

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

1970

№ 4

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ

A. A. Берлин, B. I. Лиогонький, Г. М. Шамраев

Ранее нами была показана возможность синтеза методом двухстадийной поликонденсации одного из типов полимеров с системой сопряжения — поли(ароиден-бис-бензимидазолов) из диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих конденсированные ароматические циклы (нафталин, перилен), и ароматических тетрааминов [1—4]. На первой стадии процесса поликонденсации получаются растворимые линейные высокомолекулярные полиаминоамидокислоты (ПААК), которые при дальнейшем нагревании в вакууме до 300—400° образуют полимеры лестничной или блок-лестничной структуры.

Несмотря на то, что за последние годы появился ряд работ по синтезу поли(ароиден-бис-бензимидазолов) [5—14], до сих пор отсутствуют публикации о закономерностях синтеза ПААК. В связи с этим нам представлялось целесообразным выяснить влияние на молекулярный вес синтезируемых ПААК таких факторов, как температура и продолжительность реакции, тип выбранного растворителя, способ введения компонентов и их соотношение.

В качестве основного объекта исследования нами была выбрана реакция поликонденсации диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНК) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФЭ).

Обсуждение результатов

При проведении первой стадии двухстадийной поликонденсации в среде аprotонных растворителей ПААК с максимальной вязкостью были получены не при эквимолекулярном соотношении реагентов, а при 1—2%ном избытке диангидрида (рис. 1). Этот факт может быть объяснен тем, что при образовании ПААК при повышенной температуре с незначительной скоростью протекает также реакция имидизации, сопровождающаяся выделением воды. Диангидрид в присутствии воды переходит в тетракарбоновую кислоту, нереакционноспособную в данных условиях. Так как на эту реакцию уходит некоторое количество диангидрида от стехиометрического, необходимого для дальнейшего роста цепи, то для восстановления стехиометрии требуется избыток диангидрида.

Увеличение избытка диангидрида более чем на 1—2% приводит к уменьшению вязкости получаемой ПААК. Такое падение вязкости наблюдается также при наличии в реакционной смеси избытка тетраамина.

Необходимо отметить, что при эквимолекулярном соотношении реагентов или при избытке диангидрида длительное нагревание исходных веществ (8—12 час.) при 60—100° в растворе приводит к образованию геля. Время желирования уменьшается до 4—5 час. при 2—5%ном избытке диангидрида, затем медленно падает до 3—3,5 час. при 5—10%ном избытке, после чего остается примерно постоянным при увеличении избытка диангидрида до 20%.

Установлено, что скорость нарастания вязкости ПААК зависит от последовательности добавления компонентов в сферу реакции. Были использованы следующие методы введения реагентов: а) твердый диангидрид порциями добавляется к раствору тетраамина; б) весь твердый диангидрид добавляется к раствору тетраамина; в) твердый тетраамин порциями добавляется к суспензии диангидрида; г) весь твердый тетраамин добавляется к суспензии диангидрида; д) раствор тетраамина по каплям добавляется к суспензии диангидрида.

Как видно из рис. 2, скорость добавления диангидрида к раствору тетраамина мало влияет на вязкость получаемых ПААК. При добавлении всего диангидрида к раствору тетраамина или же при добавлении к суспензии диангидрида всей навески тетраамина вязкости получаемых ПААК отличаются незначительно (рис. 2, кривые 4 и 5). Из анализа кривых 1—4 видно, что чем выше избыток диангидрида в реакционной массе, тем быстрее

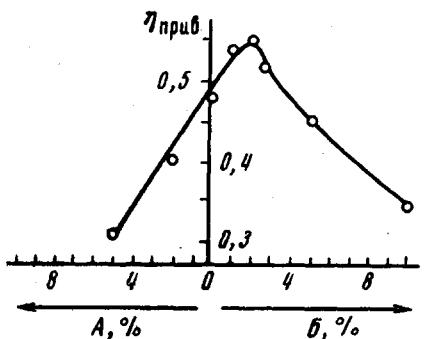


Рис. 1

Рис. 1. Влияние избытка одного из мономеров на вязкость получаемых ПААК из ДНК и ТАДФЭ при поликонденсации в ДМАА

Температура синтеза 75°, с — 10%, способ введения компонентов: к раствору тетраамина добавляли за 0,5 часа сухой диангидрид в несколько приемов. А — избыток тетраамина, Б — избыток диангидрида

Рис. 2. Влияние способа введения реагентов на вязкость получаемых ПААК при поликонденсации в ДМАА (температура синтеза 75°, с — 10%)

К суспензии ДНК в ДМАА вводили ТАДФЭ: 1 — по каплям за 0,5 часа (в растворе ДМАА); 2 — твердый за 1 час; 3 — твердый за 15 мин.; 4 — твердый в один прием. К раствору ТАДФЭ в ДМАА вводили твердый ДНК: 5 — всю навеску в один прием; 6 — небольшими порциями за 15 мин.; 7 — небольшими порциями за 1 час

повышается вязкость раствора полимера и тем быстрее раствор ПААК превращается в гель. Это, вероятно, объясняется тем, что при таком порядке прибавления реакции переаминирования протекают с меньшей интенсивностью, поэтому вязкость полимера повышается значительно быстрее, чем при наличии избытка тетраамина в реакционной среде. Быстрое образование геля происходит, очевидно, в результате увеличения при большом избытке диангидрида вероятности протекания побочной реакции между аминогруппами в цепи ПААК и свободным диангидридом.

Гели частично растворимы в N,N-диметилформамиде (ДМФА), N,N-диметилацетамиде (ДМАА), диметилсульфоксиде (ДМСО) и в значительной степени — в концентрированной серной кислоте. При длительном стоянии геля при комнатной температуре в течение 3—4 месяцев он переходил в набухающий, почти не растворимый в концентрированной серной кислоте продукт. Элементарный состав (табл. 1) и характер ИК-спектров

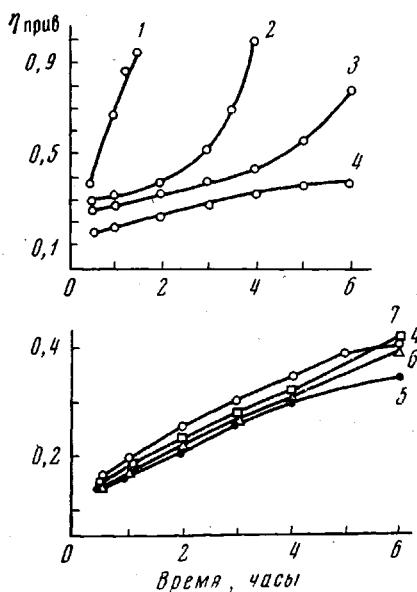


Рис. 2

гелей (рис. 3) свидетельствуют об образовании в них при 100° некоторого количества циклизованных участков.

Внутримолекулярная циклизация приводит к получению в цепи отдельных фрагментов имидоаминов, о чем свидетельствует слабое поглощение в области 1356 cm^{-1} , ответственное за наличие имидных циклов, количество которых еще весьма мало, о чем можно судить по отсутствию поглощения в области $1315\text{--}1321\text{ cm}^{-1}$, характеризующего третичный атом азота, которое появляется при большом количестве имидных циклов в цепи мак-

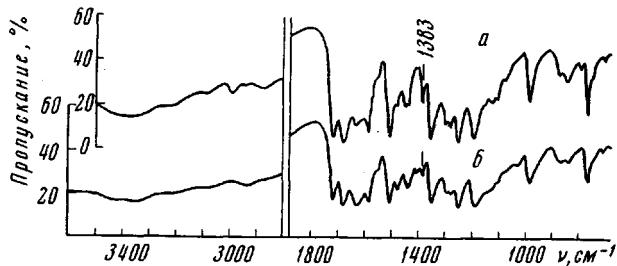


Рис. 3. ИК-спектры гелей ПААК:
а — температура синтеза 100°, время синтеза 3 часа; б — температура синтеза 75°, время синтеза 8 час.

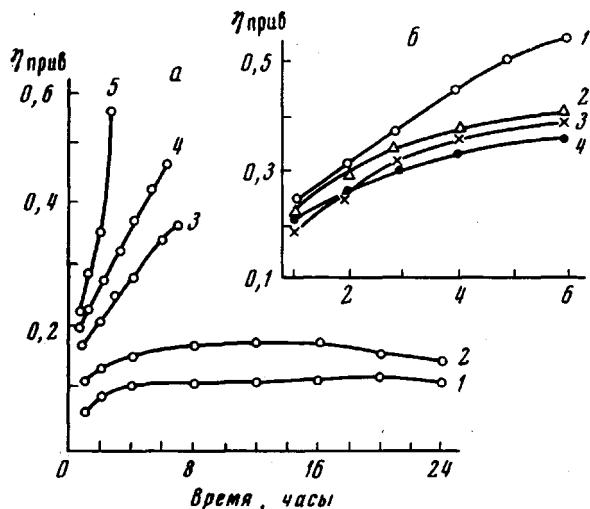


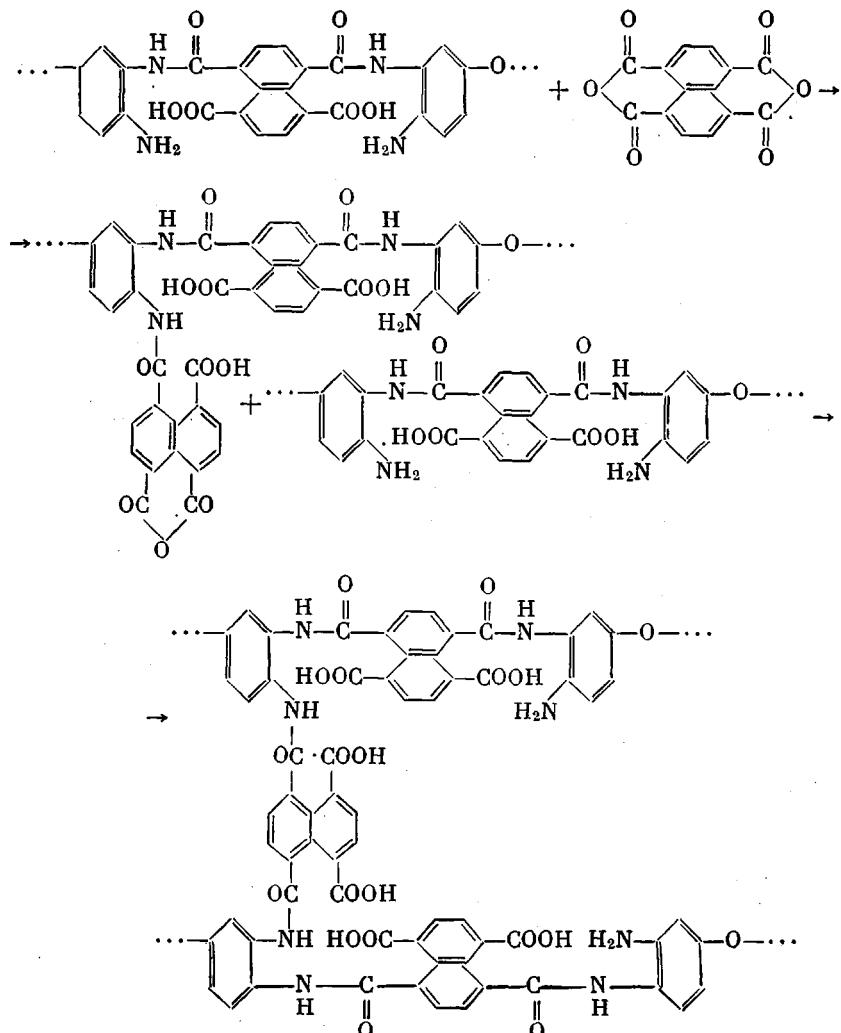
Рис. 4. Изменение вязкости растворов ПААК в зависимости от продолжительности синтеза и:
а — температуры реакции ($c = 10\%$, ДМАА): 1 — 25; 2 — 50;
3 — 65; 4 — 75; 5 — 100°; б — вида применяемого растворителя (температура синтеза 75°, $c = 10\%$): 1 — ДМСО,
2 — ДМАА, 3 — N-метил-2-пирролидон; 4 — ДМФА

ромолекулы. Образование таких фрагментов может привести к уменьшению растворимости продукта (полимер не растворяется в ДМФА, но растворяется в ДМСО и ДМАА).

На скорость образования ПААК большое влияние оказывает температура синтеза (см. рис. 4, а). Проведение реакции при 25—50° не позволяет получить высокомолекулярные полимеры. Вязкость раствора при синтезе медленно растет в течение 16—20 час., достигая максимума $\eta_{\text{прив}} 0,1\text{--}0,2 \text{ дL/g}$, а затем начинает столь же медленно уменьшаться, по-видимому, вследствие деструкции ПААК. Значительно увеличивается скорость реакции при повышении температуры синтеза до 65°. Повышение температуры синтеза до 75—100° приводит к еще более быстрому образованию высокомолекулярных форполимеров. При этом приведенная вязкость ре-

акционного раствора за 2–2,5 часа достигает 0,5–0,6, после чего наблюдается довольно быстрое гелеобразование.

Таким образом, из приведенных данных видно, что гели образуются лишь после достижения больших глубин пропионидации. В то же время образование циклизованных участков при 75° и более низких температурах не имеет места. По-видимому, кроме основной реакции образования ПААК может протекать побочная реакция, заключающаяся во взаимодействии диангидрида с аминогруппами в цепи образующейся ПААК. Хотя основность, а следовательно и реакционноспособность, последних сильно понижена, вероятность их взаимодействия с диангидридом увеличивается при достижении значительной величины молекулярного веса ПААК, когда в системе мало свободного тетраамина и реакционноспособных концевых аминогрупп. Эта побочная реакция приводит к межмолекулярному спшиванию цепей ПААК по схеме:



При наличии редких спивок в результате этой реакции создается возможность сближения макромолекул между собой и соответственно увеличивается вероятность взаимодействия свободных аминогрупп с боковыми ангидридными группами, т. е. происходит дальнейшая спивка полимера.

В ряде работ [15–19] гелеобразование наблюдалось для растворов поликарилонитрила, поливинилхлорида и др. и было обусловлено ассоциа-

цией, возникающей в результате взаимодействия полярных групп полимерных цепей. В этом случае образовывались кристаллические агрегаты и появлялась характерная дифракция рентгеновских лучей. Однако рентгенографические данные исследованных нами гелей показали, что они, как и ПААК, представляют собой аморфные вещества.

Из использованных для синтеза ПААК растворителей (ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-метил-2-пирролидон) наилучшим оказался ДМСО и ДМАА

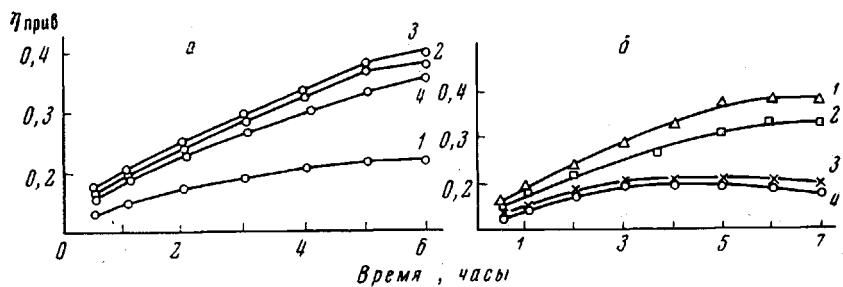


Рис. 5. Изменение вязкости растворов ПААК в зависимости:

а — от времени синтеза и концентрации реагентов (температура синтеза 75°, ДМАА): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20%; б — от влажности растворителя при поликонденсации в ДМАА (с — 10%, температура синтеза 75°): 1 — сухой растворитель; 2—4 — растворитель содержит 0,5, 1,0, и 2 вес.% воды соответственно

(рис. 4, б). Область оптимальных концентраций реагентов — 10—15% (рис. 5, а). Повышение концентрации до 25% приводит к уменьшению скорости нарастания молекулярного веса ПААК, очевидно, из-за большой вязкости реакционной среды, при которой нормальное протекание процесса роста цепи затруднено. Понижение концентрации реагентов до 5% резко уменьшает молекулярный вес. Как видно из рис. 5, б, проведение поликонденсации в сухом растворителе приводит к получению наиболее высокомолекулярных продуктов. Использование растворителей с влажностью до 0,5 вес.% понижает вязкость полимеров незначительно, однако растворители с содержанием воды более 1% резко уменьшают молекулярный вес ПААК, по-видимому, в результате гидролиза.

Таблица 1
Элементарный состав гелей полимера из ДНК и ТАДФЭ

Условия синтеза		Найдено, %			Вычислено, %		
температура, °С	время, часы	C	H	N	C	H	N
75	8	65,06	4,21	11,38	65,25	3,61	11,25 *
100	3	66,37	3,71	11,95	67,53	3,03	12,12 **

* Элементарный состав полиаминоамидокислоты.

** Элементарный состав полиаминоимида.

Полученные ПААК представляют собой коричневые порошки, растворимые в ДМФА, ДМАА, ДМСО, кислотных и щелочных растворах. Как видно из рис. 6, а, разбавленные полимеры ($\eta_{\text{прив}} 0,55 \text{ дL/g}$) в течение месяца при комнатной температуре уменьшают вязкость более чем в два раза (кривая 1). При выдерживании ПААК во влажном растворителе падение вязкости более значительное (рис. 6, б, кривая 1). Для 10%-ных растворов ПААК в первые 12—16 дней наблюдается небольшое понижение вязкости, после чего она быстро повышается и растворы переходят в гель. Для увлажненных растворов время гелеобразования уменьшается

до 10—12 дней. При хранении 10%-ных растворов при 5—7° в темноте наблюдалось увеличение вязкости ПААК (после 5 месяцев стояния $\eta_{\text{прив}}$ увеличилась от 0,23 до 0,65 дл/г). Это свидетельствует о том, что реакция поликонденсации с малой скоростью проходит при пониженных температурах (5—20°) и за длительное время может привести к получению высокомолекулярных линейных полимеров.

Растворы ПААК обладают способностью к пленкообразованию. Как правило, пленки получали из 10%-ных растворов ПААК в ДМАА или ДМФА путем полива их на стеклянную подложку с последующей сушкой

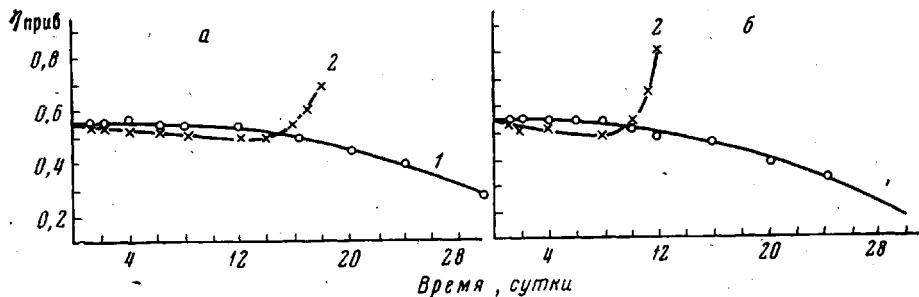


Рис. 6. Изменение вязкости растворов ПААК:

а — в ДМФА при хранении при 20°; б — во влажном растворителе при хранении (ДМФА, 2 вес.% воды) в зависимости от концентрации растворов: 1 — 1%-ный, 2 — 10%-ный

на воздухе или в вакууме и термообработкой в вакууме при 300°. Пленки представляли собой прочные жесткие материалы (табл. 2).

ИК-спектры пленок, прогретых в вакууме (0,1 мм) в интервале температур 75—300°, указывали на то, что циклизация протекает через образование полиаминоимида и завершается при нагревании пленки в вакууме до 300° (рис. 7, а). Об образовании полиаминоимида свидетельствует уменьшение интенсивности поглощения $-\text{CO}-\text{NH}-$ в области 1682—1686 cm^{-1} , поглощения NH-групп при 3450 и 3220 cm^{-1} и усиление интенсивности полос при 1386 и 1318 cm^{-1} , характеризующих поглощение азота

Таблица 2

Физико-механические свойства пленок

Формула основного звена полиг(нафтилен-бис-бензимидазолов) (ПНБ)	R	$* \eta_{\text{прив.}}, \text{дл/г}$	ПААК			ПНБ		
			условия получения	T, °C	время, часы	условия получения	T, °C	время, часы
<chem>O=C1C=CC2=C1C(=O)N3C=CC=C3C=C2N4C=CC=C4C(=O)N5C=CC=R5</chem>	—O—	0,55	75	2	9,1	300	2	12,0
	—CH ₂ —	0,48	75	2	8,5	300	2	10,5

* Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в ДМФА при 25°.

имидного цикла. Как показывают кривые 4 и 5 (рис. 7, а), амидоимидные звенья, очевидно, частично сохраняются при нагревании пленки до 250°, о чем свидетельствует наличие очень слабого поглощения аминогруппы при 3370 cm^{-1} . При нагревании пленки исчезает поглощение аминогруппы и имидное поглощение при 1718 cm^{-1} , в то же время появляется интенсивное поглощение при 1708 cm^{-1} и растет интенсивность полосы при

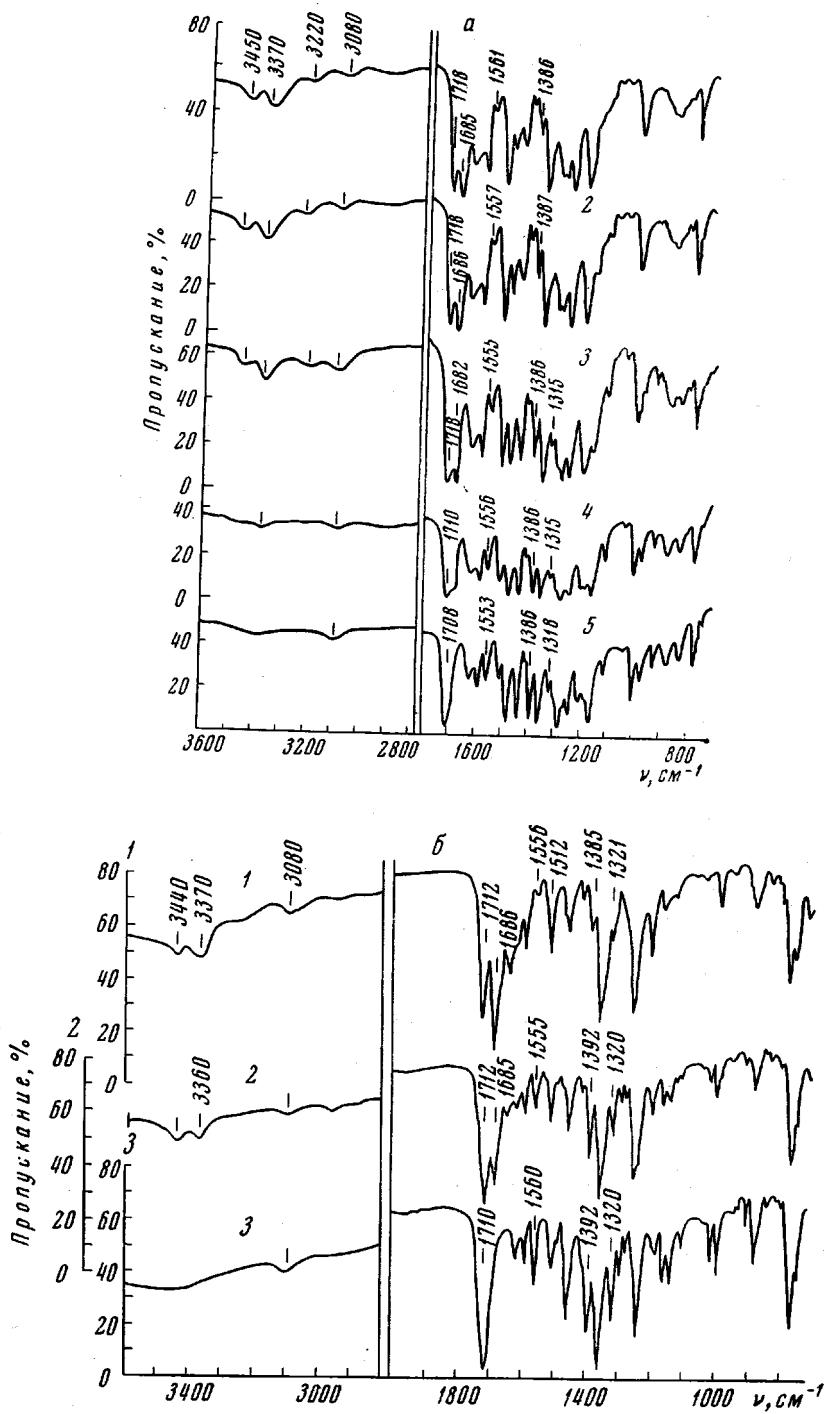


Рис. 7. ИК-спектры:

a — пленки ПААК из ДНК и ТАДФЭ, обработанные в вакууме в течение 2 час. при температуре: 1 — 75, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250, 5 — 300°; *b* — модельного соединения, термообработанного в вакууме в течение 2 час. при температуре:
 1 — 75, 2 — 200, 3 — 250°

1553 cm^{-1} . Обе эти полосы поглощения указывают на образование ароилен-бензимидазольной структуры макромолекулярной цепи. При сравнении спектров циклизованного полимера и модельного соединения оказалось, что они весьма близки (рис. 7, б). Характерно, что циклизация модельного соединения проходит практически полностью уже при нагревании до 250°, в то время как полимер полностью циклизуется при 300°, что, возможно, обусловлено энтропийными факторами, имеющими большое значение при образовании жесткой полимерной цепи. На завершение процесса внутримолекулярной циклизации указывает также совпадение элементарного состава полученных полимеров и рассчитанного состава для поли(ароилен-

Элементарный состав полимеров

Формула основного звена	R	η _{прив.} , д _{л/с}	η _[η] , д _{л/с}	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
	Отсутствует	0,43	—	64,01	4,23	11,32	64,78	3,73	11,62
	—O—	0,79	—	61,55	3,62	11,15	62,65	3,61	11,25
	—CH ₂ —	0,36	—	64,54	4,50	11,21	65,32	4,03	11,22
	Отсутствует	—	1,1	75,83	2,78	13,37	76,09	2,44	13,66
	—O—	—	0,7 **	72,82	2,57	12,79	73,23	2,39	13,13
	—CH ₂ —	—	0,8 **	75,47	3,02	12,87	76,41	2,83	13,21

* Приведенную вязкость определили в ДМФА при 25°.

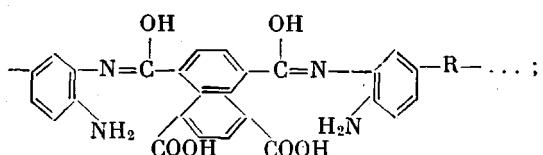
** Характеристическая вязкость растворимой фракции в конц. H_2SO_4 .

Т а б

Формула основного звена	R	$-\lg \sigma_{20^\circ}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$N \cdot 10^{17}, \text{e}/\text{с}$	H, э
(where R = H, -O-, -CH2-)	Отсутствует	12,6	1,8	12,5
	-O-	12,7	0,08	18,4
	-CH ₂ -	11,0	0,35	11,2

бис-бензимидазолов) (табл. 3). Циклизованные пленки способны адсорбировать влагу воздуха. При нагревании до 100° они теряют в весе 3,5—4%, а при охлаждении вновь увеличивают вес до исходного. Полимеры конечной структуры не растворяются в органических растворителях, но растворяются в концентрированной серной кислоте.

Результаты исследования магнитных свойств ПААК, в том числе полученных при низких температурах, исключающих циклизацию, показали, что они дают узкий сигнал ЭПР с шириной между точками максимального наклона $11,2-18,4$ э и интенсивностью $(0,079-1,8) \cdot 10^{17}$ е/г (табл. 4). Можно предположить, что парамагнетизм фортолимеров обусловлен образованием изоамидной формы и, следовательно, появлением π -сопряженной системы:



с другой стороны, значительный вклад в парамагнетизм ПААК, по-видимому, вносит также возможность комплексообразования между донорными NH_2 -группами и акцепторными COOH -группами. Наличие промежуточных $-\text{O}-$ и CH_2 -групп в макромолекулах ПААК не приводит к исчезновению сигнала ЭПР, хотя и сопровождается уменьшением его интенсивности, так как в этом случае не исключается межмолекулярная передача сопряжения.

ПААК различного строения по величине их электрического сопротивления и энергии активации проводимости отличаются друг от друга незначительно. Очевидно, это объясняется тем, что электрические свойства ПААК в основном определяются их межмолекулярным взаимодействием и в меньшей степени зависят от строения основной цепи макромолекулы (при данных R).

Экспериментальная часть

3,3',4,4'-Тетрааминодифениловый эфир получен из тетрагидрохлорида, т. пл. 150–151°; по литературным данным т. пл. 149,5–151° [20].

3,3'-Диаминобензидин получен из тетрагидрохлорида по методике [21], т. пл. 179–180°.

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан, т. пл. 138–139°; по литературным данным т. пл. 137–138° [22].

Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты получен дегидратацией при 160° 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Найдено, %: С 62,58; Н 1,63. Вычислено, %: С 62,70; Н 1,51.

N,N-Диметилacetамид сушили и перегоняли над P_2O_5 в вакууме, т. кип. 50–50,5° / 9 мм; по литературным данным т. кип. 73°/30 мм [23].

N,N-Диметилформамид сушили и перегоняли над P_2O_5 в вакууме, т. кип. 52°/18 мм; по литературным данным т. кип. 50–64°/15–30 мм [24].

Диметилсульфоксид сушили и дважды перегоняли над BaO в вакууме при 59° / 4 мм; по литературным данным т. кип. 83° / 17 мм [25].

N-метил-2-пирролидон сушили и перегоняли в вакууме при 84°/10 мм; по литературным данным т. кип. 202°/760 мм [26].

Полиаминоамидокислоты. Четырехгорловую колбу, снабженную трубкой для ввода аргона, холодильником с хлоркальциевой трубкой и загрузочным отверстием, продували аргоном, после чего вносили компоненты. Реакционную смесь тщательно перемешивали и через 0,5–1 час. после окончания загрузки реагентов отбирали через холодильник 1–2 мл раствора полимера. ПААК осаждали десятикратным количеством метанола, отделяли ее на фильтре и промывали метанолом. После сушки в вакууме при 20° в течение 3–4 час. измеряли вязкость полученного полимера в вискозиметре Уббелоде.

Выводы

1. Методом низкотемпературной поликонденсации синтезированы полиаминоамидокислоты из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и различных ароматических тетрааминов.

2. Исследованы закономерности и найдены оптимальные условия синтеза высокомолекулярных полиаминоамидокислот (выявлено влияние характера растворителя, концентрации и порядка прибавления реагентов, температуры и времени реакции).

3. Полиаминоамидокислоты представляют собой полимеры, способные давать прочные жесткие пленки.

4. Парамагнетизм полимеров указывает на возможность образования изоамидной структуры макромолекул с системой сопряженных связей.

5. Процесс циклизации полиаминоамидокислот проходит через стадию образования полиаминоимидов и завершается при нагревании полимеров в вакууме до 300°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.

3. Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **B10**, 574, 1968.
 4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогон'кий, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед. **B10**, 315, 1968.
 5. F. Davans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **A3**, 3549, 1965.
 6. Chem. Engng. **72**, 100, 1965.
 7. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **B3**, 977, 1965.
 8. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 59, 1966.
 9. R. Z. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B4**, 211, 1966.
 10. R. Z. Van Deuzen, O. R. Goins, A. L. Lisree, Polymer Preprints, **7**, 528, 1966.
 11. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **172**, 1347, 1967.
 12. В. В. Коршак, А. Л. Рустанов, Р. Д. Кацарова, Докл. АН СССР, **178**, 105, 1968.
 13. B. Sillion, A. Reboul, Compt. rend., **262-C**, 471, 1966.
 14. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 1137, 1968.
 15. A. V. Tobolsky, J. Phys. Chem., **59**, 575, 1955.
 16. R. Chiang, J. C. Stayffer, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 101, 1967.
 17. W. H. Watanale, C. F. Ryan, P. S. Fleischer, Jr. B. S. Garrett, J. Phys. Chem., **65**, 896, 1961.
 18. C. F. Ryan, P. S. Eleischer, J. Phys. Chem., **69**, 3384, 1965.
 19. H. Boedtke, P. Doty, J. Phys. Chem., **58**, 968, 1954.
 20. R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A3**, 417, 1965.
 21. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **50**, 511, 1961.
 22. J. Meyer, M. Rohmer, Ber., **33**, 250, 1900.
 23. A. B. Thomas, E. G. Bochow, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1843, 1957.
 24. J. E. Prue, P. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc., **57**, 1759, 1961.
 25. V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, J. R. Livingston, J. A. Vallenceti, J. Organ. Chem., **27**, 2377, 1962.
 26. J. Remond, Rev. prod. Chim., **65**, 447, 1962.
-

SYNTHESIS AND STUDIES OF SOME POLYAMINOAMIDOACIDS

A. A. Berlin, B. I. Liogon'kit, G. M. Shamraev

Summary

Polyaminoamidoacids have been synthesized from dianhydride of 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic acid and different aromatic tetraamines. Effects of the solvent, concentration and order of mixing of the reagents, temperature and duration of the reaction on molecular weight of the polyaminoamidoacids have been investigated. Cyclization of the polymers, their magnetic and electrical behavior have been studied.