

УДК 541.64 : 542.954

ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ С ГАЛОИДАНГИДРИДНЫМИ
КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ СИНТЕЗА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

**A. Я. Якубович, A. Н. Флерова, B. С. Якубович,
Г. Ф. Шалыгин, B. С. Наумов, L. B. Соколов**

Ранее мы описали новый способ синтеза блок-сополимеров ароматических полiamидов и полигетероариленов, основанный на применении необратимой низкотемпературной поликонденсации в растворе олигомеров с различными концевыми функциональными группами. Для получения таких блок-сополимеров были использованы олигомеры с концевыми ангидридными или аминогруппами [1].

Использование олигомерных дихлорангидридов для синтеза блок-сополимеров оказалось затруднительным, вследствие быстрой потери ими реакционной способности в амидных растворителях. Между тем, отказ от применения таких олигомеров существенно уменьшает синтетические возможности создания блок-сополимеров указанным способом.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

3,3'-Диаминодифенилсульфон (3,3'-ДАДФС) сушили в вакууме при $100^\circ / 1 \text{ мм}$ в течение 5 час.; т. пл. $168-169^\circ$.

4,4'-Диаминодифенилсульфон (4,4'-ДАДФС) перекристаллизовывали из этанола с активированным углем; т. пл. $176-178^\circ$.

4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) перекристаллизовывали из этанола с последующей возгонкой в вакууме при $150^\circ / 1 \text{ мм}$; т. пл. $190,5^\circ$.

m-Фенилендиамин, (*m*-ФДА), т. пл. $63,1^\circ$. Дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХИФК), т. пл. $44,5-45^\circ$. Диформиандирид изофталевой кислоты (ФИФК), т. пл. $40,3^\circ$.

Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) кипятили 2 часа с 10-кратным количеством свежеперегнанного уксусного ангидрида, промывали бензолом и сушили в вакууме при $130^\circ / 1 \text{ мм}$, т. пл. 286° .

N,N-Диметилацетамид (DMAA) дважды перегоняли над CaH_2 и хранили над CaH_2 ; перед конденсацией перегоняли над свежим CaH_2 ; т. кип. $165-165,5^\circ$.

N-Метил-2-пирролидон (МП) очищали как DMAA; т. кип. $94^\circ / 19 \text{ мм}$. Циклотетраметиленсульфон очищали как DMAA; т. кип. $141^\circ / 10 \text{ мм}$.

Уксусную кислоту выдерживали над триацетатом бора в течение 3 дней при 40° , перегоняли в вакууме, кипятили 3 часа над KMnO_4 , перегоняли в вакууме, выдерживали сутки над P_2O_5 и снова перегоняли в вакууме, т. кип. $35,2^\circ / 28 \text{ мм}$. Хранили в экскаторе над P_2O_5 .

Циклогексанон выдерживали сутки над безводным Na_2SO_4 , дважды меняя осушитель, и дважды перегоняли на колонке Гемпеля; т. кип. $52^\circ / 18 \text{ мм}$.

Получение олигомерного дихлорангидрида и блок-сополимеров из него. Олигомерный дихлорангидрид. Синтез проводили при 20° в атмосфере аргона в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой. К перемешиваемому раствору 0,5706 г (2,81 ммоль) ХИФК в 8 мл сульфолана добавляли раствор 0,5582 г (2,25 ммоль) 4,4'-ДАДФС в 4,5 мл сульфолана. Через 5 мин. добавляли 1,026 г (1,26 ммоль) МП. Реакционный раствор перемешивали 5 мин. и затем переносили количественно в 50 мл абсолютного бензола. Вышавший олигомер кипятили 1 час в 50 мл абсолютного бензола, отфильтровывали, сушили в вакууме при $150^\circ / 1 \text{ мм}$ до постоянного веса. Выход 98%, $\eta_{ud(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,09$.

Блок-сополимер из олигомерного дихлорангидрида и 4,4'-ДАДФЭ.

К перемешиваемому раствору 0,5125 г (2,064 ммоль) 3,3'-ДАДФС в 10 мл сульфолана медленно добавляли 0,5245 г (2,56 ммоль) ХИФК. Через 15 мин. добавляли раствор 0,1033 г (0,516 ммоль) ДАДФЭ в 1 мл ДМАА. Перемешивали 6 час.; $\eta_{ud(\text{ДМФ})} = 1,45$; $\eta_{ud(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1,00$.

Блок-сополимер из олигомерных дихлорангидрида и диамина. Синтез проводили при 20° в атмосфере аргона в реакторе [1], перемешивание осуществляли на вибраторе.

К перемешиваемому в одной части реактора раствору 0,6267 г (3,13 ммоль) ДАДФЭ в 2 мл МП добавляли 8 мл сульфолана и 0,5083 (2,50 ммоль) ХИФК (ДАДФЭ : ХИФК = 1,0 : 0,8). В другой части реактора к раствору 0,6217 г (2,50 ммоль) 4,4'-ДАДФС в 11 мл сульфолана добавляли 0,6355 г (3,13 ммоль) ХИФК (4,4'-ДАДФС : ХИФК = 0,8 : 1,0). Через 5 мин. смешивали оба раствора разбиванием внутренней колбы и перемешивали еще 2 часа, $\eta_{ud(\text{ДМФ})} = 1,56$.

Получение блок-сополимеров из дифторангидрида. Блок-сополимер из олигомерного диамина и ФИФК. К перемешиваемому раствору 0,5026 г (2,51 ммоль) ДАДФЭ в 7 мл ДМАА медленно добавляли 0,4384 г (2,01 ммоль) ПМДА. Через 5 мин. после растворения ПМДА добавляли микропипеткой $\sim 0,005 \text{ мл}$ ледяной уксусной кислоты и 0,0851 г (0,50 ммоль) ФИФК. Перемешивали 2 часа, $\eta_{ud(\text{ДМФ})} = 1,96$.

Блок-сополимер из олигомерных диаминов и дифторангидрида. К перемешиваемому в одной части реактора раствору 0,5306 г (2,65 ммоль) ДАДФЭ в 10 мл ДМАА добавляли 0,4633 г (2,12 ммоль) ПМДА (ДАДФЭ : ПМДА = 1,0 : 0,8). В другой части реактора к перемешиваемому раствору 0,4245 г (2,12 ммоль) ДАДФЭ, в 5 мл ДМАА добавляли 0,3 мл уксусной кислоты и затем 0,4508 г (2,65 ммоль) ФИФК (ДАДФЭ : ФИФК = 0,8 : 1,0). Через 5 мин. смешивали оба раствора разбиванием dna внутренней колбы и перемешивание продолжали 2 часа, $\eta_{ud(\text{ДМФ})} = 3,43$. Пленки из раствора полимера, отлитые на стеклянных пластинках, высушивали при 80° в течение 1 часа, отмывали водой и нагревали при $300^\circ / 10^{-2} \text{ мм}$ в течение 1 часа.

Известно применение циклотетраметиленсульфона (сульфолана) в присутствии акцептора хлористого водорода [2] в качестве растворителя для синтеза полиамидов методом необратимой поликонденсации в растворе. В работе [3] показано, что поликонденсация диамина с дихлорангидридом в этом растворителе в отсутствие акцептора HCl прекращается на стадии низкомолекулярного полiamida. Если к раствору такого полiamida через 45–60 мин. прибавить МП, ДМАА или тетраметилмочевину для связывания HCl , поликонденсация продолжается и приводит к получению высокомолекулярного полiamida [3]. Это означает, что в течение указанного времени концевые хлорангидридные группы полимера сохраняют в сульфолане способность к взаимодействию с аминогруппами.

Основываясь на этих данных и описанной ранее [1] методике, мы получили олигомерные дихлорангидриды поликонденсацией в сульфолане

Совместная поликонденсация 4,4'-ДАДФС, 3,3'-ДАДФС, ДАДФЭ и ХИФК

Опыт, №	Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Растворитель	Акцептор	Добавлено диамина, моли	η _{уд}	
						ДМФ	(H ₂ SO ₄) *
1	4,4'-ДАДФС ХИФК	0,8 : 1	Сульфолан	ДМАА	0,2 ДАДФЭ	1,94	1,05
2	3,3'-ДАДФС ХИФК	0,8 : 1	»	»	0,2 ДАДФЭ	1,45	1,00
3	4,4'-ДАДФС ХИФК	0,8 : 1	»	МП	ДАДФЭ ** ХИФК 1 : 0,8	1,56	1,02
4	4,4'-ДАДФС ХИФК	1 : 1	»	ДМАА	—	1,83	1,09
5	3,3'-ДАДФС ХИФК	1 : 1	»	»	—	1,57	1,10
6	ДАДФЭ ХИФК	1 : 1	МП	МП	—	2,0	—
7	ДАДФЭ ХИФК	1 : 1	Сульфолан 2% LiCl	»	—	0,87 ***	—
8	м-ФДА ХИФК	1 : 1	Сульфолан	»	—	0,3 ***	—

* η_{уд} раствора 0,5 г полимера в 100 мл H₂SO₄ при 25°, полученного растворением высаженного, отмытого от Cl и высушенного при 150° в вакууме полимера.

** Олигомерный диамин (получение описано в экспериментальной части).

*** Акцептор добавлен через 40 мин. после смешения мономеров при соотношении ХИФК : акцептор = 1 : 4. Полимеры выпадают из раствора в процессе поликонденсации.

3,3'- и 4,4'-ДАДФС с ХИФК при мольном избытке последнего 20% *. Изменение η_{уд} ** олигомерного дихлорангидрида в процессе поликонденсации показывает, что реакция роста цепи завершается уже через 5 мин. после начала поликонденсации, так как при больших временах η_{уд} остается практически такой же, как и через 5 мин. После прибавления амидного растворителя в качестве акцептора HCl η_{уд} увеличивается незначительно, что указывает на завершение поликонденсации в этом случае даже в отсутствие акцептора HCl. Выход олигомеров составляет 98—99%, т. е. близок к количественному. Применение инертного по отношению к хлорангидриду сульфолана позволяет изменять порядок прибавления мономеров в процессе синтеза, т. е. к раствору дихлорангидрида прибавлять диамин. При этом η_{уд}, как в случае стехиометрического соотношения мономеров, так и при избытке дихлорангидрида, достигает тех же значений, что и при прибавлении твердого дихлорангидрида к раствору диамина.

В таблице приведены результаты сополиконденсации с использованием олигомерных дихлорангидридов. Блок-сополимеры получали сополиконденсацией этих олигомеров как с ДАДФЭ, так и с олигомерным диамином, полученным поликонденсацией ДАДФЭ с ХИФК при 20%-ном мольном избытке диамина. Сравнение значений η_{уд} полученных блок-сополимеров и соответствующих гомополимеров свидетельствует о сохранении высокой реакционной способности концевых хлорангидридных групп в сульфолане и возможности эффективного использования олигомерных дихлорангидридов для синтеза поликонденсационных блок-сополимеров, как типа I (ААААББББ)_n, так и типа II (ААААБАААА)_n [1].

* Олигомеры получали 1) взаимодействием 0,6021 г 4,4'-ДАДФС (2,24 ммоль) в сульфолане (15 мл) с 0,6155 г ХИФК (3,08 ммоль). Акцептор — ДМАА, добавлен через 3 часа, ХИФК : ДМАА = 1 : 4; 2) взаимодействием 0,6686 г 4,4'-ДАДФС (2,69 ммоль) в сульфолане (15 мл) с 0,6834 г ХИФК (3,36 ммоль). Акцептор МП добавлен через 15 мин., ХИФК : ДМАА = 1 : 4.

** Здесь и далее η_{уд} раствора 0,5 г полимера в 100 мл растворителя при 25°, полученного разбавлением реакционного раствора диметилформамидом (в расчете на 100% выход полимера).

Некоторые полимеры, приведенные в табл. 1, образуют прочные прозрачные пленки. Механические свойства пленок из блок-сополимера, полученного спшиванием олигомерного дихлорангидрида на основе 4,4'-ДАДФС и ХИФК с помощью ДАДФЭ (опыт 1), практически не отличаются от свойств пленок из гомополимера на основе 4,4'-ДАДФС и ХИФК, (опыт 4), предел прочности при растяжении и относительное удлинение для тех и других равны $\sim 1000 \text{ кГ} / \text{см}^2$ и 20% соответственно.

Введение в блок-сополимер блоков, полученных конденсацией ДАДФЭ и ХИФК (опыт 3), приводит к кристаллизации полимера в процессе формирования пленок, что подтверждается результатами рентгеновского анализа; пленки получаются хрупкие и непрозрачные. Аналогично ведет себя и гомополимер на основе ДАДФЭ и ХИФК (опыт 6).

Недостатком сульфолана как среды для поликонденсации является его плохая растворяющая способность по отношению к ароматическим полиамидам даже в присутствии хлористого лития. Из изученных нами полиамидов только полиамиды на основе диаминофенилсульфонов и ХИФК не выпадают из этого растворителя в процессе синтеза. Попытки получить в сульфолане другие полиамиды, например, на основе *m*-фенилендиамина или ДАДФЭ, привели к получению относительно низкомолекулярных полимеров, вследствие выпадения их из раствора в процессе поликонденсации уже в самом начале прибавления дихлорангидрида к раствору диамина (таблица).

При попытке повысить растворяющую способность сульфолана путем смешения его с другими растворителями оказалось, что в смеси сульфолан: циклогексанон (3 : 1 по объему) полиамид на основе ДАДФЭ и ХИФК остается в растворе (при поликонденсации в циклогексаноне этот полимер выпадает так же, как в сульфолане). Однако и в этом случае η_{ud} полимера составила только 0,46. Вероятно, это можно объяснить побочной реакцией дихлорангидрида с циклогексаноном, который может существовать в енольной форме [4]*.

Таким образом, переход от растворителей амидного типа к такому инертному по отношению к дихлорангидридам кислот растворителю, как сульфолан, для синтеза блок-сополимеров позволяет использовать олигомерные дихлорангидриды, однако круг таких блок-сополимеров, вероятно, невелик, вследствие плохой растворяющей способности сульфолана по сравнению с амидными растворителями.

В поисках бифункциональных олигомеров, способных реагировать с диаминами в условиях необратимой поликонденсации в растворе и сохраняющих эту способность достаточно долго в амидных растворителях, мы синтезировали олигомерные дифторангидриды.

Недавно было показано [6], что дифторангидриды взаимодействуют с амидными растворителями и диметилсульфоксидом менее интенсивно, чем дихлорангидриды. Различие в поведении дифтор- и дихлорангидридов в таких растворителях настолько велико, что позволяет получать из дифторангидридов высокомолекулярные полиамиды даже в диметилформамиде и диметилсульфоксида [6], в то время как попытки применить эти растворители для синтеза полиамидов из дихлорангидридов приводят к получению только низкомолекулярных полимеров.

Олигомерные дифторангидриды мы получали взаимодействием ДАДФЭ с ФИФК при ФИФК : ДАДФЭ = 1,2 : 1 в МП в присутствии уксусной кислоты как катализатора. Измерения η_{ud} показывают, что молекулярный вес такого олигомера достигает максимального значения через 5 мин. ($\eta_{ud} = 0,25$) после смешения мономеров, не меняется в течение часа и затем начинает уменьшаться.

* Действительно, недавно было показано [5], что ароматические хлорангидриды взаимодействуют с циклогексаноном с образованием соответствующей кислоты и 1-циклогексенциклогексанона. Эти данные были опубликованы после того, как наша работа была послана в печать.

Для оценки «живучести» олигомерного дифторангидрида проводили поликонденсацию этого олигомера с ДАДФЭ при эквимольном соотношении реагирующих функциональных групп, причем ДАДФЭ вводили в реакцию через 5, 10 или 30 мин. после получения олигомерного дифторангидрида. Полученные таким образом полиамиды имели $\eta_{уд}$ дмф соответственно 1,05; 1,10 и 1,05 и $\eta_{уд(H_2SO_4)}$ 1,35; 1,40 и 1,25. Сравнение этих данных с удельной вязкостью полиамида, полученного поликонденсацией мономерного ФИФК с ДАДФЭ, $\eta_{уд}$ дмф = 1,37, $\eta_{уд H_2SO_4}$ = 1,58, показывает, что фторангидридные концевые группы сохраняют в растворе в МП в течение по крайней мере 30 мин. реакционную способность, близкую к реакционной способности мономерного дифторангидрида. Хлорангидридные концевые группы резко снижают свою реакционную способность в том же растворителе уже через 5 мин. [1].

Эти данные указывают на возможность использовать олигомерные дифторангидриды для синтеза блок-сополимеров в амидных растворителях. Для получения блок-сополимеров в качестве олигомерного диамина мы применили поликарбоксиамид, полученный конденсацией ДАДФЭ с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА) (1 : 0,8), причем предварительно провели поликонденсацию олигомерного диамина с мономерным дифторангидридом. При проведении такой поликонденсации в DMAA образуется полимер с более высоким молекулярным весом, чем в МП, так же как и при синтезе поликарбоксиамида из ДАДФЭ и ПМДА, в этих растворителях.

Поэтому поликонденсацию олигомерного диамина с олигомерным дифторангидридом мы проводили в DMAA. Олигомерный дифторангидрид получали поликонденсацией ДАДФЭ с ФИФК (1 : 1,2) в DMAA. Блок-сополимер получали количественным смешением реакционных растворов олигомерных диамина и дифторангидрида. Из реакционного раствора блок-сополимеров были получены прочные прозрачные пленки, которые при нагревании до $300^\circ / 10^{-2} \text{ мм}$ превращены в пленки полиамидоимидного блок-сополимера. Последние имеют предел прочности при растяжении 1100 кГ/см^2 , относительное удлинение 13%.

Выводы

Описан способ синтеза блок-сополимеров методом необратимой поликонденсации в растворе как в амидных растворителях, так и в тетраметиленсульфоне с использованием олигомеров с концевыми хлорангидридными и фторангидридными группами.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
24 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Якубович, А. Н. Флерова, В. С. Якубович, Высокомолек. соед., A13, 994, 1971.
2. Англ. пат. 871578, 1961; Chem. Abstrs., 55, 24113, 1961.
3. Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Докл. АН ССР, 194, 116, 1970.
4. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 100.
5. N. Ogata, J. Polymer Sci., C31, 217, 1970.
6. В. С. Наумов, Л. Б. Соколов, Д. Ф. Соколова, Н. В. Новожилова, Высокомолек. соед., A11, 2141, 1969.

USE OF OLIGOMERS WITH CARBOXYL HALIDE END GROUPS FOR SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS

A. Ya. Yakubovich, A. N. Flerova, V. S. Yakubovich,
G. F. Shalygin, V. S. Naumov, L. B. Sokolov

Summary

A method is described for preparation of oligomers with carboxyl chloride and fluoride end groups to be used in synthesis of block copolymers by irreversible polycondensation in sulfolane and amide solvents. Various polyamide and polyheterocyclic block copolymers have been prepared from these oligomers.