

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИГИДАНТОИНОВ

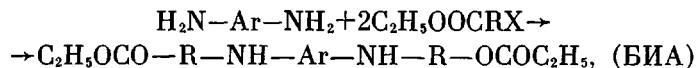
М. М. Котон, Т. М. Киселева, К. К. Калников,
А. Н. Красовский, Н. П. Кузнецов, С. Н. Николаева,
Г. Н. Федорова

Получен ряд полигидантоинов при взаимодействии бис-(иминоацетатов) с дизоцианами. Показано, что они могут образовывать из растворов прочные пленки, а из порошков — прессованные материалы, обладающие высокой термической стабильностью. Установлено, что при повышенной температуре пленки ароматических полигидантоинов могут быть окислены в поли-(парабановые кислоты) с сохранением прочностных свойств и достаточно высокой термической стабильностью.

За последние годы появились сведения о применении некоторых полигидантоинов в качестве термостойких электроизоляционных материалов [1–3].

Вместе с тем работы по синтезу и изучению нового класса пятичленных азотсодержащих полигетероариленов — полигидантоинов недостаточно [4–6]. Несомненный интерес представляют производные полигидантоинов, так называемые поли-(парабановые кислоты), о которых имеются лишь ограниченные сведения [7, 8].

Наиболее удобным способом получения полигидантоинов является взаимодействие бис-(иминоацетатов) (БИА) с дизоцианатами [6]. Поэтому с целью изучения влияния химического строения полигидантоинов на их свойства был синтезирован ряд БИА, исходя из этиловых эфиров хлоруксусной или α -бромизомасляной кислот и ароматических диаминов [9]



где $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4; -\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-; -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-; -\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-;$
 $X=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}=-\text{CH}_2-; -\text{C}(\text{CH}_3)_2.$

Свойства синтезированных БИА представлены в табл. 1. В качестве дизоцианатов были использованы гексаметилен- и 4,4'-дифенилметандизоцианаты. Образование полигидантоинов происходит в блоке или в растворе при взаимодействии БИА с дизоцианатами в две стадии:

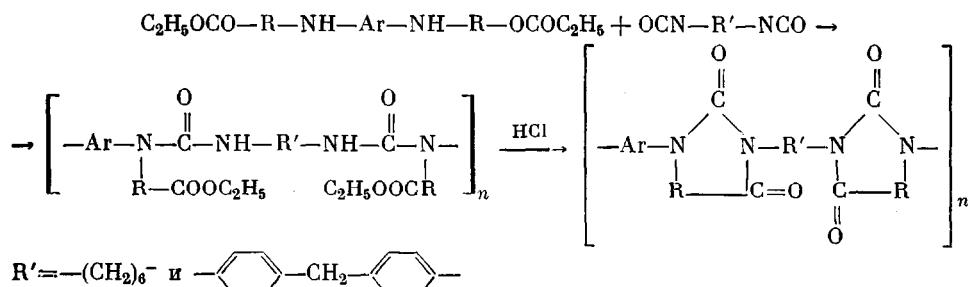


Таблица 1

Свойства бис-(иминоацетатов)
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{R}-\text{NH}-\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}-\text{COOC}_2\text{H}_5$

Соединение, №	R	Ar	Выход, %	Т. пл. (т. кип.), °C	Данные элементного анализа					
					найдено			вычислено		
					C	H	N	C	H	N
1	—CH ₂ —	<i>m</i> -C ₆ H ₄	40,3	71—72	59,86 60,00	7,07 7,21	9,74 9,54	60,4	7,14	10,00
2	»	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	30,0	91—93	64,47 64,55	6,41 6,37	7,76 7,62	64,51	6,45	7,52
3	»	<i>n</i> -C ₆ H ₄ O- <i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	38,5	137—139	67,07 66,86	6,34 6,25	5,93 5,96	67,24	6,03	6,03
4	»	<i>n</i> -C ₆ H ₄ O- <i>m</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	60,3	109—112	67,65 67,97	6,41 6,59	6,03 6,16	67,24	6,03	6,03
5	»	<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ - <i>n</i>	66,6	62—63	69,50 69,72	7,08 7,23	7,59 7,37	70,0	7,03	7,56
6	—C(CH ₃) ₂	<i>m</i> -C ₆ H ₄	35,0	(210—212) <i>7</i> <i>mop</i>	64,30 64,28	8,43 8,40	8,97 8,88	64,28	8,40	8,33
7	»	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	40,9	82—84	67,46 67,20	7,40 7,59	6,54 6,56	67,28	7,47	6,54

Таблица 2

Значения приведенной вязкости полигидантоинов

Обозначение полимера	Ar	R	R'	$\eta_{\text{пр.}}$ дл/г (0,5%-ный раствор в H_2SO_4 при 30°)
I	<i>m</i> -C ₆ H ₄	—CH ₂ —	<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ - <i>n</i>	0,99
II	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	»	»	0,98
III	<i>n</i> -C ₆ H ₄ O- <i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	»	»	0,65
IV	<i>n</i> -C ₆ H ₄ O- <i>m</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	»	»	0,62
V	<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ - <i>n</i>	»	»	0,3
VI	<i>m</i> -C ₆ H ₄	»	(—CH ₂) ₆	1,95
VII	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	»	»	1,76
VIII	<i>m</i> -C ₆ H ₄	—C(CH ₃) ₂	<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ - <i>n</i>	0,46
IX	<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	»	»	0,32

Наиболее высокомолекулярные полигидантоины получены при проведении реакции в растворе в *m*-крезоле при 50° с применением химической циклизации промежуточного полиуреидоэфира.

Свойства полученных полигидантоинов представлены в табл. 2 и 3, из которых видно, что в отличие от данных работы [6] в зависимости от природы Ar, R и R' полигидантоины образуют из растворов как хрупкие (полимеры V, VIII, IX), так и эластичные, прочные пленки с высокими значениями прочности при растяжении 840—1150 кГ/см², удлинением при разрыве 38—113% (за исключением полимера III). Кроме того, порошки полигидантоинов благодаря сравнительно невысоким температурам размягчения легко прессуются в прочные изделия (полимеры VI, VII). Получены также смешанные полигидантоины на основе дифенилметандизоцианата со смесью БИА (соединения 2 и 7 табл. 1) в соотношении

10 : 90 и 20 : 80. Они также образуют прочные пленки из 12%-ного раствора в *m*-крезоле. Эти пленки имеют значения разрывного удлинения 1040—1090 кГ/см², удлинение при разрыве 10—15%, модуль упругости 22 600—23 000 кГ/см², температуру разложения 177—202°. Исследование термической стабильности полигидантоинов проводили термогравиметрическим методом при скорости подъема температуры 5 град/мин. Как видно из данных табл. 4, изученные полигидантоины представляют собой тер-

Таблица 3

Физико-механические свойства пленок на основе полигидантоинов

Полимер	$\sigma_p^{20^\circ}$, кГ/см ²	$\epsilon_p^{20^\circ}$, %	$E \cdot 10^{-3}$, кГ/см ²	Т. размягч., °C
I	840	38	24,7	157
II	1100	413	28	128
III	1150	8,0	22,5	200
IV	870	53,0	24,9	123
VI	650 *	—	—	—
VII	700 *	—	—	—

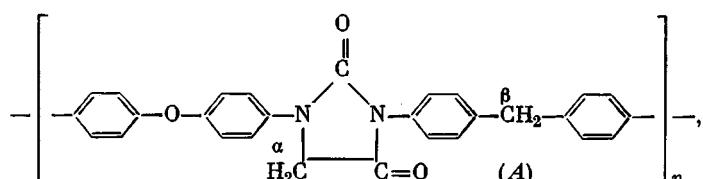
* Определение проводили на прессованных дисках.

Таблица 4

Результаты ТГА полигидантоинов

Полимер	Temperatura (°C) потери веса на воздухе		Полимер	Temperatura (°C) потери веса на воздухе	
	5%-ной	10%-ной		5%-ной	10%-ной
I	380	410	VI	320	340
II	350	360	VII	300	320
III	330	340	VIII	360	380
IV	330	340	IX	380	420
V	290	310			

мостойкие полимеры, где наибольшую термическую стабильность имеют ароматические полигидантоины с Ar=*m*-C₆H₄ и R'=*n*-C₆H₄CH₂C₆H₄-*n*. В связи с тем, что поли-(парабановые кислоты) очень близки по строению к полигидантоинам и отличаются только тем, что >CH₂-группа в пятичленном цикле заменена на C=O-группу, представлялось интересным осуществить превращение полигидантоинов в поли-(парабановые кислоты). Для этой цели был выбран полигидантоин строения



ИК-спектр которого полностью отвечает указанной структуре (рис. 1). Следует также указать, что дублет 1715 и 1773 см⁻¹ обусловлен колебаниями группировок

$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$

и группировок $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ пятичленного гидантоинового кольца. α -Мети-

леновая группа $-\text{CH}_2-$ поглощает при частоте 1440 см^{-1} (ножничные колебания) [10] и 2970 см^{-1} (валентные колебания). Частоты колебаний β -метиленовой группы CH_2 имеют обычные значения — 2865 и 2930 см^{-1} . Звеньям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ отвечают полосы 1244 и 1380 см^{-1} соответственно [11]. Нагревание пленки полигидантоина *A* при $275-300^\circ$ в тече-

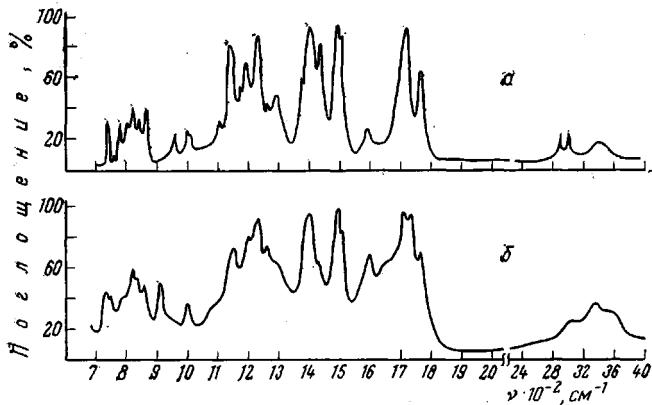


Рис. 1. ИК-спектры исходной (а) и прогретой при 300° в среде О₂ (б) пленок полигидантоина (10 мкм)

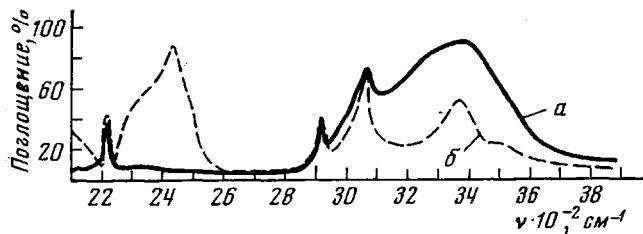
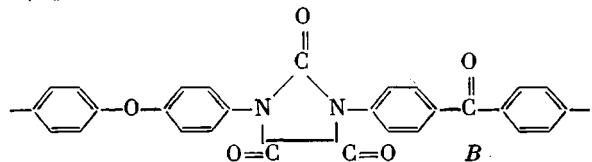


Рис. 2. ИК-спектры окисленных образцов полигидантоина:
 а — пленка исходная; б — пленка дейтерированная парами D_2O ;
 толщина пленок — 60 мкм

чение 3 час. в токе кислорода приводит к структуре, которая на основании ИК-спектров (рис. 1, б) может быть идентифицирована, как поли-(пара-бензовая кислота) [7]

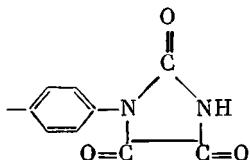


Уменьшение интенсивности полосы 1440 cm^{-1} и появление дополнительного поглощения 1740 cm^{-1} указывает на окисление $\alpha\text{-CH}_2$ -групп с образованием C=O -групп, причем степень превращения составляет $>80\%$.

Мостиковые группы β - CH_2 также превращаются в C=O , о чем свидетельствует ослабление полосы 2930 cm^{-1} и появление новых полос 933 и 1670 cm^{-1} , характерных для диарилкетона [12].

Следует отметить, что наряду с окислением CH_2 -групп протекают побочные реакции, приводящие к некоторой деструкции полимера. Так, в ИК-спектрах достаточно толстых пленок А (50–100 мкм) наблюдается полоса 2260 см^{-1} (рис. 2), обусловленная колебаниями изоцианатной группировки $\text{R}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Кроме того, после удаления из пленки поли-

гидантоина (*A*) адсорбированной воды (полоса 3400 см^{-1}) в ИК-спектрах прогретого полимера удалось обнаружить полосу 3375 см^{-1} , которую следует отнести к колебаниям NH на основании изотопного сдвига при дейтерировании образца (рис. 2, *a*). Указанная полоса характеризует структуру



Этот вывод подтвержден в результате изучения колебательных спектров модельных соединений: фталимида, бензамида, нейлона-6,6. Полученная пленка поли-(парабановой кислоты) *B* имеет прочность при растяжении 950 кГ/см^2 , удлинение при разрыве 7,7 %, модуль упругости 25000 кГ/см^2 .

По сравнению с исходной пленкой полигидантоина *A* наблюдается повышение температуры размягчения до 248° (вместо 128°). Пленка поли-(парабановой кислоты) *B* обладает довольно высокой термостойкостью и имеет 5%-ную потерю веса при 300° и 10%-ную потерю — при 360° (в атмосфере воздуха).

Bis-(иминоацетаты) различного строения получали взаимодействием этилового эфираmonoхлоруксусной кислоты или этилового эфира α -бромизомасляной кислоты с ароматическими диаминами. Для связывания выделяющегося HCl и HBr применяли углекислый кальций или уксуснокислый калий [9]. Свойства *bis*-(иминоацетатов) приведены в табл. 1.

Синтез полигидантоинов. К смеси 0,01 моля *bis*-(иминоацетата) и 0,01 моля дифенилметандиизоцианата добавляли 5 мл свежеперегнанного *m*-крезола и нагревали в токе инертного газа в течение 4 час. при перемешивании. По мере прохождения реакции раствор становился вязким. Вторую стадию реакции циклизации полиуреидоэфира осуществляли химическим способом. Для этого к вязкому раствору добавляли 5 мл *m*-крезола и 0,5 мл конц. HCl и продолжали нагревать при 50° в течение 3 час. Полученный бесцветный, прозрачный раствор полигидантоина выпливали в 400 мл ацетона, полимер отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали в вакууме до постоянного веса при 120° . Выходы полигидантоинов количественные.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Behr, Kunststoffe, 62, 670, 1972.
2. E. Reese, Kunststoffe, 62, 733, 1972.
3. R. Merten, Angew. Chemie, 83, 339, 1971.
4. J. Imai, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2289, 1971.
5. R. Salle, B. Sillwan, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2903, 1966.
6. В. В. Трэззов, В. Г. Щеглова, Высокомолек. соед., Б13, 832, 1971.
7. J. P. Luougo, H. Schonherr, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1363, 1975.
8. M. Russo, Mater. plast. et elast. 39, 218, 1973.
9. В. В. Трэззов, В. Г. Шелгаева, Ж. прикл. химии, 46, 1158, 1973.
10. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 401.
11. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 79.
12. G. M. Barrow, J. Phys. Chem., 21, 2008, 1953.