

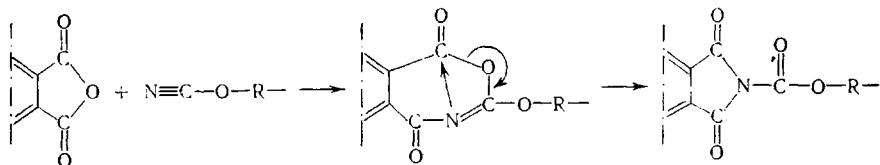
УДК 541.64:547.582

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРИЛЦИАНАТОВ
С АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ**

***B. A. Панкратов, A. A. Майорова, B. B. Коршак,
C. B. Виноградова***

Исследованы некоторые закономерности миграционной сополимеризации арилцианатов с ангидридами ароматических карбоновых кислот, приводящей к образованию нового типа полимеров — полиимидокарбаматов. Синтезирован ряд соединений, моделирующих основную цепь полиимидокарбаматов, изучено влияние строения исходных веществ на физические свойства полученных полимеров.

В работе [1] описано взаимодействие ангидридов кислот с циановыми эфирами, приводящее к образованию имидокарбаматов



Представлялось интересным осуществить эту реакцию для получения высокомолекулярных соединений, элементарным актом синтеза которых являлось бы взаимодействие между ангидридными и цианатными группами [2].

Эту реакцию можно отнести к реакциям миграционной сополимеризации, поскольку при взаимодействии ангидридной и N≡C—O-групп происходит миграция кислорода ангидридной группы к углероду группы N≡C—O.

Данная реакция интересна не только возможностью синтеза линейных гетероцепочных полимеров, но и для получения частично спищих сополимеров

Арилцианаты получали по методике [3] ацилированием соответствующих фенолов хлорцианом в присутствии триэтиламина, и они имели следующие константы: фенилцианат — т. кип. 55°/0,4 тор; 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропан (ЦФП) — т. пл. 80–81°; 2,2-бис-(4-цианато-3-метилфенил)пропан — т. пл. 79–80°; 3,3-бис-(4-цианатофенил)фталид — т. пл. 132–132,5°; 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорен — т. пл. 161–162°. Фталевый ангидрид очищали сублимацией, т. пл. 130,8–131,2°. Диангидрид пиromеллитовой кислоты (ПМДА) очищали возгонкой в вакууме. Дважды возогнанный продукт имел т. пл. 286–287°.

N-(Феноксикарбонил)фталimid. Смесь 1,04 г фенилцианата и 1,17 г фталевого ангидрида нагревали при перемешивании до 180° и добавляли 0,073 г триэтиламина (ТЭА). При этом температура расплава поднималась до 195°. После 15 мин. перемешивания массу охлаждали и промывали этиловым спиртом. Выход — 1,96 г (88,7% от теоретич.); т. пл. продукта, трижды перекристаллизованного из этилового спирта, составляла 147–148° (лит. данные т. пл. 148–150° [1]).

Бис-N,N'- (феноксикарбонил)пиromеллитимид получали нагреванием при 180° смеси 3,12 г фенилцианата и 2,86 г пиromеллитового диангидрида с добавкой 0,073 г ТЭА. После 2 час. выдержки при этой температуре массу промывали на фильтре ацетоном и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход продукта 4,04 г (67,4% от теоретич.); т. пл. дважды перекристаллизованного бис-N,N'-(феноксикарбонил)пиromеллитимида — 288–289°.

Найдено, %: С 63,17; Н 2,59; N 6,34. C₂₂H₁₂O₈N₂. Вычислено, %: С 63,15; Н 2,66; N 6,14.

ИК-спектр: 1825, 1785, 1735, 1320, 1220 см⁻¹.

4,4'-*Бис-(N-фталимидокарбаматофенил)-2,2-пропан* синтезированы сплавлением 2 г ЦФП с 2,26 г фталевого ангидрида при 180° в присутствии катализитических количеств ТЭА. Выход продукта 2,61 г (5,87% от теоретич.); т.пл. 116–119°.

Найдено, %: С 68,98; Н 4,54; N 5,25. C₃₃H₁₆O₈N₂. Вычислено, %: С 68,28; Н 4,54; N 4,88.

ИК-спектр: 2980, 1820, 1785, 1740, 1325 см⁻¹.

Синтез полимеров имидокарбаматов. Смесь соответствующего арилдицианата, диангидрида и ТЭА в мольном соотношении 1:1:0,01 растворяли в нитробензоле (концентрация исходных 0,5 моль/л), термостатировали реакционную смесь в течение 8 час. при 180° в токе инертного газа и после охлаждения высаждали в ацетон. Затем образующийся полимер экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 100°.

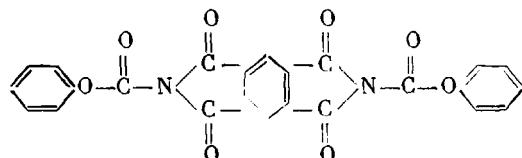
Группы О—С≡N циановых эфиров способны легко вступать в реакцию циклотримеризации с образованием эфиров циануровой кислоты. Эта реакция протекает как при повышенной температуре, так и при более низких температурах в присутствии катализаторов [4]. Поэтому при синтезе полимеров взаимодействием дицианатов с диангидридами кислот могут протекать две конкурирующие реакции: основная реакция образования имидного цикла и побочная реакция циклотримеризации цианатных групп.

В связи с этим необходимо было подобрать условия реакции арилдицианатов с диангидридами кислот таким образом, чтобы исключить побочную реакцию циклотримеризации и осуществить синтез полимеров высокого молекулярного веса. Вначале эта реакция была изучена нами на модельных соединениях, для синтеза которых были использованы какmono-, так и бифункциональные соединения — ангидриды кислот и арилцианаты. Полученные модельные соединения использовали также для идентификации в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для имидокарбаматных групп.

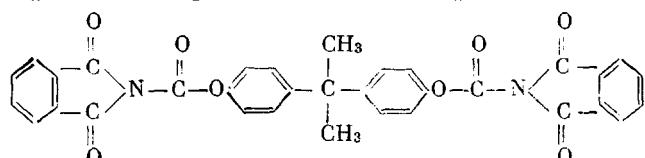
Из фенилцианата и фталевого ангидрида с высоким выходом был получен N-(феноксикарбонил)фталимид (ФКФ). В ИК-спектре ФКФ наблюдаются сильные полосы поглощения в области 1785 и 1735 см⁻¹, связанные с колебаниями карбонильных групп имидного цикла. Наличие в этой области еще одной интенсивной полосы (1825 см⁻¹) может быть вызвано колебаниями третьей карбонильной группы.

Из литературы известно [5], что в случае соединений, содержащих имидный цикл, наблюдается также полоса поглощения в области 1380 см⁻¹, обусловленная колебаниями связи С—N цикла. У ФКФ эта полоса отсутствует, но появляется интенсивная полоса поглощения 1320 см⁻¹, которая, вероятно, также вызвана колебаниями связи С—N цикла. Такое смещение полосы поглощения, по-видимому, связано с наличием трех карбонильных групп у атома азота в случае имидокарбаматов.

Аналогично ФКФ были синтезированы два неописанных в литературе модельных соединения — *бис-N,N'*-(феноксикарбонил)пиromеллитимид



и 4,4'-*бис-(N-фталимидокарбаматофенил)-2,2-пропан*



В ходе синтеза этих модельных соединений в ИК-спектрах продуктов реакции наблюдалось постепенное исчезновение полос поглощения, характерных для валентных колебаний групп $O-C\equiv N$ исходных арилцианатов в области $2300-2200\text{ cm}^{-1}$, полос поглощения групп $C=O$ ангидридов и появление характерных интенсивных полос поглощения трех карбонильных групп в области $1735-1825\text{ cm}^{-1}$.

Во всех случаях синтеза модельных соединений наблюдался характерный экзотермический эффект после прибавления в расплав исходных компонентов ТЭА.

Поскольку образующиеся полиимидокарбаматы обладают довольно высокими температурами размягчения, получить высокомолекулярные полимеры в условиях, полностью аналогичных синтезу модельных соединений, без растворителя не удается. Кроме того, при проведении реакции в массе при высоких температурах (200° и выше) облегчается протекание побочной реакции циклотримеризации групп $O-C\equiv N$ арилдицианатов.

Учитывая это, синтез полиимидокарбаматов проводили в среде органических растворителей.

Для исследования некоторых закономерностей синтеза полиимидокарбаматов в качестве исходных нами были выбраны ЦФП и ПМДА.

Оказалось, что при относительно невысоких температурах (до $\sim 120^\circ$) реакция ЦФП с ПМДА в растворе проходит с очень низкой скоростью. Такие растворители, как ДМФА, ДМАА, ДМСО, хорошо растворяют исходные соединения и образующиеся полиимидокарбаматы, однако, они не могут быть использованы при повышенных температурах, поскольку при этих температурах начинают разлагаться.

Выбор высококипящих термически устойчивых растворителей в данном случае ограничен растворимостью в них исходных соединений и образующегося полимера. Предъявляемым требованиям отвечает нитробензол, который и был использован нами в дальнейших исследованиях.

В качестве критерия молекулярного веса полученных полиимидокарбаматов использовали значение приведенной вязкости полимера в ДМФА при 25° .

Из рис. 1 видно, что увеличение приведенной вязкости полиимидокарбамата наблюдается только за первые 8 час. реакции, после чего она практически не меняется.

Зависимость приведенной вязкости образующегося полимера от концентрации исходных веществ в растворе нитробензола носит экстремальный характер с максимумом при концентрации $0,5\text{ моль/л}$ (рис. 1).

В интервале температур $100-160^\circ$ наблюдается увеличение вязкости полимера от $0,04$ до $0,21\text{ дL/g}$; с увеличением температуры до 180° вязкость полиимидокарбамата резко возрастает и достигает $0,40\text{ дL/g}$. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается образованием полимера с нерастворимой фракцией (рис. 1).

Проведение реакции ЦФП с ПМДА при более высокой температуре (250°), но уже в растворе в дитолилметане приводит к увеличению содержания гель-фракции.

Наличие нерастворимой фракции может быть объяснено протеканием побочной реакции образования циануратных циклов при циклотримеризации групп $O-C\equiv N$ ЦФП. Это предположение подтверждается появлением в ИК-спектрах полимеров, полученных при температурах выше 180° , полос поглощения 1575 и 1380 cm^{-1} , характерных для симм-триазинового цикла [4], причем их относительная интенсивность возрастает с ростом температуры реакции. В ИК-спектрах полиимидокарбаматов, полученных при 180° и ниже, подобные полосы полностью отсутствуют.

Значительное влияние на молекулярный вес образующихся полиимидокарбаматов оказывает содержание в реакционной смеси катализатора — ТЭА. Как видно из рис. 1, с уменьшением содержания катализатора молекулярный вес полимера возрастает, причем, начиная с соотношения

0,37 моля ТЭА на моль ПМДА наблюдается резкое нарастание вязкости полимера.

Однако при концентрации катализатора менее 0,01 моль/моль ПМДА образуются полимеры с нерастворимой фракцией, а в отсутствие катализатора доля гель-фракции в полимере увеличивается.

Наличие в ИК-спектрах частично структурированных полимеров полос поглощения, характерных для симм-триазинового цикла, свидетельствует о том, что при малом содержании катализатора или его отсутствии, так же

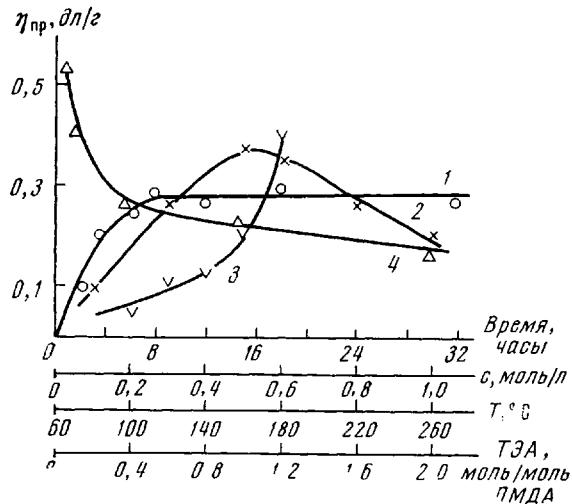


Рис. 1

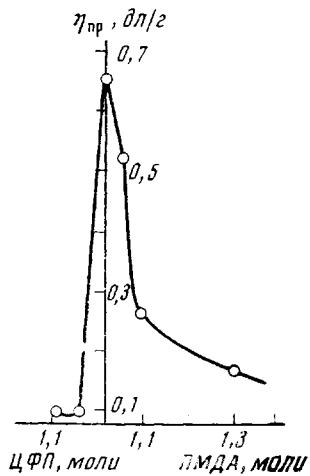


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\eta_{пр}$ полииimidокарбамата, синтезированного в нитробензоле на основе ЦФП и ПМДА в присутствии ТЭА, от продолжительности реакции (1), концентрации с исходных мономеров (2), температуры (3) и количества ТЭА (4):

1—3 — мольное отношение ЦФП : ПМДА : ТЭА = 1,0 : 1,05 : 0,1; 1 — 180°, синх = 1 моль/л;
2 — 180°, 8 час.; 3 — 8 час., синх = 0,5 моль/л; 4 — 180°, 8 час.; синх = 0,5 моль/л,
ЦФП : ПМДА = 1,0 : 1,01

Рис. 2. Зависимость $\eta_{пр}$ полииimidокарбамата на основе ЦФП и ПМДА от соотношения исходных компонентов

как и в случае проведения реакции при повышенных температурах, протекает побочная реакция циклотримеризации групп $O-C\equiv N$, приводящая к образованию спищих структур.

Исследовали также влияние соотношения исходных реагентов на молекулярный вес образующегося полимера ($T\text{ЭА:ПМДА}=0,01:1,0$, 180°, продолжительность 8 час. и концентрация исходных в нитробензоле 0,5 моль/л). Как видно из рис. 2, максимальная вязкость полимера достигается при эквимольном соотношении ЦФП и ПМДА.

При введении в реакционную массу избытка какого-либо из исходных компонентов наблюдается уменьшение приведенной вязкости полииimidокарбамата, более резкое при введении избытка ЦФП. Однако если в случае избытка ПМДА образуются полностью растворимые полимеры, то при мольном избытке ЦФП > 1,1 образуется полимер с нерастворимой фракцией.

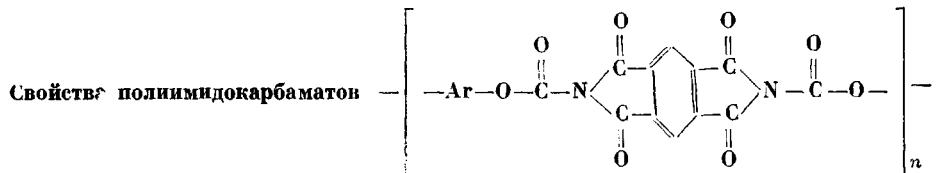
Как и в предыдущих случаях, здесь у спищих структур нами были обнаружены полосы поглощения, характерные для триазинового цикла в полилицианатах [4].

Подобные полосы поглощения (1575 и 1380 см^{-1}) полностью отсутствуют у полимера, полученного при эквимольном соотношении исходных веществ. У этого полимера наблюдаются интенсивные полосы в области 1825 , 1785 , 1735 см^{-1} и др., характерные для имидокарбаматных структур и аналогичные полосам поглощения модельных имидокарбаматов.

С целью исследования влияния строения исходных соединений на свой-

ства полимеров нами был синтезирован также ряд полиимидокарбаматов на основе пиромеллитового диангидрида и дициановых эфиров гидрохинона, гексафтордиана, диметилдиана, фенолфталеина и фенолфлуорена. Синтез проводили в условиях, отработанных для полимера на основе ЦФП и ПМДА, т. е. при 180° в течение 8 час. при эквимольном соотношении исходных и количестве ТЭА 0,01 моль/моль ПМДА.

В таблице приведены некоторые свойства полученных нами полимеров. Следует отметить, что температуры размягчения и начала деструкции не-



Исходные бисцианаты на основе	Температура начала деформации (определенная из термомеханической кривой), $^{\circ}\text{C}$	Температура начала уменьшения в весе, $^{\circ}\text{C}$	$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г, в ДМФА при 25°
Гидрохинона	240	270	0,18
Дифенилолпропана	225	300	0,42
4,4'-Диоксидифенил-2,2-гексафторпропана	220	300	0,25
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропана	200	280	0,21
3,3-Бис-(4-оксифенил)фталида	250	310	0,30
9,9-Бис-(4-оксифенил)флуорена	260	330	0,25

сколько выше в случае полиимидокарбаматов на основе исходных бисцианатов с объемистыми боковыми циклическими группировками карбового типа.

Полиимидокарбаматы различного строения хорошо растворимы в таких растворителях, как нитробензол, ДМФА, ДМАА, ДМСО и др. Полиимидокарбаматы обладают лучшей растворимостью в органических растворителях, чем полиимиды подобного строения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Grigat, Angew. Chemie, 82, 81, 1970.
2. B. B. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. А. Майорова. Авт. свид. 410056, 1971; Бюлл. изобретений, 1974, № 1, 88.
3. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
4. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, Plaste und Kautschuk, 20, 481, 1973.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды -- новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 40.