

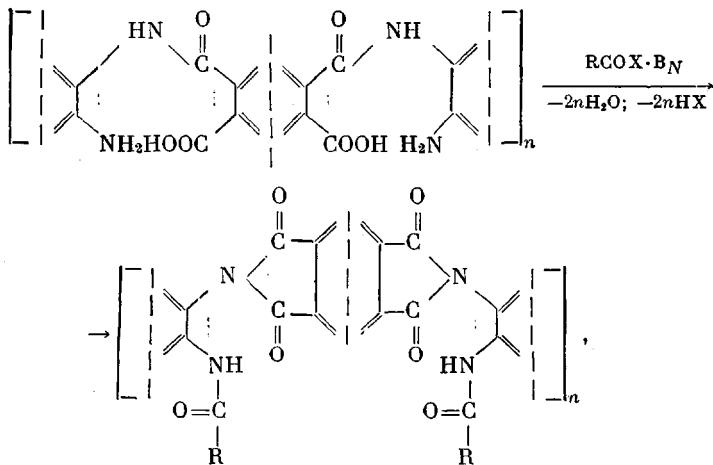
УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМЫХ
ПОЛИ-(*o*-АМИДО)ИМИДОВ

*B. B. Коршак, A. L. Русанов, P. D. Кацарава,
Ф. Ф. Ниязи*

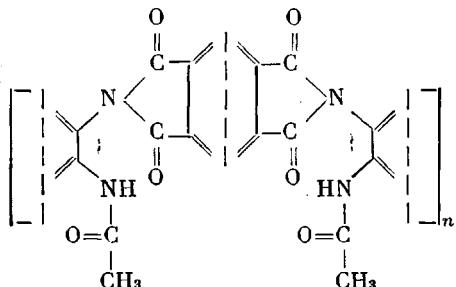
При обработке реакционных растворов поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов в ДМФА избыточным количеством смеси пиридин – уксусный ангидрид получены высокомолекулярные поли-(*o*-ацетамидо)имиды, растворимые в органических растворителях. Изучены основные характеристики поли-(*o*-ацетамидо)имидов; рассмотрены процессы, происходящие при термообработке этих полимеров в различных условиях. Показано, что разработанный метод позволяет получать полиимиды, содержащие амидные боковые группы любого строения путем вариации кислотных компонентов циклизующей смеси.

Наиболее эффективным методом создания растворимых полиимидов является введение в их макромолекулы объемистых боковых группировок, расположенных у центральных атомов углерода [1], или в орто-положениях к аримидным циклам основных цепей макромолекул [2]. Обычно для введения боковых групп в макромолекулы полиимидов используют исходные соединения (диамины или диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот), уже содержащие эти группы. В данной работе растворимые ароматические полиимиды, содержащие амидные группировки в орто-положениях к имидным циклам, получены полимеризацией имидизацией поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов (ПАКА) дегидратирующими реагентами (хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот) в присутствии третичных аминов [3]. Дегидратирующие реагенты выполняют также функции ацилирующих агентов, превращающих свободные аминогруппы ПАКА в амидные группировки. Общая схема синтеза поли-(*o*-амидо)имидов может быть представлена следующим образом:



где $\text{B}_N = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; $\text{R} = \text{CH}_3$; C_6H_5 ; $\text{X} = \text{Cl}$; OCOR .

Наиболее детально изучали реакцию полимераналогичной имидизации реакционных растворов ПАКА в ДМФА с использованием уксусного ангидрида и пиридина. Продуктами данной реакции являются поли-(*o*-ацетамидо) имиды типа



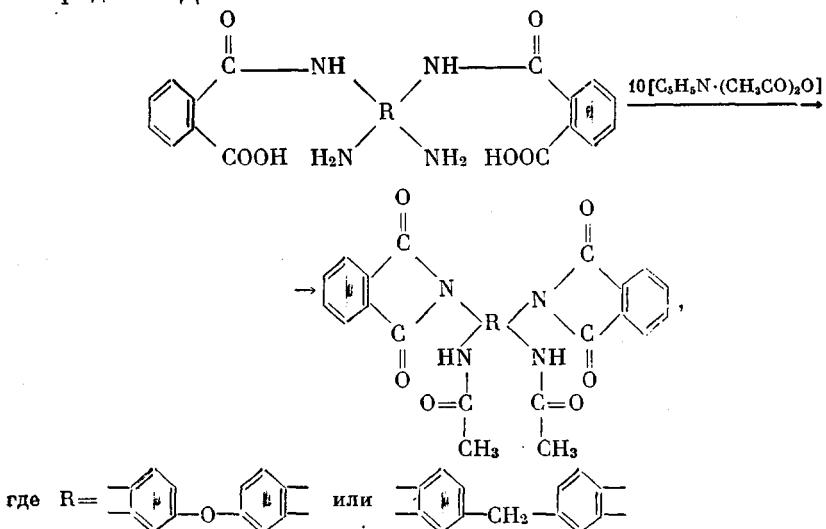
Синтезу полимеров предшествовало изучение ряда модельных реакций. В качестве основных модельных реакций были выбраны процессы имидизации N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты. При нагревании ее раствора в ДМФА при 145° в присутствии избытка смеси пиридин — уксусный ангидрид (1:1) с высоким выходом был получен N-(*o*-ацетамидофенил)-фталимид.

Аналогичный продукт был получен при замене уксусного ангидрида на ацетилхлорид.

Интересно отметить, что при обработке N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты строго эквимольным количеством смеси пиридин — уксусный ангидрид основным продуктом реакции является N-(*o*-аминофенил)фталимид [4].

При добавлении к полученному таким образом раствору N-(*o*-аминофенил)фталимида дополнительного количества смеси пиридин — уксусный ангидрид с высоким выходом образуется N-(*o*-ацетамидофенил)-фталимид. Отсюда можно сделать вывод, что при обработке (*o*-амино-*o*-карбокси)амидов избытком смеси пиридин — уксусный ангидрид вначале образуются *o*-аминоимиды, а затем происходит ацилирование свободных аминогрупп.

Модельные соединения более сложного строения были получены обработкой бис-(*o*-амино-*o*-карбокси)амидов избытком уксусного ангидрида и пиридина в ДМФА



Строение всех синтезированных модельных соединений было подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 1) и элементного анализа.

Синтез поли-(*o*-ацетамидо)имидов был осуществлен путем обработки реакционных растворов ПАКА в ДМФА, полученных по методикам [5, 6] избытком смеси пиридин — уксусный ангидрид при 140–150° в течение 4–5 час.

Известно, что при нагревании в амидных растворителях при высоких температурах полиимиды подвергаются деструкции; это обусловлено их гидролизом, катализируемым амидными растворителями [7].

Нами было найдено, что полиимиды в присутствии смеси пиридин — уксусный ангидрид при прогревании в амидных растворителях деструкции не подвергаются; так, при нагревании реакционного раствора в течение 8 час. в присутствии 5-кратного избытка смеси пиридин — уксусный ангидрид изменения вязкостных характе-

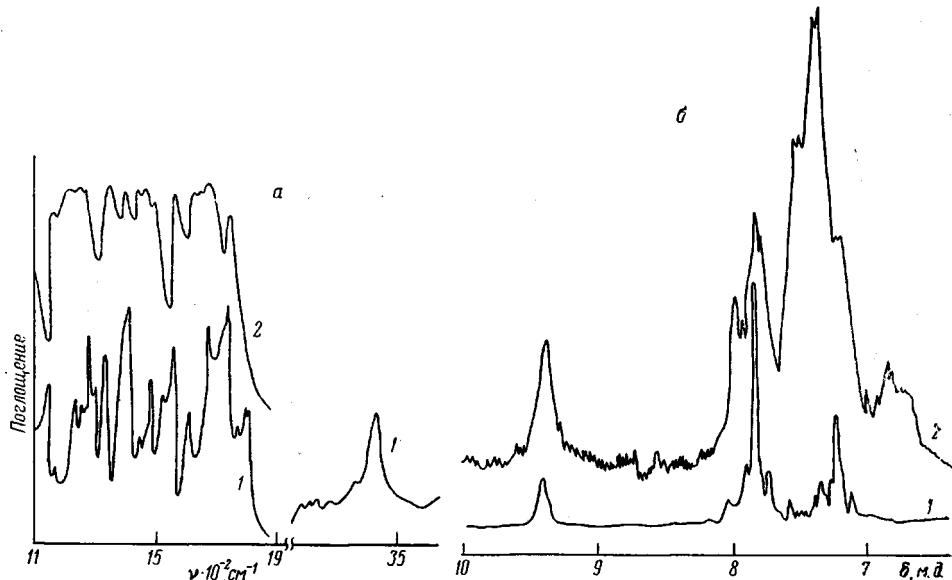


Рис. 1. ИК- (а) и ЯМР-спектры (б) *N*-(*o*-ацетамидофенил)фталимида (1) и поли-(*o*-ацетамидо)имида на основе пиromеллитового диангидрида (2)

ристик не наблюдалось. Это, вероятно, объясняется тем, что в присутствии избытка циклизующей смеси на циклизацию расходуется лишь часть ее; оставшаяся часть все время присутствует в реакционной среде и поглощает выделяющуюся влагу. Кроме того, циклизующая смесь может связывать диметиламин, образующийся в результате разложения ДМФА при высоких температурах и способный реагировать с имидным циклом. Следовательно, во избежание деструктивных процессов при синтезе полиимидов в реакционной среде необходимо присутствие избытка циклизующей смеси.

Изучение зависимости вязкостных характеристик поли-(*o*-ацетамидо)имидов от условий реакции показало, что они практически не зависят от концентрации реакционных растворов и количества циклизующей смеси.

Строение синтезированных полимеров было подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 1).

Основные свойства синтезированных поли-(*o*-ацетамидо)имидов приведены в таблице.

Поли-(*o*-ацетамидо)имиды растворимы в широком круге органических растворителей. Растворимость этих полимеров обусловлена как наличием боковых группировок, аморфизирующих их (согласно данным рентгеноструктурного анализа, все синтезированные полимеры аморфны), так и выбранным методом синтеза.

Как видно из приведенных в таблице данных, полученные поли-(*o*-ацетамидо)имиды имеют достаточно высокую вязкость, исключение составляют лишь полимеры на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона и

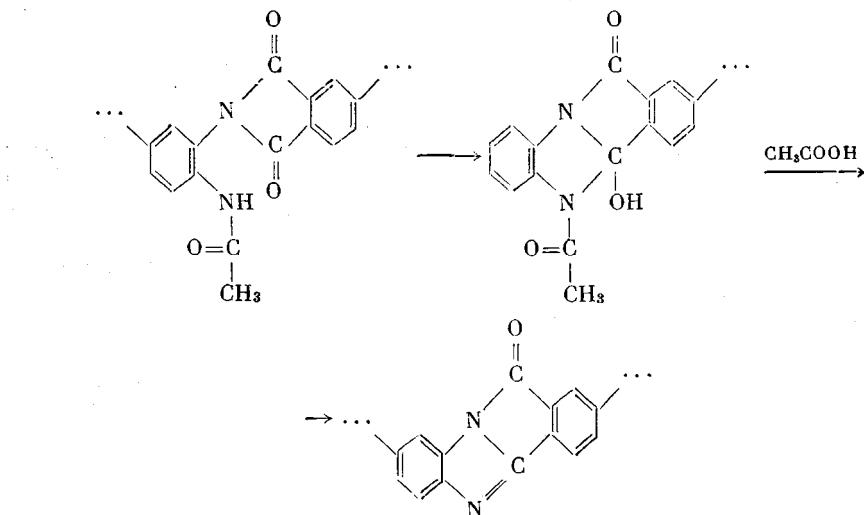
некоторые поли-(*o*-ацетамида) имиды на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона. Это может быть связано с низкой нуклеофильной реакционной способностью указанного тетраамина и слишком высокой электрофильной реакционной способностью диангидрида, поскольку оба эти фактора определяют трудности в получении высокомолекулярных исходных ПАКА [8]. Низкая нуклеофильная реакционная способность 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона определяет низкую скорость основной реакции. Это может привести к тому, что основной и побочные процессы начинают протекать со сравнимыми скоростями. С другой стороны, высокая электрофильная реакционная способность диангидрида 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты определяет интенсивное протекание побочных реакций, что приводит к уменьшению молекулярного веса исходного ПАКА.

Поли-(*o*-ацетамида)имиды, обладающие наиболее высокими вязкостными характеристиками, были получены на основе диангидридов дифенилоксидтетракарбоновой и бензофенонтетракарбоновой кислот. Из растворов этих полимеров в диметилформамиде были получены прозрачные, слабоокрашенные или бесцветные пленки, деформационно-прочностные характеристики которых приведены в таблице.

Изучение термостойкости синтезированных полимеров методом динамического термогравиметрического анализа в инертной среде показало, что в зависимости от структуры они начинают терять в весе при 370–450° (рис. 2).

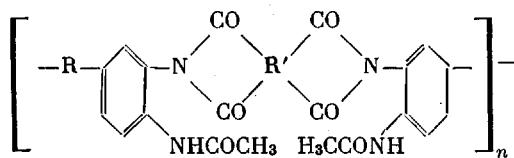
Характер кривой ТГА показывает, что при нагревании в инертной среде протекают два процесса; что подтверждают также кривые

ДТА и ДТГ. По всей вероятности, в температурном интервале 370–450° происходит циклизация амидоимидных фрагментов до бензоиленбензимидазольных



Образование бензоиленбензимидазольных циклов при термообработке поли-(*o*-ацетамида)имидов было подтверждено ИК-спектральным анали-

Некоторые характеристики поли-(*o*-ацетамида)имидов *



Обозначение полимеров	R'	R	$\eta_{\text{пр}}^{\text{0,5%}}$ при растворе в ДМСО при 30°	$\sigma_p, \text{кГ/см}^2$	$\epsilon_p, \%$
I		O	1,6	1010	8,5
II		CH ₂	1,3	760	8,3
III		SO ₂	0,18	—	—
IV		<i>n</i> -OC ₆ H ₄ O—	1,8	1070	18,2
V		Отсутствует	1,1	—	—
VI		O	0,54	1060	6,2
VII		CH ₂	0,3	—	—
VIII		SO ₂	0,14	—	—
IX		<i>n</i> -OC ₆ H ₄ O—	0,92	1330	6,9
X		Отсутствует	—	—	—
XI		O	1,72	780	8,5
XII		CH ₂	0,91	1130	9,6
XIII		SO ₂	0,26	—	—
XIV		<i>n</i> -OC ₆ H ₄ O—	0,7	1120	8,4
XV		Отсутствует	0,5	—	—
XVI			O	0,8	—
XVII		CH ₂	0,3	—	—
XVIII		SO ₂	0,16	—	—
XIX		<i>n</i> -OC ₆ H ₄ O—	0,2	—	—
XX		Отсутствует	0,48	—	—

* Все полимеры, кроме X, растворимы в ДМФА, ДМСО, диметилапетамиде, *m*-крезоле, смеси тетрахлората фенол (3 : 1) и при нагревании в муравьиной кислоте; полимеры, кроме VIII, X и XVIII, растворимы при нагревании в нитробензоле; полимер X нерастворим ни в одном из перечисленных выше растворителей.

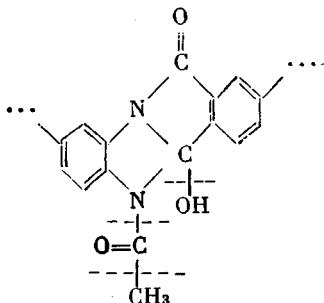
зом обработанных термически пленок и синтезом модельных бис-бензоилиденбензимидазолов при термообработке бис-(*o*-ацетамида)имидов.

Второй процесс деструкции поли-(*o*-ацетамида)имидов в инертной атмосфере, протекающий при 450–600°, очевидно, обусловлен деструкцией полибензоилиденбензимидазольной структуры.

Термическое превращение поли-(*o*-ацетамида)имидов в полибензоилиденбензимидазолы протекает значительно труднее, чем циклизация поли-(*o*-амино)имидов вследствие пониженной нуклеофильной реакционной способности ацетамидной группы — NH — и трудности отщепления уксусной кислоты. Жесткость условий циклизации поли-(*o*-ацетамида)имидов обуславливает возможность протекания ряда параллельных деструктивных процессов.

Анализ продуктов термодеструкции поли-(*o*-ацетамида)имида в изотермических условиях показал наличие таких продуктов, как CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, H₂O и H₂. Образование большинства этих продуктов может быть объяснено деструкцией промежуточных фрагментов макромолекул

типа



по местам, показанным пунктиром. Аналогичный механизм распада был предложен ранее [9] для объяснения результатов циклизации поли-(*o*-ацетамида)имидов.

При проведении определения термостойкости поли-(*o*-ацетамида)имидов на воздухе на кривых ТГА, ДТА и ДТГ наблюдаются дополнительные максимумы, обусловленные окислением ацетамидных группировок.

Разработанный нами метод синтеза позволяет получать широкий набор поли-(*o*-ацетамида)имидов, обладающих более высокими вязкостными характеристиками по сравнению с полимерами аналогичной структуры, синтезированными взаимодействием ароматических диаминодиацетамидов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [10].

Следует отметить, что использованная реакция позволяет получать полиимиды, содержащие не только *o*-ацетамидные боковые группы, но и другие амидные звенья, что легко достигается заменой уксусного ангидрида на хлорангидриды или ангидриды других карбоновых кислот, способных выполнять функции дегидратирующих и ацилирующих агентов. Так, при использовании вместо уксусного ангидрида хлористого бензоила были получены полиимиды, содержащие в *ортого*-положениях бензамидные группы.

Аналогично поли-(*o*-ацетамида)имидам полученные полимеры с *o*-бензамидными группами растворялись в различных органических растворителях и обладали пленкообразующими свойствами.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Ароматические тетраамины и диангидриды тетракарбоновых кислот были получены и очищены по ранее описанным методикам [5, 6].

N-(*o*-ацетамидофенил)фталимид. К раствору 0,01 моля *o*-фенилендиамина в 10 мл ДМФА при капывали в течение 1 часа раствор 0,01 моля фталевого ангидрида в 40 мл ДМФА. Реакционный раствор перемешивали в течение 3 час., при 20° в токе аргона. К полученной смеси прибавляли предварительно приготовленную смесь пиридина с уксусным ангидридом (по 0,1 моля). Реакционный раствор нагревали при кипении в течение 4–5 час., после чего охлаждали и выливали в воду. Белый осадок, перекристаллизованный из спирта, имел т. пл. 202° [11]; выход 87%.

Bis-N-(*o*-ацетамидофенил)пиromеллитимид. К раствору 0,02 моля *o*-фенилендиамина в 20 мл ДМФА при перемешивании в токе аргона при капывают раствор 0,01 моля пиromеллитового диангидрида в 30 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали 3 часа, после чего прибавляли к ней заранее приготовленную смесь 0,2 молей уксусного ангидрида с 0,2 молями пиридина. Реакционный раствор нагревали при кипении в течение 4–5 час., охлаждали и выливали в воду. Белый осадок после перекристаллизации из нитробензола имел т. пл. 386–387°; выход 87%.

Найдено, %: С 64,00; Н 3,86; N 11,77. C₂₆H₁₈N₄O₆. Вычислено, %: С 64,73; Н 3,76; N 11,60.

(3,3'-Диацетамидо-4,4'-дифталимидо)дифенилоксид. К раствору 0,01 моля 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в 20 мл ДМФА при перемешивании в токе аргона при капывали раствор 0,02 моля фталевого ангидрида в 30 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали 3 часа, после чего прибавляли к ней заранее приготовленную смесь 0,2 молей уксусного ангидрида с 0,2 молями пиридина. Реакционный раствор нагревали при кипении в течение 4–5 час., охлаждали и выливали

в воду. Белый осадок после перекристаллизации из нитробензола имел т. пл. 312–313°; выход 85%.

Найдено, %: С 66,1; Н 3,74; N 9,2. $C_{32}H_{22}N_4O_7$. Вычислено, %: С 66,9; Н 3,85; N 9,75.

(3,3'-Диацетамидо-4,4'-дифталамидо)дифенилметан. К раствору 0,01 моля 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана в 20 мл ДМФА при перемешивании в токе аргона при капливали раствор 0,02 моля фталевого ангидрида в 30 мл ДМФА.

Реакционную смесь перемешивали 3 часа, после чего к ней прибавляли смесь 0,2 молей уксусного ангидрида с 0,2 молями пиридина. Реакционный раствор нагревали при кипении в течение 4–5 час., охлаждали и выливали в воду. Белый осадок после перекристаллизации из нитробензола имел т. пл. 268–269°; выход 92%.

Найдено, %: С 68,72; Н 3,88; N 9,59. $C_{33}H_{24}N_4O_6$. Вычислено, %: С 69,25; Н 4,19; N 9,89.

Поли-(*o*-ацетамида)имиды были получены по стандартной методике. К раствору 0,01 моля тетрамина в 10 мл сухого обескислороженного ДМФА при перемешивании в инертной среде медленно прибавляли свежеприготовленный раствор 0,01 моля диангидрида ароматической тетракарбоновой кислоты в 10 мл ДМФА.

Во избежание гелеобразования последние порции раствора диангидрида прибавляли очень медленно. Полученный вязкий однородный раствор ПАКА перемешивали в течение 2–3 час., после чего вводили 0,2 моля пиридина и 0,2 моля уксусного ангидрида отдельными порциями или в виде заранее приготовленной смеси. Полученную реакционную смесь перемешивали при кипении в инертной атмосфере в течение 4–5 час. Реакционную смесь охлаждали и выливали в воду. Выделившийся поли-(*o*-ацетамида)имид отфильтровывали, тщательно промывали водой, ацетоном, этанолом, затем экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 50–70°.

Поли-(*o*-бензамидо)имиды получали по совершенно аналогичной методике с той разницей, что вместо уксусного ангидрида в качестве дегидратирующего и ацилирующего реагента использовали бензоилхлорид.

Динамический термогравиметрический анализ полимеров проводили на дериватографе в инертной среде и на воздухе при скорости нагревания 4,5 град/мин.

Авторы выражают благодарность В. А. Хомутову за изучение процесса распада поли-(*o*-ацетамида)имида в изотермических условиях.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
2. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Д. С. Тугushi, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1654.
3. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. 296785, Бюлл. изобретений, 1971, № 9.
4. Р. Д. Кацарава, Диссертация, 1971.
5. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., А11, 2090, 1969.
6. В. В. Коршак, А. Л. Рusanов, Р. Д. Кацарава, Высокомолек. соед., А14, 186, 1972.
7. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1987, 1970.
8. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 894, 1972.
9. Г. М. Черкасова, Диссертация, 1969.
10. L. W. Bowege, G. M. Frost, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1045, 1971.
11. H. Ruppe, K. G. Thieß, Ber., 43, 4304, 1909.