

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 8

УДК 541.64:547.553

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДОВ 3,4,9,10-ПЕРИЛЕН-, 1,4,5,8-НАФТАЛИН- ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРААМИНОВ

*С. И. Белых, Е. А. Гущина, Б. И. Лиогонький,
А. А. Берлин*

В системе аprotонный растворитель – неорганическая соль получены низкомолекулярные продукты конденсации диангидрида перилентетракарбоновой кислоты (ДАПТК) с тетрааминодифениловым эфиром (ТАДФЭ), а также высокомолекулярные растворимые полиаминоамидокислоты, содержащие чередующиеся нафтилиновые и периленовые звенья. Изучено влияние различных факторов (концентрации LiCl, концентрации исходных компонентов, температуры реакции и соотношения диангидридов) на скорость поликонденсации и молекулярный вес полиаминоамидокислот. Найдены условия циклизации сополимеров. Поли(арилен-бис-бензимидазолы), содержащие чередующиеся периленовые и нафтилиновые звенья, получены и высокотемпературной поликонденсацией в полифосфорной кислоте.

В последнее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию полимеров на основе ароматических диангидридов и тетрааминов, что связано с их высокой термостабильностью, высокой радиационной стойкостью и полупроводниковыми свойствами [1–3].

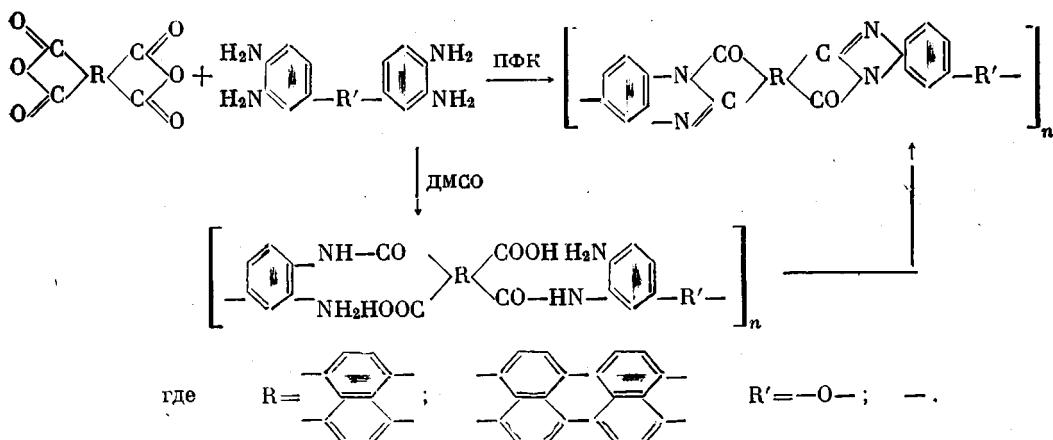
Как показали исследования [1], полимеры на основе диангидрида 1,4,5,8,-нафтальнтетракарбоновой кислоты (ДАНТК) превосходят по термической стабильности полимеры на основе пиromеллитового диангидрида, что связано с наличием в ДАНТК конденсированных циклов. Следовало ожидать, что использование 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (ДАПТК) приведет к повышению термической стабильности полимеров. Однако на основе ДАПТК синтезированы лишь полимеры с низкими молекулярными весами, которые обладают даже пониженной термостойкостью по сравнению с полимерами на основе ДАНТК, что, в первую очередь, связано с влиянием высоких концентраций концевых групп [4].

Нами предпринята попытка синтеза полимеров, содержащих чередующиеся периленовые и нафтилиновые циклы.

Результаты и их обсуждение

Синтез полимеров осуществляли двумя методами: поликонденсацией исходных веществ в аprotонных растворителях с последующей внутримолекулярной циклизацией и поликонденсацией в растворе полифосфорной кислоты (ПФК) (см. схему).

Как было показано ранее [4], образование полиаминоамидокислот (ПААК) на основе ДАПТК в ДМСО и N-метил-2-пирролидоне не наблюдается при температурах ниже 160–170°. Трудность конденсации ДАПТК с ароматическими тетрааминами по сравнению с ДАНТК и пиромеллито-



вым диангидридом можно объяснить пассивацией ангидридного цикла в ДАПТК за счет увеличения электронодонорных свойств ароматических систем в ряду: перилен > нафталин > бензол, что приводит к компенсации положительного заряда на атоме углерода ангидридного цикла и затрудняет образование ПААК. Очевидно, определенный вклад вносит и малая растворимость ДАПТК в используемых растворителях.

Повышение температуры поликонденсации до 175–190° приводит к образованию нерастворимых в органических растворителях, но растворимых в конц. H₂SO₄, и ПФК полииаминоимидов. К тому же, потеря растворимости приводит к выводу реагирующих компонентов из сферы реакции, что ограничивает молекулярный вес продуктов.

Проведенные ранее исследования [5] по взаимодействию ДАНТК с ароматическими тетрааминами в системе аprotонный растворитель – неорганическая соль показали, что введение неорганической соли повышает растворимость диангидрида и образующейся ПААК и увеличивает скорость реакции.

Поэтому нами была предпринята попытка синтезировать растворимые в органических растворителях ПААК на основе ДАПТК с использованием системы DMSO – LiCl *.

При проведении реакции между ДАПТК и тетрааминодифениловым афиrom (ТАДФЭ) при 120° (концентрация компонентов 8%, (LiCl) = 0,8 г-моль/л) уже через 3 часа реакционная смесь полностью гомогенизируется, что свидетельствует об отсутствии непрореагировавшего ДАПТК. Однако даже при временемах реакции более 20 час. в этих условиях образуются продукты, η_{sp} 1%-ных растворов которых не превышает 0,1 дл/г. Повышение температуры до 140° приводит к образованию через 6 час. нерастворимых продуктов, количество которых не превышает 8% от общего количества реагирующих компонентов. И в этих условиях η_{sp} растворимых продуктов не превышает 0,1 дл/г. Увеличение концентрации исходных компонентов вызывает лишь более быстрое образование нерастворимых продуктов. Во всех случаях при охлаждении реакционной смеси наблюдается частичное высаждение продуктов конденсации.

Из вышеуказанного можно сделать вывод, что образование лишь низкомолекулярных продуктов поликонденсации в используемых условиях, по-видимому, связано, с одной стороны, с резким падением скоростей поликонденсации при уменьшении концентрации концевых групп, а с другой – с ухудшением растворимости продуктов поликонденсации в процессе реакции. Последнее не связано с образованием имидных структур, ибо в ИК-спектрах нерастворимых в ДМСО продуктов отсутствует полоса по-

* К такому же результату приводят добавки третичных аминов.

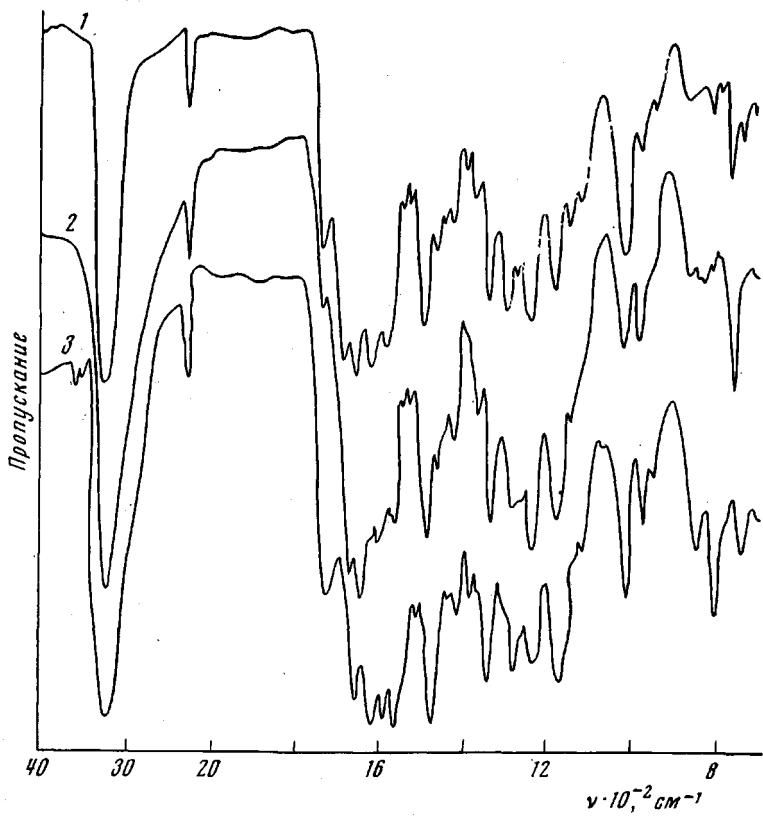


Рис. 1. ИК-спектры сополимера на основе ТАДФЭ при соотношении ДАНТК : ДАПТК = 9 : 1 (1) и 7 : 3 (2) и продукта реакции ДАПТК и ТАДФЭ при соотношении ДАПТК : ТАДФЭ = 1 : 10 (3); [LiCl] = 0,84 моль/л; концентрация мономеров 8%

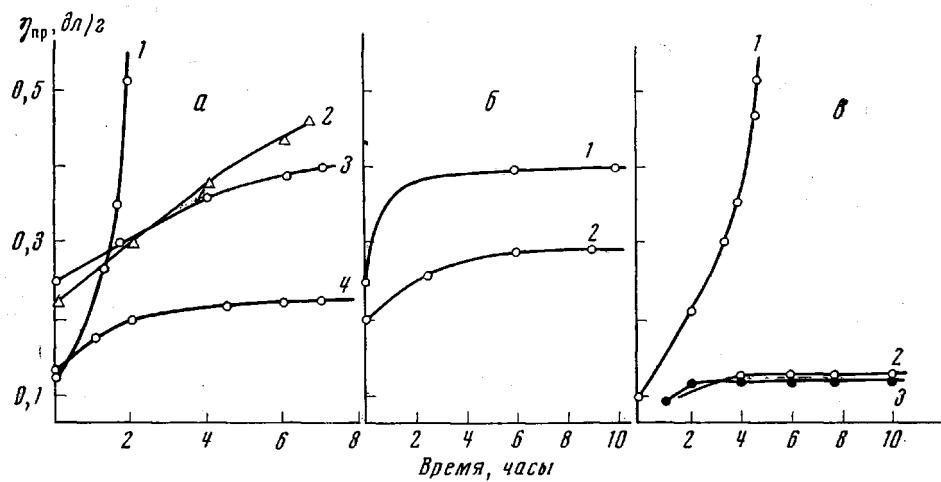


Рис. 2. Изменение $\eta_{\text{пр}}$ раствора ПААК в процессе синтеза при концентрации мономеров 8% (а, в), соотношении ДАНТК : ДАПТК = 9 : 1 (а, б) и [LiCl] = 0,84 моль/л (б, в):

а — [LiCl], моль/л: 1 — 0,84; 2 — 1; 3 — 1,2; 4 — 0,64; б — концентрация мономеров, %: 1 — 6,5; 2 — 5,0; в — соотношение ДАНТК : ДАПТК: 1 — 7 : 3; 2 — 6 : 4; 3 — 5 : 5

глощения в области 1760 см^{-1} , характерная для поглощения имидных циклов.

Для получения высокомолекулярных растворимых в органических растворителях ПААК, содержащих периленовые звенья, нами были синтезированы сополимеры на основе ДАНТК, ДАПТК и ТАДФЭ.

Учитывая меньшую химическую активность ДАПТК по сравнению с ДАНТК, полиаминоамидокислоты, содержащие чередующиеся перилено-вые и нафталиновые звенья, получали в две стадии.

На первой стадии при 140° получали продукты взаимодействия ДАПТК и избытка ТАДФЭ. Использование избытка тетраамина позволяет снизить влияние малой химической активности ДАПТК. На второй стадии продукты конденсации реагируют при 90° с ДАНТК, причем суммарное количество диангидридов находится в стехиометрическом соотношении с количеством тетраамина.

Продолжительность первой стадии определяется гомогенизацией реакционной смеси, второй — либо достижением постоянной вязкости, либо образованием геля (при соотношении ДАНТК : ДАПТК = 3 : 1). Последнее, как сообщалось ранее [5], связано с образованием межмолекулярных спирок при высоких глубинах превращения, что также свидетельствует о полноте вступления в реакцию ДАПТК. Участие ДАПТК в реакции взаимодействия с ТАДФЭ подтверждается и тем, что в случае не вступления ДАПТК в реакцию мы имели бы нарушения стехиометрического соотношения диангидрид : тетраамин до 9 : 10. Однако при проведении реакции в аналогичных условиях и таком же соотношении ДАНТК : ТАДФЭ образование геля не наблюдается даже при продолжительности синтеза 25 час, а $\eta_{\text{пр}}$ не превышает 0,36 дЛ/г. Введение ДАНТК в количестве, устанавливающем стехиометрическое соотношение, приводит к образованию геля в течение 3 час. В ИК-спектрах продуктов конденсации, независимо от соотношения диангидридов (рис. 1), наблюдается поглощение в области 1660 см^{-1} , характерное для поглощения вторичных амидов, и полоса поглощения при 1730 см^{-1} , характерная для карбоксильных групп [6]. Отсутствие поглощения в области 1760 и 1780 см^{-1} , характерных соответственно для поглощения имидного и ангидридного циклов [6], также указывает на то, что реакция не сопровождается образованием циклов, а ДАПТК практически полностью вступает в реакцию.

Изучение влияния концентрации LiCl на процесс сополиконденсации (рис. 2, а) показало, что оптимальной является концентрация 0,8 моль/л. Наличие экстремальной зависимости скорости образования сополимера и его молекулярного веса от концентрации LiCl свидетельствует об ограниченной растворимости ПААК, содержащей периленовые звенья.

Изучение влияния концентрации исходных компонентов (рис. 2, б) на скорость образования и молекулярный вес ПААК, содержащей нафталиновые и периленовые звенья, позволяет сделать вывод, что оптимальной является концентрация 8%. (Данные по $\eta_{\text{пр}}$ относятся к 1%-ному раствору ПААК.)

Были синтезированы ПААК при различных соотношениях ДАНТК : ДАПТК. Как видно из рис. 2, в, вязкость полимера резко уменьшается при увеличении количества ДАПТК, причем увеличение содержания

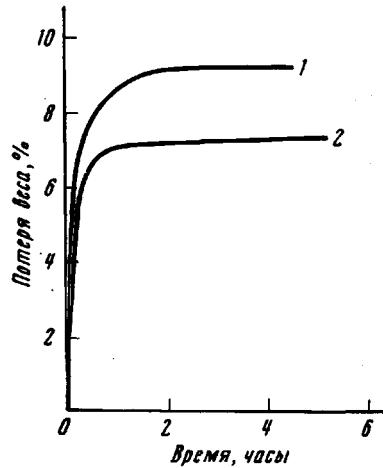


Рис. 3. Выделение воды при циклизации ПААК на основе ТАДФЭ (при соотношении ДАНТК : ДАПТК = 9 : 1) в вакууме при 350° (1) и 320° (2)

ДАПТК выше 50 мол. % в смеси диангидридов не вызывает изменения конечной $\eta_{\text{кр}}$. Увеличение количества ДАПТК в смеси диангидридов выше 30 мол. % приводит к прекращению гелеобразования, что также связано с меньшей химической активностью ДАПТК.

Уменьшение температуры реакции на второй стадии реакции приводит к образованию полимерных продуктов, однако скорость реакции резко падает, по-видимому, из-за малой химической активности олигомерных продуктов конденсации ДАПТК и ТАДФЭ.

Таким образом, оптимальными условиями образования ПААК, содержащих чередующиеся нафталиновые и периленовые звенья, являются температура взаимодействия ДАПТК с избытком ТАДФЭ 140°, температура второй стадии 90°, концентрация исходных компонентов — 8 % и концентрация LiCl — 0,84 моль/л.

Внутримолекулярную циклизацию ПААК с целью получения имидазольной структуры осуществляли термическим нагреванием в вакууме при 320°. Увеличение температуры до 350° приводит к повышению степени циклизации, однако полимер при этом частично теряет растворимость (рис. 3).

Поли-(ароilen-бис-бензимидазолы) на основе диаминобензидина (ДАБ), содержащие чередующиеся периленовые и нафталиновые звенья, получали методом высокотемпературной поликонденсации в ПФК. В этом случае синтез сополимеров также осуществляли через стадию предварительного образования низкомолекулярных продуктов реакции ДАПТК с избытком ДАБ при подъеме температуры от 90 до 200° и последующей выдержкой при 200°. Конденсация олигомерных продуктов с ДАНТК (суммарное количество диангидридов и в этом случае находится в стехиометрическом соотношении с количеством ДАБ) осуществляли при 200°. Увеличение температуры на второй стадии до 220° позволило получить сополимеры с более высокими значениями $[\eta]$, обладающие волокнообразующими свойствами.

Изменение $[\eta]$ сополимеров в зависимости от исходного соотношения диангидридов при различных температурах взаимодействия ДАПТК с избытком ДАБ

(Продолжительность реакции 8 час.)

ДАНТК : ДАПТК	$[\eta]$ ($\delta \text{л}/\text{г}$) при $T, ^\circ\text{C}$		ДАНТК : ДАПТК	$[\eta]$ ($\delta \text{л}/\text{г}$) при $T, ^\circ\text{C}$	
	200	220		200	220
9 : 1	0,92	1,27	7 : 3	0,17	0,28
8 : 2	0,61	0,94	1 : 1	0,064	0,086

Из таблицы видно, что и при проведении реакции в ПФК увеличение содержания ДАПТК приводит к резкому снижению молекулярного веса сополимера; это аналогично картине, наблюдавшейся при получении сополимеров в системе ДМСО — LiCl, и свидетельствует о том, что молекулярные веса сополимеров зависят в основном от количества малоактивного ДАПТК.

Синтезированные полимеры, содержащие чередующиеся периленовые и нафталиновые звенья, обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с полимерами аналогичной структуры на основе ДАНТК или ДАПТК. В частности, синтезированные полимеры разлагаются в областях температур, близких к температуре начала разложения, со скоростью в два раза меньшей, чем полимеры близкого молекулярного веса на основе ДАНТК.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ДАНТК очищали по методике [5]. ТАДФЭ (ч.) сушили в вакууме при 60°, т. пл. 148–149°. ДАБ (ч.) переосаждали из водного раствора конц. HCl и сушили в вакууме при 80°. LiCl (ч.д.а.) сушили при 200° в течение 6–8 час. ДМСО сушили над BaO и перед употреблением перегоняли в вакууме над BaO.

Синтез ПААК. В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, при 140° вносили 0,1176 г ДАПТК, 0,69 г ТАДФЭ, 0,677 г LiCl и 19,1 мл ДМСО и выдерживали при этой температуре 4 часа (до полного растворения ДАПТК). Затем охлаждали до 90° и вносили 0,724 г ДАНТК и выдерживали 1,5 часа (через 1 час 45 мин. образуется гель) *. Полимер высаживали в метанол до гелеобразования, фильтровали и сушили. Выход 1,37 г (89,5% от теоретич.); $\eta_{\text{пр}}=0,53 \text{ дL/g}$.

Синтез поли-(ароилиен-бис-бензимидазола). В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и хлоркальциевой трубкой, вносили 1,08 г ДАБ·4HCl и 48 г ПФК, поднимали температуру до 140° и выдерживали до полного удаления HCl. Раствор охлаждали до 100°, вносили 0,1176 г ДАПТК, в течение 3 час. поднимали температуру до 200° и выдерживали 2 часа. Затем снижали температуру до 100°, вносили 0,724 г ДАНТК и выдерживали 2 часа, после чего в течение 3 час. поднимали температуру до 200° и выдерживали 8 час. Полимер высаживали в H₂O, многократно промывали горячей и холодной водой, фильтровали и сушили. Выход 1,16 г (91,6% от теоретич.); $[\eta]=0,92 \text{ дL/g}$. *

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
2. F. S. Arnold, R. L. Van-Deusen, Macromolecules, 2, 497, 1969.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
4. Г. М. Шамраев, Диссертация, 1969; Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б10, 574, 1968.
5. С. И. Белых, Э. Ф. Зимбовская, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А14, 1215, 1972.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры поглощения сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

* При других соотношениях исходных компонентов синтез проводили аналогичным образом.