида изофталевой кислоты в ДМАА значительно меньше теплоты растворения, например в диметилформамиде (ДМФА) [8]; поэтому побочные процессы в ДМАА протекают менее интенсивно, что приводит к образованию более высокомолекулярных полимеров.

Учитывая возможность взаимодействия дихлорангидрида изофталевой кислоты с растворителями амидного типа, ограничивающего образование высокомолекулярного продукта, дихлорангидрид добавляли в твердом

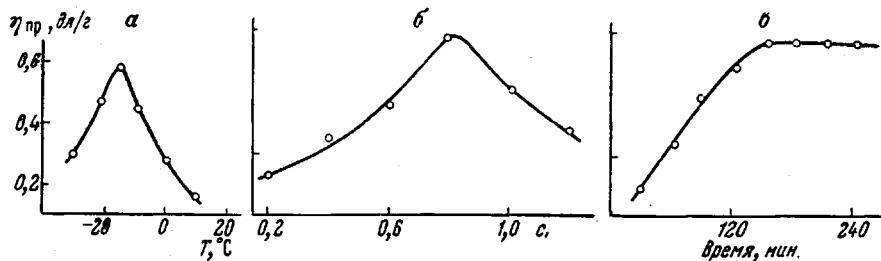


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ раствора полиамида от начальной температуры реакции (а), от концентрации реагирующих веществ (б) и от продолжительности поликонденсации (в). Соотношение реагирующих веществ — равномолярное:

а — концентрация исходных веществ 0,8 моль/л, продолжительность реакции 3 часа;
б — начальная температура реакции -15° , продолжительность — 3 часа; в — начальная температура реакции -15° , концентрация реагирующих веществ 0,8 моль/л

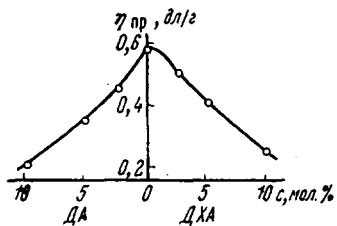


Рис. 2

Рис. 2. Влияние мольного соотношения исходных компонентов на приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}$ раствора полиамида. (ДА — избыток диамина, ДХА — дихлорангидрида). Начальная температура реакции -15° , продолжительность 3 часа

Рис. 3. Зависимость потери веса полифенантридинилизофталамида от температуры

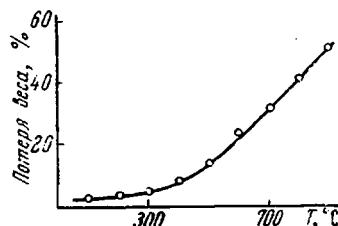


Рис. 3

виде к раствору диамина в ДМАА. Поликонденсацию на начальной стадии процесса проводили при пониженной температуре в связи с необходимостью отвода тепла, выделяющегося в результате взаимодействия дихлорангидрида с диамином.

Полиамид с наибольшим молекулярным весом был получен при проведении поликонденсации в начальный момент при -15° в течение 30 мин., с последующим равномерным повышением температуры реакции до 25° (рис. 1, а); при 25° реакционную смесь выдерживали 2 часа. Существенное влияние на молекулярный вес образующихся полиамидов при низкотемпературной поликонденсации в растворе оказывает начальная концентрация реагирующих веществ. Оптимальной концентрацией исходных веществ, при которой образуется наиболее высоковязкий полимер, является концентрация 0,8 моль/л (рис. 1, б). Увеличение концентрации исходных компонентов приводит к снижению молекулярного веса вследствие невозможности хорошего перемешивания вязкого реакционного раствора. При понижении концентрации реагирующих веществ доля побочных реакций, по-видимому, возрастает, что также приводит к значительному понижению приведенной вязкости полиамида.

Найденная нами зависимость приведенной вязкости от продолжительности реакции (рис. 1, в) показывает, что время, необходимое для получения полимера с достаточно высоким молекулярным весом, составляет 2,5 часа и более. Это свидетельствует о сравнительно невысокой скорости изучаемой реакции в аprotонных растворителях.

Исходные компоненты для синтеза полиамида необходимо вводить в равномолярном количестве. Избыток как диамина, так и дихлорангидрида приводит к уменьшению значения приведенной вязкости полифенантридинилизофталамида (рис. 2). Полифенантридинилизофталамид образу-

ется с количественным выходом, имеет температуру размягчения $\sim 350^\circ$, хорошо растворим на холода в ДМФА, DMAA, диметилсульфоксида, N-метилпирролидоне и H_2SO_4 .

По данным рентгеноструктурного анализа, синтезированный нами полифенантридилизофтальамид имеет аморфную, малоупорядоченную структуру. Как показал дифференциальный-термический анализ, проведенный на дериватографе в атмосфере воздуха (скорость повышения температуры 4,5 град/мин), полифенантридилизофтальамид при 500° теряет всего лишь 12—13%, а при 900° — 50% своего веса (рис. 3). Такую повышенную термостойкость можно связать с наличием в полимерной цепи фенантридиновых циклов, обеспечивающих жесткость и плотную упаковку макромолекулярных цепей; известно, что введение в цепь полимера групп, повышающих подвижность сегментов макромолекул, приводит к увеличению скорости деструкции [9].

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид изофтальевой кислоты синтезирован из соответствующей кислоты и хлористого тионила в присутствии катализитического количества DMAA [9]; после очистки вакуум-перегонкой и перекристаллизации из гексана дихлорангидрид изофтальевой кислоты имел т. пл. $40—42^\circ$. По литературным данным т. пл. $42—43^\circ$ [10].

2,2'-Диаминодифенил получен восстановлением 2,2'-динитродифенила; т. пл. $79—80^\circ$, что хорошо согласуется с литературными данными [11].

6-(4'-Аминофенил)-10-аминофенантридин (АФАФ) синтезирован из 2,2'-диаминодифенила [12]; т. пл. $201—203^\circ$.

Диметилацетамид был высущен безводной окисью бария и перегнан; для реакции отобрана фракция с т. кип. $166—167^\circ$.

Синтез полифенантридилизофтальамида осуществлен в четырехгорной колбе в атмосфере аргона, свободного от влаги и кислорода. К охлажденному до -15° раствору 6-(4'-аминофенил)-10-аминофенантридина в DMAA при перемешивании небольшими порциями добавляли равномолярное количество твердого дихлорангидрида изофтальевой кислоты. После введения дихлорангидрида перемешивание продолжали 30 мин. при -15° , затем охлаждение прекращали, давали реакционной массе нагреться до 25° и при этой температуре смесь перемешивали еще 2 часа. Полимер осаждали водой, промывали последовательно водой (для удаления ионов хлора) и этанолом. Обработанный таким образом полимер высушивали в вакууме при 80° до постоянного веса. Приведенную вязкость определяли при 25° в серной кислоте (концентрация раствора полимера 0,5 г в 100 мл H_2SO_4).

Выводы

1. Показана возможность синтеза полиамида достаточно высокого макромолекулярного веса на основе дихлорангидрида изофтальевой кислоты и 6-(4'-аминофенил)-10-аминофенантридина.

2. Изучены некоторые закономерности синтеза полифенантридилизофтальамида.

3. Установлено, что полифенантридилизофтальамид обладает хорошей растворимостью и устойчив при высоких температурах.

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

Поступила в редакцию
7 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

- О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 3, 1528, 1961.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим. Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
- R. Dine-Hart, B. Mooge, W. Wright, J. Polymer Sci., B2, 369, 1964.
- С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Н. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 658, 1967.
- Г. С. Матвелашили, О. Я. Федотова, В. М. Гудашева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., B10, 461, 1968.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., B9, 819, 1967.
- Л. Уоллис, Гетероциклические соединения, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 435.

8. J. Parker, Quart. Rev., 16, 163, 1962.
 9. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Атт., 1856, 1969.
 10. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препаративная химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 150.
 11. R. Moore, A. Furst, J. Organ. Chem., 23, 1504, 1958.
 12. A. Fairfull, D. Peak, W. Short, T. Watkins, J. Chem. Soc., 1952, 4700.
-

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYPHENANTHRIDINYLISOPHTALAMIDE

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, R. I. Gramatikatt

Summary

Polyamide with phenanthridin cycle in the chain has been obtained by low temperature polycondensation of dichloride of isophthalic acid and 6-(4'-aminophenyl)-10-aminophenanthridin in dimethylacetamide solution. The parameters of the process and some properties of polyamide have been studied.
