

УДК 541.64:542.954

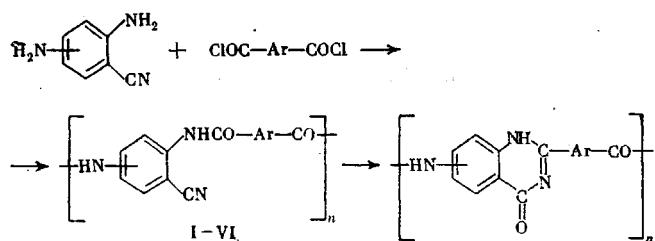
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИДАМИДОВ

*Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.,
Шалыгин Г. Ф.*

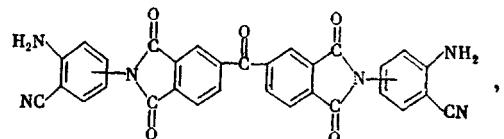
Поликонденсацией 2,4- или 2,5-диаминобензонитрила с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот получены полицианамиды и исследованы их термические, механические и диэлектрические свойства. Реакцией 2,4- или 2,5-диаминобензонитрила с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты синтезированы N,N'-бис-(аминоцианофенил)-диимида, поликонденсацией которых с дихлорангидридами получены полицианамиды, содержащие имидные циклы. Изучена изомеризационная циклизация полиидамидов в полиидохиназолоны и полиидохиназолоны.

Ароматические полиидамиды, содержащие нитрильные группы в *ортого*-положении к амидной группе, обладают рядом интересных свойств, одним из которых является способность к циклизации по изомеризационному механизму с образованием термостойких полигетероариленов. Полицианамиды (ПЦА) на основе дихлорангидридов дикиантикарбоновых кислот, термически изомеризующиеся в полииминоимиды, изучены достаточно подробно [1, 2], тогда как данные по синтезу и изомеризационной циклизации ПЦА, содержащих нитрильную группу в аминной компоненте, практически отсутствуют. Имеется лишь одна публикация [3], в которой описаны ПЦА такого типа и предполагается циклизация их в полимеры хиназолоновой структуры.

В настоящей работе описаны синтез и свойства ПЦА из 2,4- или 2,5-диаминобензонитрила (ДАБН) и различных дихлорангидридов дикарбоновых кислот (табл. 1) и изучена изомеризационная циклизация их в полиидохиназолоны



Кроме того, взаимодействием диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты (БДА) с 2,4-ДАБН или 2,5-ДАБН синтезированы соответствующие N,N'-бис-(аминоцианофенил)-диимида



поликонденсацией которых с дихлорангидридами получены ПЦА VII и VIII.

Исходные соединения. Для синтеза 2,5-ДАБН изатин нитровали, 5-нитроизатин переводили в 5-нитроизатин- β -оксим, обработкой последнего толуолсульфохлоридом получали 2-амино-5-нитробензонитрил, который восстанавливали. После перекристаллизации из смеси бензол — петролейный эфир (3 : 1) получали бледно-желтые иглы с т. пл. 89,5–90° (лит. данные [3] 89°). 2,4-ДАБН синтезировали по [4]; бесцветные иглы — из бензола, т. пл. 104,5–105° (лит. данные [4] 105°). Дихлорангидриды терефталевой, изофталевой и 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислот очищали обычными методами, БДА перекристаллизовывали из уксусного ангидрида и сублимировали в вакууме; т. пл. 227–228°. N-Метилпирролидон (N-МП) сушили гидридом кальция и дважды перегоняли при остаточном давлении 10 тор. Ж-Крезол сушили над безводным хлористым кальцием и дважды перегоняли при остаточном давлении 10 тор над молекулярными ситами 5 Å.

Таблица 1
Некоторые свойства ПЦА

Обозначение полимера	Диамин *	Дихлорангидрид кислоты	η_{1g}^{**}	$T_c, ^\circ\text{C}$	Температура начала разложения, °C
I	2,5-ДАБН	Терефталевой	3,8 ***	—	500
II		Изофталевой	0,71	220	370
III		Дифенилоксидикарбоновой	0,80	245	415
IV	2,4-ДАБН	Терефталевой	0,62	327	385
V		Изофталевой	0,39	170	390
VI		Дифенилоксидикарбоновой	0,32	230	415
VIIa	ДИ-2,5-ДАБН	Терефталевой	0,20 ***	—	380
VIIb		Изофталевой	0,35	—	370
VIIb		Дифенилоксидикарбоновой	0,42	—	440
VIIIa	ДИ-2,4-ДАБН	Терефталевой	0,12	—	—
VIIIb		Изофталевой	0,10	—	—
VIIIb		Дифенилоксидикарбоновой	0,14	—	—

* ДИ-2,5-ДАБН — димид N,N'-бис-(4-амино-3-цианофенил)-бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты; ДИ-2,4-ДАБН — димид N,N'-бис-(3-амино-4-цианофенил)-бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты.

** Измерена в N-МП (0,5%-ный раствор) при 25°.

*** Измерена в конц. H₂SO₄ (0,5%-ный раствор) при 25°.

Синтез димида N,N'-бис-(4-амино-3-цианофенил)-бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (ДИ-2,5-ДАБН) проводили следующим образом. К перемешиваемому раствору 0,2660 г (2 ммоля) 2,5-ДАБН в 6 мл ж-крезола при комнатной температуре добавляли 0,3252 г (1,01 ммоля) БДА. Бледно-желтый раствор перемешивали в течение 30 мин. при комнатной температуре и в течение 20 мин. при 170–180°. После охлаждения раствор выливали в избыток спирта, осадок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме. После перекристаллизации из нитробензола получили 0,464 г (83%) ДИ-2,5-ДАБН с т. пл. 370–375° (лит. данные [3] 382°). Молекулярная масса ДИ-2,5-ДАБН по данным масс-спектрометрического анализа (Varian-MAT-731) составляла 552, что соответствует теоретическому значению.

Синтез ДИ-2,4-ДАБН проводили в аналогичных условиях; т. пл. 312–315°.

ПЦА I–VIII получали низкотемпературной поликонденсацией в среде N-МП. Например, к перемешиваемому охлажденному до 0° раствору 0,2660 г (2 ммоля) 2,5-ДАБН в 5 мл N-МП добавляли 0,4140 г изофталилхлорида. Раствор перемешивали в течение 20 мин., затем температуру повышали до комнатной и перемешивание продолжали еще в течение 1 часа. Часть раствора выливали в воду, из другой части на стекле отливали прозрачные бесцветные пленки. Выход полимера 97%, $\eta_{1g}=0,71$, (0,5%-ный раствор в N-МП при 25°). Состав и некоторые свойства других полученных ПЦА приведены в табл. 1.

Термогравиметрические измерения ПЦА проводили на термовесах УВДП-1 в вакууме (10^{-2} тор) при скорости нагревания 5 град/мин. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10. Механические свойства пленок исследовали на динамометре «Инстрон» при скорости деформации растяжения 3,3%/мин. Термомеханические измерения проводили на автоматизированных весах Каргина с чувствительностью по деформации 5 мкм при нагрузке 40–100 кГ/см². Рентгенограммы пленок ПЦА регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-1,5.

В табл. 1 приведены строение и некоторые свойства полученных ПЦА.

ИК-спектры ПЦА (рис. 1) подтверждают амидную структуру полимеров, а присутствие на спектрах полосы при 2230 см^{-1} указывает на наличие CN-группы. ПЦА на основе 2,5-ДАБН и 2,4-ДАБН представляют собой пленкообразующие полимеры, растворимые в ДМАА (кроме полимеров I и III), N-МП (кроме полимера I) и в конц. H_2SO_4 . Значения η_{tg} ПЦА на основе 2,4-ДАБН ниже значений η_{tg} ПЦА на основе 2,5-ДАБН, что, возможно, обусловлено большей гибкостью цепей полимеров, содержащих *m*-фениленовые звенья. Все ПЦА на основе 2,5- и 2,4-ДАБН по данным рентгеноструктурного анализа аморфны.

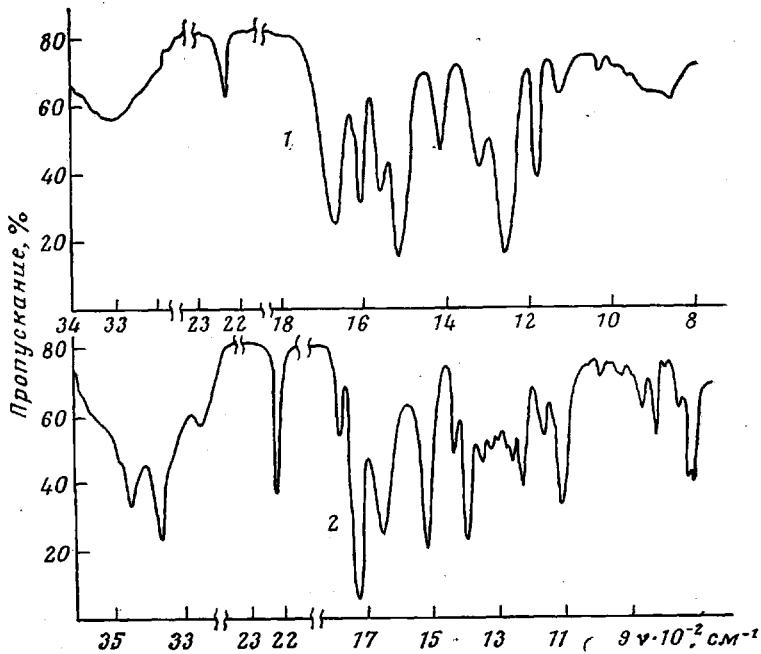


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — ПЦА III (пленка толщиной 5 $\mu\text{м}$; в области 2200—2300 см^{-1} — пленка толщиной 15 $\mu\text{м}$), 2 — ДИ-2,5-ДАБН (таблетка из КВг)

ПЦА, содержащие имидные циклы (VII и VIII), получали поликонденсацией ДИ-2,5-ДАБН или ДИ-2,4-ДАБН с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот.

Так как основность аминогруппы в положении 2 в обоих ДАБН должна быть значительно ниже основности аминогруппы в положении 5 или 4, то можно было ожидать, что при взаимодействии с БДА будут ацилироваться именно эти аминогруппы. Для подтверждения данного предположения было проведено сравнительное изучение ИК-спектров полученных дииимида с ИК-спектрами других нитрилсодержащих соединений. Было обнаружено, что в ИК-спектрах соединений, у которых нитрильная группа находится в *ortho*-положении к аминогруппе [антранилонитрил, ДИ-2,5-ДАБН (рис. 1), ДИ-2,4-ДАБН], полоса CN-группы лежит при 2215 см^{-1} , тогда как ацилирование аминогруппы бензоилхлоридом (бензоилантранилонитрил) или фталевым ангидридом [N -(*o*-цианофенил)-фталимида] смещает полосу CN-группы до 2230 см^{-1} . Такое же смещение полосы CN-группы наблюдается при ацетилировании ДИ-2,5-ДАБН. Другим подтверждением приведенной структуры ДИ-2,5-ДАБН и ДИ-2,4-ДАБН является почти полное исчезновение нитрильной группы при термической изомеризационной циклизации ПЦА на их основе. Известно [5], что в CN-содержащих полиимидах нитрильная группа не вступает

в реакцию с имидным циклом вплоть до 450° . Таким образом, взаимодействие БДА с 2,5-ДАБН или 2,4-ДАБН приводит к образованию димида, содержащих концевые *o*-аминонитрильные группы. На рис. 1 приведен также ИК-спектр ДИ-2,5-ДАБН. Полосы поглощения при 1390 , 1730 и 1780 cm^{-1} подтверждают присутствие имидного цикла, а полоса при 2215 cm^{-1} относится к CN-группе.

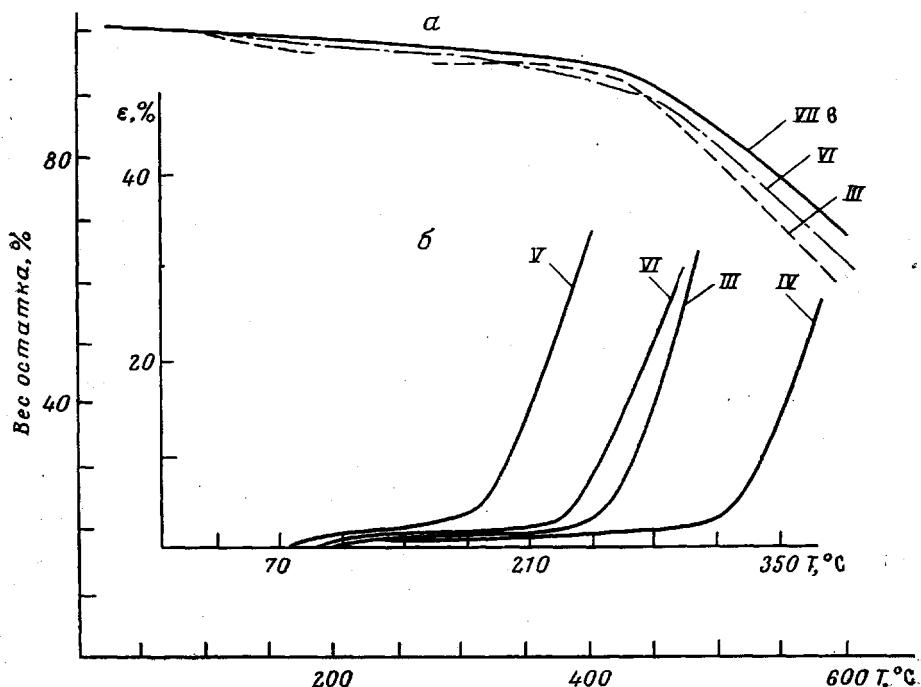


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и термомеханические кривые пленок полицианамидов (б)

ПЦА на основе ДИ-2,5-ДАБН и ДИ-2,4-ДАБН имеют довольно низкие значения η_{ig} , что, возможно, обусловлено низкой активностью бис-(*o*-аминонитрилов), содержащих имидные циклы. ПЦА этого типа также растворимы лишь в DMAA (кроме VIIa и VIIb), в N-МП (VIIa только в присутствии 5% LiCl) и в конц. H_2SO_4 .

Таблица 2

Механические и диэлектрические свойства пленок ПЦА при комнатной температуре

Полимер	Предел прочности при растяжении, $\kappa\text{Г/см}^2$	Модуль эластичности, $\kappa\text{Г/см}^2$	Относительное удлинение, %	ε при частоте 10^3 гц	$\operatorname{tg} \delta$ при частоте 10^3 гц	Удельное объемное сопротивление $\rho \cdot 10^{-12}$, $\text{ом} \cdot \text{см}$
II	590	27 900	4	6,7	0,06	11,0
III	630	25 500	13	5,9	0,03	64,0
IV	420	18 300	15	—	0,04	2,3
V	560	27 100	21	7,0	0,02	0,13
VI	420	23 800	3	—	—	—

Термическую стабильность ПЦА оценивали методом ТГА в вакууме. На рис. 2, а приведены типичные кривые ТГА для некоторых полимеров. Потери в весе при температуре выше 100° , по-видимому, обусловлены удалением адсорбированной влаги и остатков растворителя. Сравнение температур начала деструкции исследованных полимеров (табл. 1) и не-

замещенных полиамидов аналогичного строения [6] показывает, что введение нитрильной группы не приводит к заметному понижению термической стабильности полиамидов. В ряду исследованных ПЦА наиболее высокой термостабильностью обладают полимеры, содержащие *пара*-замещенные фенильные звенья (I), а также ПЦА, содержащие дифенилоксидные звенья. Введение имидных звеньев не оказывает существенного влияния на термостабильность ПЦА, что, однако, может быть обусловлено низкой молекулярной массой полимеров этого типа.

На рис. 2, б приведены термомеханические кривые пленок ПЦА, из которых были определены температуры стеклования T_c . Для всех исследованных ПЦА на термомеханических кривых обнаружен слабый переход в области температур ниже T_c ($110-150^\circ$), природа которого нами не исследовалась.

Сравнение полученных значений T_c (табл. 1) с T_c соответствующих незамещенных полиамидов показывает, что полицианамиды имеют более низкие значения температур стеклования, обусловленные, очевидно, влиянием нитрильной группы.

Механические и диэлектрические свойства ПЦА приведены в табл. 2.

По механическим характеристикам пленки ПЦА несколько уступают незамещенным полиамидам [7], а по диэлектрическим свойствам близки к ним [8], хотя электропроводность ПЦА на 2–3 порядка выше электропроводности незамещенных полимеров.

Рис. 3. Кинетические кривые циклизации ПЦА III и VI при 400° , VII_b – 350°

Изомеризационную циклизацию ПЦА I–VI в полиамидохиназолоны, а ПЦА VII, VIII – в полииимидохиназолоны исследовали по исчезновению в ИК-спектре полимеров полосы при 2230 см^{-1} . Для измерений использовали образцы ПЦА в виде пленок из растворов полимеров в N-МП на терманиевых пластинках. Обнаружено, что изомеризационная циклизация ПЦА протекает с заметной скоростью лишь при температурах не ниже 350° , при этом циклизация ПЦА I–VI протекает в более жестких условиях, чем циклизация ПЦА VII, VIII. На рис. 3 приведены типичные кинетические кривые циклизации некоторых ПЦА. Видно, что кривые носят «предельный» характер, обычный для кривых циклизации других классов полимеров [9], что, по-видимому, обусловлено резким повышением жесткости полимерных цепей по мере протекания реакции. Сравнение ПЦА на основе различных диаминов и одного и того же дихлорангидрида (ПЦА III, VI и VII_b) (рис. 3) указывает на значительную роль природы диамина: полимер на основе *m*-изомерного диамина циклизуется значительно легче, чем полимер на основе *n*-изомерного диамина. Возможно, это обусловлено различием в T_c как исходных ПЦА, так и образующихся частично зациклзованных полимеров.

Таким образом, в работе показано, что ПЦА на основе диаминобензонитрилов или бис-(*o*-аминонитрилов), содержащих имидные циклы, обладают высокой термической стабильностью и в ряде случаев хорошими механическими и диэлектрическими свойствами. Полученные ПЦА подвергаются термической изомеризационной циклизации с образованием полиамидохиназолонов или полииимидохиназолонов. Подробные исследо-

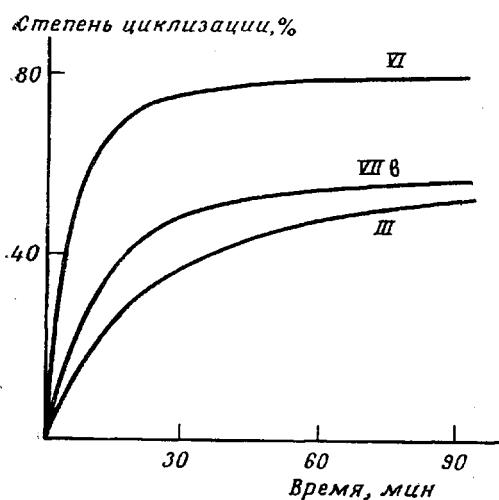


Рис. 3. Кинетические кривые циклизации ПЦА III и VI при 400° , VII_b – 350°

вания условий изомеризационной циклизации и свойств образующихся полимеров будут опубликованы отдельно.

Авторы выражают благодарность А. Т. Калашнику и Г. А. Лущейкину за проведение термогравиметрических и диэлектрических испытаний.

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

Поступила в редакцию
23 XII 1976.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
 2. Von A. Deibig, M. Plachky, M. Sander, Angew. Makromolek. Chem., 32, 131, 1973.
 3. Франц. пат. 2235151, 1975.
 4. Пат. ФРГ 2153602, 1972.
 5. В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б17, 471, 1975.
 6. В. В. Родз, Сб. Новые поликонденсационные полимеры, «Мир», 1969, стр. 233.
 7. Л. Б. Соколов, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975, стр. 85, 118, 121, 235.
 8. Т. В. Кудим, И. С. Беляев, В. Д. Герасимов, Пласт. массы, 1972, № 9, 41.
 9. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., А13, 425, 1971.
-