

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ-(*o*-ЦИАН)ПИРОМЕЛЛИТИДОВ

**В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов,
А. Н. Праведников**

Известно, что ароматические полипиromеллитиды, содержащие в *ортоположении* различные функциональные группы — NH₂, OH, C₆H₅NH, способны к дальнейшим превращениям с образованием полииминдазопирролонов, полибензоксазолов и N-замещенных полибензимидазолов соответственно [1—3]. Поэтому представляло интерес получение полиимидов, содержащих в *ортоположении* нитрильные группы, и исследование возможности изомеризации их в полиизоиндолхиназолидоны (ПИИХД).

Исходные соединения. 4,4'-Диамино-3,3'-дициандифениллоксид, т. пл. 186—187° (из бензола); 3,3'-диамино-4,4'-дициандифениллоксид, т. пл. 174—175° (этанол : вода = 16 : 1); 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорид (ДТФХ), т. пл. 137° (бензол : гептан = 1 : 1) [4]; пиromеллитовый диангидрид (ПДА), т. пл. 238° (из уксусного ангидрида с последующей сублимацией); *o*-антранилонитрил, т. пл. 49,5° (из гексана).

Поликонденсацию ДТФХ или ПДА с *бис-(*o*-циано)диаминами* проводили по обычной методике при 0—30°. Например, к раствору 0,198 г 4,4'-диамино-3,3'-дициандифениллоксида в 3 мл тетраметиленсульфона (TMC) с добавкой 0,07 г LiCl для лучшей растворимости полиэфирамида прибавляли 0,254 г ДТФХ при комнатной температуре, перемешивали 0,5 часа, затем смесь нагревали до 70° и вакуумировали при перемешивании. После выпадения полимера в осадок добавляли 2 мл N-метилпирролидона (N-МП), раствор перемешивали еще 2 часа, полиэфирамид (ПЭА) осаждали водой, отфильтровывали, промывали метанолом, сушили в вакууме.

2,5-Дикарбометокситерефтало-*бис-(*o*-циананилид)* (I) получали следующим образом. К раствору 1,216 г антранилонитрила в N,N'-диметилацетамиде (ДМАА) прибавляли 1,680 г ДТФХ, перемешивали при 20° 1 час, продукт осаждали водой, промывали метанолом и сушили в вакууме. Полученное соединение I имеет т. пл. 353°.

Найдено, %: C 64,69; H 3,48; N 11,89. C₂₆H₁₈N₄O₆. Вычислено, %: C 64,50; H 3,74; N 11,60.

После нагревания I при 250° в вакууме 10⁻³ tor в течение 1 часа получили *бис-(*o*-цианенил)пиromеллитид* (II) с т. пл. 370°.

Найдено, %: C 68,63; H 2,96; N 13,03. C₂₄H₁₆N₄O₄. Вычислено, %: C 68,89; H 2,39; N 13,00.

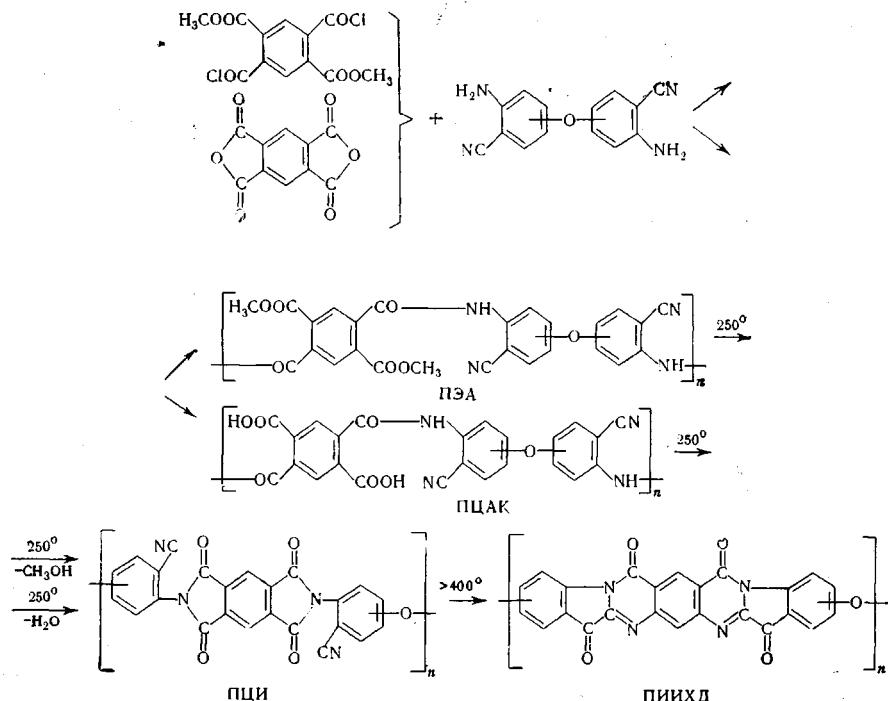
Дополнительное нагревание II в запаянной вакуумированной ампуле в течение 1 часа при 300, 380 и 400° последовательно не изменяет его ИК-спектра; т. пл. вещества остается 370—371°.

Полицианизимид (ПЦИИ) получали из полицианамидокислоты (ПЦАК), как описано в работе [5]. 4 мл 11,5%-ного раствора ПЦАК в N-МП смешивали с 4 мл бензола и прибавляли к раствору 4 мл ангидрида трифторуксусной кислоты в 20 мл бензола; раствор перемешивали, выпавший осадок отфильтровывали, сушили в вакууме. Из 0,5%-ного раствора ПЦИИ в ДМАА были отлиты пленки на подложку из КВг, высушены в вакууме и подвергнуты термической циклизации.

Таблица 1
Синтез полиианэфиримидов и полиианамидокислот

Диамин	Кислот-ная компонента	Растворитель	η_{D}	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
3,3'-Диамино-4,4'-дициандифениллоксид	ДТФХ	TMC + LiCl	0,24 0,30	62,97 3,30	3,30	10,72	62,90	3,23	11,30
4,4'-Диамино-3,3'-дициандифениллоксид	ДТФХ	TMC + LiCl + N-МП	0,80	62,98	3,09	10,42	62,90	3,23	11,30
"	ПДА	TMC + N-МП	0,79						
"		N-МП	0,51						
"		N-МП	0,62	61,68	3,49	11,9	61,60	2,57	11,9
"		Диметилсульфоксид	0,14						

В табл. 1 приведены условия синтеза и логарифмические вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в N-МП. Строение всех полученных ПЭА и ПЦАК подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа, а также сравнением этих данных для полимеров с данными для соответствующих модельных соединений (рисунок, спектр 1). ИК-спектры ПЭА содержат полосы поглощения



1680, 1520 cm^{-1} (амиды I и II), 2230 cm^{-1} (нитрильная группа). В ИК-спектре ПЦАК присутствует также полоса поглощения 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы). Из растворов ПЭА или ПЦАК получены прочные эластичные пленки. При нагревании пленок ПЭА или ПЦАК при 250° в вакууме (10^{-3} torr) в течение 1 часа в их ИК-спектре появляются полосы, характерные для имидов: 1780, 1720, 1380, 730 cm^{-1} (рисунок, спектр 2).

Полученные пленки ПЦИ обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами. Предел прочности пленки ПЦИ при растяжении составляет 1400–1500 kG/cm^2 , относительное удлинение 9%, $\text{tg } \delta = 0,0063$ при 23° и 0,129 при 337°.

Таблица 2
Газовыделение при термической деструкции полимеров и соединения II

Состав газа, мол. %	ПЦИ			Соединение II		Н-пленка 500° [6]
	400°	450°	500°	400°	500°	
H_2	1,0	—	1,70	—	1,0	1,60
CO_2	35,0	68,8	47,10	22,1	56,7	48,65
CO	5,8	23,4	48,40	11,1	40,6	49,43
HCN	0,2	1,5	1,35	1,2	0,8	0,32
CH_4	—	0,5	1,26	—	0,6	—
C_6H_6	—	—	0,14	—	0,16	—
CH_3OH	57,5	5,2	—	63,8	—	—
ДМАА	0,6	0,6	0,07	1,9	0,07	—
Общее количество газа, м.моль/г	1,02	1,21	8,13	0,35	4,86	0,80

По данным ТГА на воздухе 10%-ная потеря в весе пленки ПЦИ наблюдалась при 450°. Высокая термостойкость ПЦИ подтверждается также данными газовыделения при деструкции этих полимеров.

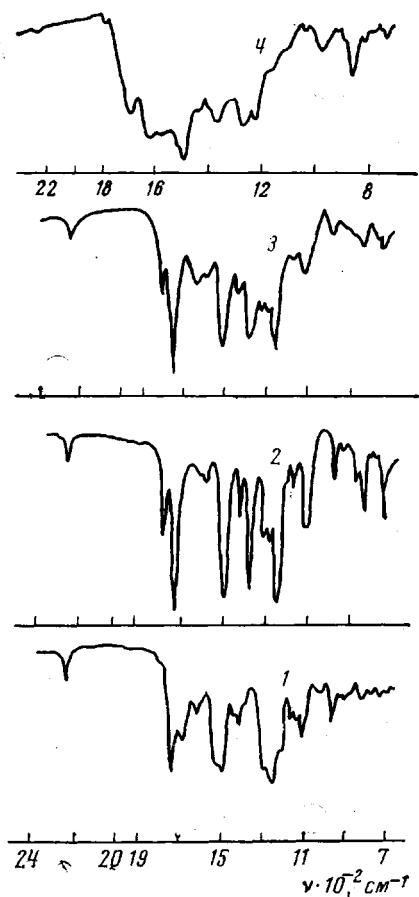
В табл. 2 приведены результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов деструкции полицианимида и модельного соединения II в условиях изотермического нагревания образцов при 400, 450, 500°. Из табл. 2 видно, что общее количество газа, выделяющееся при разложении, резко возрастает с 1,02 моль/г при 400° до 8,13 моль/г при 500°. Увеличивается также количество выделяющегося CO: отношение CO/CO₂ составляет при 400°—0,16, при 450°—0,34, а при 500°—1,02. Это свидетельствует о том, что термическое разложение ПЦИ начинается при 500°, а при более низких температурах, возможно, протекает процесс распада незациклизованных звеньев (~ 12%) с выделением CO₂ и CH₃OH. Выделение незначительных количеств HCN указывает на термическую устойчивость группы CN. Таким образом, по термическим и механическим свойствам ПЦИ близки к соответствующим полипиромеллитимидам.

На примере модельного соединения II и соответствующих ПЦИ была изучена возможность термической изомеризации их в изоиндолхиназолиндионы. Для этого пленку ПЦИ или модельное соединение II нагревали при 300, 350, 400, 450° в вакууме $\sim 10^{-3}$ torr в течение 1 часа. ИК-спектры полимеров и модельного соединения после такой термообработки были идентичны ИК-спектрам исходных соединений (рисунок, спектр 3).

Для выяснения возможности изомерационной циклизации, наряду с полииимидаами, нами были использованы соответствующие ПЦИИ. ИК-спектры ПЦИИ содержали полосу поглощения 1820 cm^{-1} , относящуюся к колебаниям изоимидного цикла. Однако нагревание ПЦИИ в вакууме при температурах 250—450° также приводит к образованию только полицианимида.

Таким образом, на основании приведенных данных можно заключить, что термообработка в вакууме ПЦИ и ПЦИИ в условиях, исключающих гидролиз нитрильных групп, не приводит к образованию ПИИХД.

В работе [7] указано на возможность превращения ПЦИ в ПИИХД в присутствии щелочных катализаторов: гидроокиси калия, метилата натрия и др. или комбинации их с перекисью водорода. Однако образование изоиндолхиназолиндионовой структуры в этом случае проходит, по-видимому, через стадию гидролиза группы CN и образования полииамидоамида, а не по изомеризационному механизму, как утверждают авторы.



ИК-спектры пленок полимеров на основе ДТФХ и 4,4'-диамино-3,3'-дициандифенилоксида:

1 — ПЭА; 2 — ПЦИ, полученный циклизацией ПЭА в вакууме при 250° за 1 час; 3 — ПЦИ после термообработки в вакууме при 400° за 1 час; 4 — ПЦИ после термообработки в запаянной вакуумированной ампуле при 450° за 1 час в присутствии 5% метансульфоновой кислоты

По аналогии с работой [7] пами была предпринята попытка получения ПИИХД из ПЦИ в присутствии различных катализаторов: хлористого цинка, полифосфорной, ортофосфорной, метансульфоновой кислот в количествах 1,5—5,0% от веса полимера. Катализатор вводили на стадии ПЭА, отливали пленки и прогревали их в вакууме как при непрерывной откачке, так и в запаянных ампулах.

Циклизация ПЦИ в ПИИХД проходила только при прогревании пленок до 450° в запаянных ампулах в присутствии катализаторов, на что указывало исчезновение в ИК-спектре полосы 2230 см^{-1} , относящейся к нитрильной группе (рисунок, спектр 4).

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

Поступила в редакцию
23 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
2. И. Е. Карадаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 873, 1967.
3. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 2800, 1971.
4. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
5. Пат. США 3271366, 1966.
6. Р. М. Кромайте, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Л. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А14, 2148, 1972.
7. Пат. ФРГ 2153602, 1972.

УДК 541(64 + 15)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПОСТ-РАДИАЦИОННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

М. Б. Левицкий, В. М. Беренфельд, Р. В. Джагацпанян

Механизм химических превращений радикалов, инициированных тем или иным способом в полимере, необычайно сложен [1—3]. Для изучения этого механизма мы использовали пост-радиационное хлорирование, которое сопровождается уменьшением концентрации радикалов и по сравнению, например, с окислением имеет ряд преимуществ, в частности значительно большую длину цепи [4, 5]. При изучении химических реакций радикалов, стабилизированных в полимере, с молекулами из газовой фазы можно предположить, что реакция развивается с поверхности, т. е. в начальный момент в реакции участвуют радикалы, стабилизированные в поверхностном слое, и только после этого в реакцию могут вступать радикалы, находящиеся в более глубоких слоях. Скорость гибели радикалов можно представить как сумму скоростей гибели радикалов на поверхности и в глубине.

На основании сделанного предположения можно считать, что в начальный момент основной вклад в скорость гибели дает гибель радикалов на поверхности. В связи с этим влияние характера и величины поверхности на гибель радикалов при пост-радиационном хлорировании можно исследовать, изучая начальную скорость гибели. С этой целью в настоящей работе была определена зависимость начальной скорости гибели радикалов от величины поверхности для образцов с различной удельной поверхностью.