

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64 : 542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

*C. B. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. Д. Воробьев,  
Н. А. Чурочкина, Л. И. Чудина, Т. Н. Спиринова,  
В. В. Коршак*

На примере взаимодействия диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена изучены некоторые закономерности химической циклизации полиамидокислот обработкой их в растворе N,N-диметилапетамида смесью уксусного ангидрида и пиридина. Вместо пиридина для циклизации полиамидокислот в паре с уксусным ангидридом использованы различные третичные амины ( $pK_a=4-11$ ). Осуществлен синтез полиимидов химической циклизацией полиамидокислот в различных органических средах и показано, что полиимиды с высокой  $\eta_{in}$  образуются в растворителях, в которых полиамидокислота растворяется или набухает.

При синтезе полиимидов из высокомолекулярных полиамидокислот (ПАК) все чаще применяют различные химические агенты: ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот в паре с третичными аминами, карбодиимины и т. п. [1], значительно ускоряющие процесс имидизации. Вместе с тем закономерности химической циклизации практически не исследованы, так как реакцию проводили, как правило, в гетерогенных, трудно контролируемых условиях.

Благодаря растворимости карбовых полиимидов в ряде органических растворителей [2, 3], синтез ПАК и их последующую химическую циклизацию до полиимидов можно осуществлять в растворе без выделения ПАК, что существенно упрощает процесс и открывает возможность исследования его закономерностей.

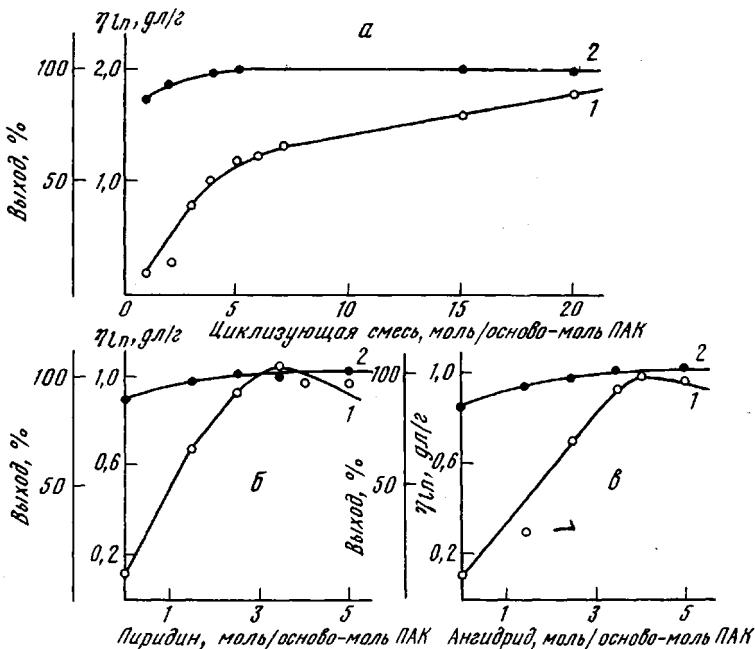
Данная работа посвящена исследованию некоторых закономерностей химической циклизации ПАК в растворе на примере образования полиимida 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена. Для этого полимера метод химической циклизации в растворе приобретает особое значение, так как ни высокотемпературной одностадийной поликликализацией в среде органического растворителя, ни низкотемпературной поликонденсацией с последующей термической циклизацией ПАК не удается получить линейных растворимых высокомолекулярных полиимидов из-за протекающей при высоких температурах побочной реакции структурирования [3].

### Результаты и их обсуждение

Замыкание имидных циклов в ПАК можно рассматривать как реакцию внутримолекулярного ацилирования амидной группы *o*-карбоксильной группой. Эта реакция проходит с хорошим выходом в присутствии смеси уксусного ангидрида и пиридина, которые и были использованы для циклизации ПАК.

Было изучено влияние на выход и молекулярный вес полиимida  $\eta_{in}$  количества циклизующей смеси в молях на элементарное звено ПАК (мольное соотношение уксусный ангидрид : пиридин = 1 : 1); соотношения уксусный ангидрид : пиридин в циклизующей смеси; температуры и продолжительности реакции.

Исходную ПАК получали добавлением к раствору 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена в ДМАА диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (концентрация ПАК 20%). Реакцию вели при комнатной температуре в течение 3 час., по истечении которых была получена ПАК с качественным выходом и  $\eta_{in} = 0,92 \text{ дL/g}$ . Для циклизации в реакционный



Зависимость  $\eta_{in}$  (1) и выхода полиимida (2) от количества циклизующей смеси (а), пиридина при постоянном количестве уксусного ангидрида (б) и уксусного ангидрида при постоянном количестве пиридина (в)

а — равномольное количество ангидрида и пиридина; б, в — по 4 моля ангидрида и пиридина (соответственно) на осново-моль ПАК

раствор вводили расчетное количество уксусного ангидрида и пиридина и продолжали процесс в течение 5 час. при 100° (за исключением тех опытов, где изучали влияние температуры и продолжительности реакции). По окончании процесса полимер выделяли осаждением из раствора в воду, отфильтровывали, многократно промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при 80° \*.

Как видно из рисунка, а, качественный выход полиимida достигается при проведении процесса в присутствии 4 молей циклизующей смеси на элементарное звено ПАК. При увеличении же количества циклизующей смеси до 10 молей образующийся полиимид частично выпадает в осадок, что затрудняет изучение процесса имидизации.

Полиимиды с наибольшей вязкостью получены при мольном соотношении уксусный ангидрид : пиридин = 4 : 3,5 (в расчете на элементарное звено ПАК) (рисунок, б, в).

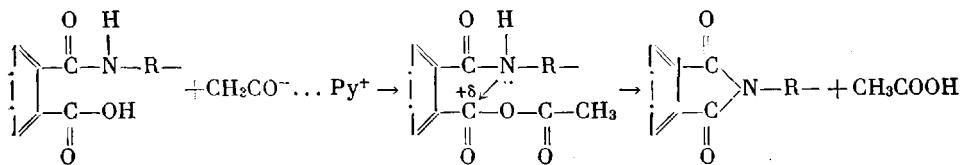
При циклизации ПАК в присутствии уксусного ангидрида и пиридина полиимиды высокого молекулярного веса  $\eta_{in}$  образуются даже при комнат-

\* Полиимидное строение полимеров подтверждено ИК-спектром.

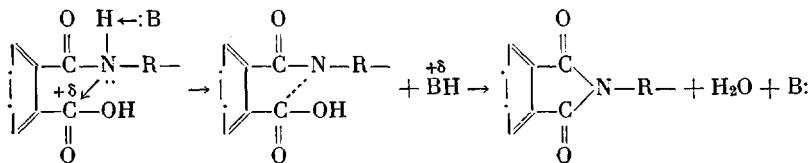
ной температуре, что указывает на катализитический характер процесса. Сопоставление ИК-спектров и растворимости в хлороформе\* проб полимеров при химической циклизации ПАК при 20, 60 и 100° в среде диметилацетамида показывает, что при мольном соотношении уксусный ангидрид : пиридин = 4 : 3,5 (на элементарное звено ПАК) при 20° циклизация заканчивается через 15 час., при 60° через 4 часа, при 100° через ~2 часа. При меньшем количестве пиридинина в циклизующей смеси (0,5 моля пиридинина на элементарное звено ПАК) процесс при комнатной температуре заканчивается за ~20 час.

Ускорение внутримолекулярного ацилирования амидной группы ПАК ее *o*-карбоксилом в присутствии смеси уксусного ангидрида и пиридинина может быть связано с протеканием следующих реакций.

1. Образование смешанного ангидрида, являющегося более сильным ацилирующим агентом, чем кислота [4]. При этом пиридин ускоряет реакцию за счет образования комплексов с уксусным ангидридом [5]



2. Повышение нуклеофильности и, следовательно, реакционной способности амидной группы под действием основания В (пиридина с  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  или карбоксилатного иона)



3. Связывание уксусным ангидридом воды, выделяющейся при циклизации (пиридин ускоряет гидролиз уксусного ангидрида [6]).

Здесь же уместно отметить необходимость совместного использования указанных реагентов (рисунок, б, в).

С целью более подробного изучения химической циклизации и, в частности, роли основания в этом процессе циклизацию ПАК на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена проводили в присутствии уксусного ангидрида и различных третичных аминов, различающихся по основности и пространственному строению (таблица). При циклизации ПАК в присутствии триалкиламинов, обладающих высокой основностью ( $pK_a > 10$ ), образуются полипиимиды с более высоким выходом и значительно более высоким молекулярным весом, чем при проведении процесса в присутствии менее основных третичных аминов ( $pK_a = 4-7$ ). Исключение в этом ряду составляет пиридин, 3-метилпиридин и изохинолин ( $pK_a = 5,23-5,68$ ). По-видимому, наряду с основностью на катализитическую эффективность третичных аминов в процессе химической циклизации ПАК оказывают влияние и стерические эффекты, создаваемые заместителями при атомах азота, которые в данном случае проявляются в склонности аминов к образованию реакционноспособных комплексов с уксусным ангидридом. Из-за стерических факторов [9] вероятность образования комплексов триалкиламинов с уксусным ангидридом, по-видимому, меньше, чем с пиридином, 3-метилпиридином и изо-

\* ПАК не растворяется в хлороформе.

хинолином, стерическая доступность атома азота и основность которых примерно одинаковы, что, возможно, и определяет большую катализическую активность этих аминов \*. Видимо, по этой причине полиимиды, полученные циклизацией ПАК в присутствии уксусного ангидрида и хинолина, 2-метилхинолина, 2,4,6-триметилпиридинина, N,N-диметиланилина, имеют столь низкий молекулярный вес.

Ранее было показано [11], что полиимиды деструктируются при нагревании в растворителях амидного типа, диметилсульфоксиде, пиридине,

**Вязкость и выход полиимидов в присутствии уксусного ангидрида и различных третичных аминов \***

| Третичный амин        | pK <sub>a</sub> ** | Полиимид               |          |
|-----------------------|--------------------|------------------------|----------|
|                       |                    | *** $\eta_{1n}$ , дл/г | Выход, % |
| Диметиланилин         | 4,38               | 0,26                   | 91       |
| Хинолин               | 4,94               | 0,49                   | 93       |
| Пиридин               | 5,23               | 1,18                   | ~ 100    |
| Изохинолин            | 5,36               | 0,93                   | ~ 100    |
| 2-Метилпиридин        | 5,68               | 1,21                   | ~ 100    |
| α-Метилхинолин        | 5,83               | 0,40                   | 95       |
| 1,3,5-Триметилпиридин | 7,45               | 0,41                   | 95       |
| Гризтиламин           | 10,65              | 0,77                   | ~ 100    |
| Трибутиламин          | 10,89              | 0,81                   | ~ 100    |
| Тригексиламин         | 11,00              | 0,79                   | ~ 100    |

\* Концентрация полiamидокислоты 20%; циклизацию полiamидокислоты проводили при 100° в течение 5 час.; мольное соотношение уксусный ангидрид : третичный амин = 4 : 3,5 молей (на элементарное звено ПАК).

\*\* pK<sub>a</sub> в воде при 20° [7, 8].

\*\*\*  $\eta_{1n}$  определяли для раствора 0,05 г полимера в 10 мл ДМФА.

значительно уступая по гидролитической стабильности ароматическим полiamидам. Это согласуется с результатами по кинетике гидролиза амидов и имидов в щелочных и нейтральных средах [12]. Так как циклизацию ПАК мы проводили непосредственно в реакционной среде (DMAA) в присутствии пиридина и уксусного ангидрида, представлялось интересным оценить устойчивость полиимида в условиях опыта в такой среде и составляющих ее компонентах, а также в уксусной кислоте, являющейся низкомолекулярным продуктом такого процесса.

Результаты исследования показывают, что при прогревании полиимида в амидных растворителях, очищенных разными способами, наблюдается заметная деструкция полимера. Значительное уменьшение вязкости раствора полиимида происходит при нагревании его в чистом пиридине или в растворе DMAA с добавкой пиридина или уксусной кислоты. Вместе с тем молекулярный вес полиимида сохраняется неизменным при нагревании его в DMAA с добавкой уксусного ангидрида и пиридина.

#### Экспериментальная часть

9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен, диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона, третичные амины и уксусный ангидрид, очищенные по известным методикам [2, 13, 14], имели константы, соответствующие литературным данным.

Используемые в реакциях растворители — DMAA, DMFA — очищали и сушили по известным методикам [14]; содержание в них влаги, по Фишеру, колебалось в пределах 0,01–0,02%.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
17 IV 1972

\* Различие в основности третичных аминов отражается, вероятно, и на гидролитической устойчивости их солей с о-карбоксигруппой ПАК, которые также могут влиять на циклизацию ПАК [10].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адро́ва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 215493, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 13, 80.
3. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 2725, 1969.
4. Т. Брюс, Ф. Бенкевич, Механизмы биоорганических реакций, «Мир», 1970.
5. Р. Д. Кацараев, Диссертация, 1971.
6. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», 1964.
7. D. D. Perrin, Dissociation constants of organic bases in aqueous solution, JUPAC, Analyst. chem., Division, London, Butterworths, 1965.
8. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Л. Н. Финякин, Реакционная способность органических соединений, 5, 712, 1968.
9. Л. М. Литвиненко, А. И. Кирichenко, Докл. АН СССР, 176, 97, 1967.
10. J. A. Kreuz, R. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
11. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1987, 1970.
12. J. Brown, S. C. K. Su, J. A. Shaffer, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4468, 1966.
13. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, Высокомолек. соед., А11, 73, 1969.
14. А. Вайсбергер, З. Прокопаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.