

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1979

УДК 541.64:542.954

ПОЛИАМИДОГЕКСАЗОЦИКЛАНЫ — НОВЫЙ КЛАСС ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Виноградова С. В., Коршак В. В.,
Силинг С. А., Соловьев В. Н.

Низкотемпературной поликонденсацией макрогетероциклов на основе фталодинитрила и различных диаминов получен новый класс полимеров — полиамидогексазоцикланы. Исследована зависимость приведенной вязкости полиамидогексазоцикланов от концентрации мономеров, продолжительности и температуры реакции. Показано, что полиамидогексазоцикланы хорошо растворимы в органических растворителях и обладают высокой термо- и теплостойкостью.

Как было показано ранее, полимеры с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланы — являются перспективным классом термо- и теплостойких полимеров [1]. Однако проведенные нами исследования дают основания полагать, что в состав макромолекулы полигексазоциклона кроме макрогетероциклов входят и нециклические фрагменты, т. е. реальные полигексазоцикланы представляют собой

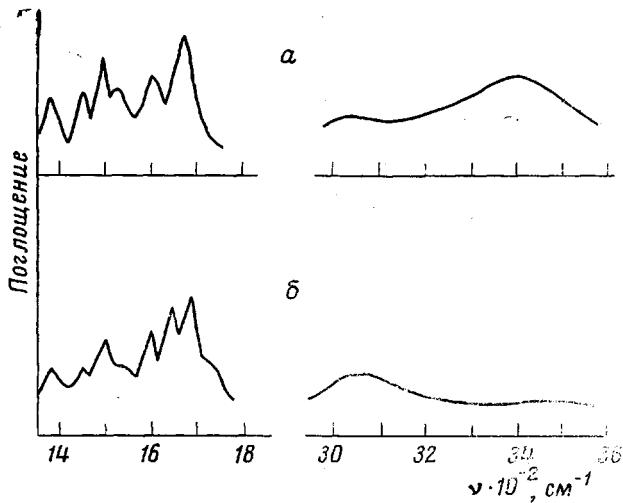
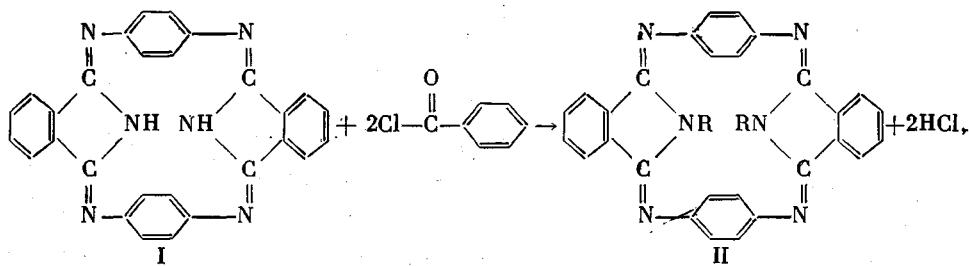


Рис. 1. ИК-спектры макрогетероцикла I (a) и продукта его конденсации с хлористым бензоилом — соединения II (б)

разновидные полимеры [2]. Это, естественно, должно отражаться на их термических и физико-механических характеристиках [3]. Представлялось целесообразным осуществить поиск новых методов синтеза макроциклических полимеров, которые бы обладали наиболее бездефектной структурой в отношении макрогетероциклов. С этой целью в качестве одного из исходных веществ решено было использовать макрогетероциклы, которые образуются при конденсации фталодинитрила с диаминами, поскольку такие макрогетероциклы можно рассматривать как бифункциональные соедине-

ния. Наличие в их составе двух вторичных аминогрупп позволяло рассчитывать на достаточную реакционную способность таких макрогетероциклов в реакциях поликонденсации, в частности при взаимодействии их с дихлорангидридами дикарбоновых кислот.

Принципиальная возможность протекания такой реакции была исследована нами на примере модельного взаимодействия хлористого бензоила с макрогетероциклом на основе фталодинитрила и *n*-фенилендиамина в условиях низкотемпературной поликонденсации. В качестве растворителя и акцептора HCl использовали ДМФ, диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП). Однако оказалось, что полученные продукты содержат хлор, т. е., по-видимому, по акцепторным свойствам исходный макрогетероцикл сравним с амидными растворителями [4]. Учитывая это, для успешного проведения реакции макрогетероцикла с хлористым бензоилом в качестве акцептора HCl был использован триэтиламин (ТЭА). При конденсации макрогетероцикла I с хлористым бензоилом в присутствии ТЭА было получено соединение II, строение которого подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

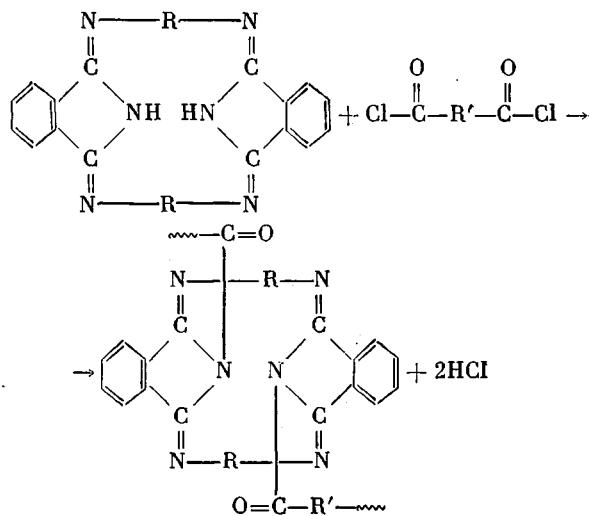


где $R = CC_6H_5$.



Как видно из рис. 1, при переходе от соединения I к соединению II в ИК-спектре появляется полоса поглощения в области 1650 см^{-1} (группа CO-N) и исчезает поглощение в области $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, характерное для валентных колебаний NH-групп макрогетероцикла.

Результаты, полученные при исследовании модельной реакции, дали нам основание считать возможной поликонденсацию макрогетероциклов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот по следующей схеме:



(R — остаток диамина, R' — остаток дихлорангидрида дикарбоновой кислоты).

Действительно, при взаимодействии различных макроциклов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот были впервые получены макрогетероциклические полимеры нового класса, названные нами полиамидогексазоцикланами [5] и исследованы некоторые закономерности их образования на примере поликонденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты с макроциклом I и дихлорангидрида изофталевой кислоты с макрогетеро-

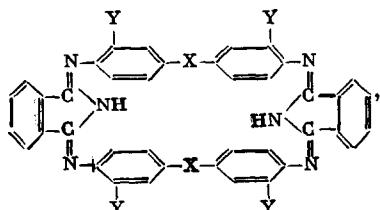
Некоторые свойства полиамидогексазоцикланов

Полимер, №	Исходные соединения		Выход поли- мера, %	Растворители, в кото- рых полимеры раство- ряются *	$\eta_{\text{пр}}$ N-MP, dl/g	Темпера- тура начала умень- шения массы, °C **
	макроге- тероцикл	дихлорангидрид ди- карбоновой кислоты				
1	I	Терефталевой	95	ДМФ, ДМАА, ГМФА, N-MP, ДМСО	0,32	440
2	I	Изофталевой	98	Те же	0,44	430
3	I	4,4'-Дифенилоксид- дикарбоновой	96	Те же+диоксан	0,38	450
4	IV***	Терефталевой	98	ДМФ, ДМАА, ДМСО, N-MP, ГМФА, аце- тон, диоксан	0,36	410
5	III	Изофталевой	98	ДМФ, ДМСО, ГМФА, N-MP, ДМАА	0,94	430
6	III	Терефталевой	95	Те же	0,36	430
7	III	4,4'-Дифенилоксид- дикарбоновой		Те же+диоксан	0,55	425
8	V****	То же	95	Те же	0,60	450

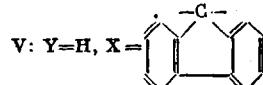
* Все полиамидогексазоцикланы не растворяются в хлороформе, метаноле, бензоле; ДМСО — диметилсульфоксид, ГМФА — гексаметилфосфорамид.

** Скорость нагревания на воздухе 4,5 град/мин.

*** IV и V:

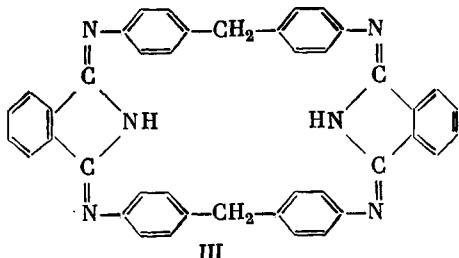


где IV: Y=OCH₃, X=CH₂;



**** Мол. масса этого полимера, определенная методом светорассеяния, составляет 30 000.

циклом на основе фталодинитрила и диаминодифенилметана (III)



Поликонденсацию проводили в среде ДМАА в присутствии ТЭА при мольном соотношении дихлорангидрид : макрогетероцикл : ТЭА = 1:1:2, добавляя дихлорангидрид в твердом виде к раствору макрогетероцикла.

Прежде всего было изучено влияние концентрации мономеров на вязкость растворов образующихся полимеров. Как видно из рис. 2, а, кривая изменения вязкости в зависимости от концентрации мономеров проходит через максимум, положение которого определяется природой исходных веществ.

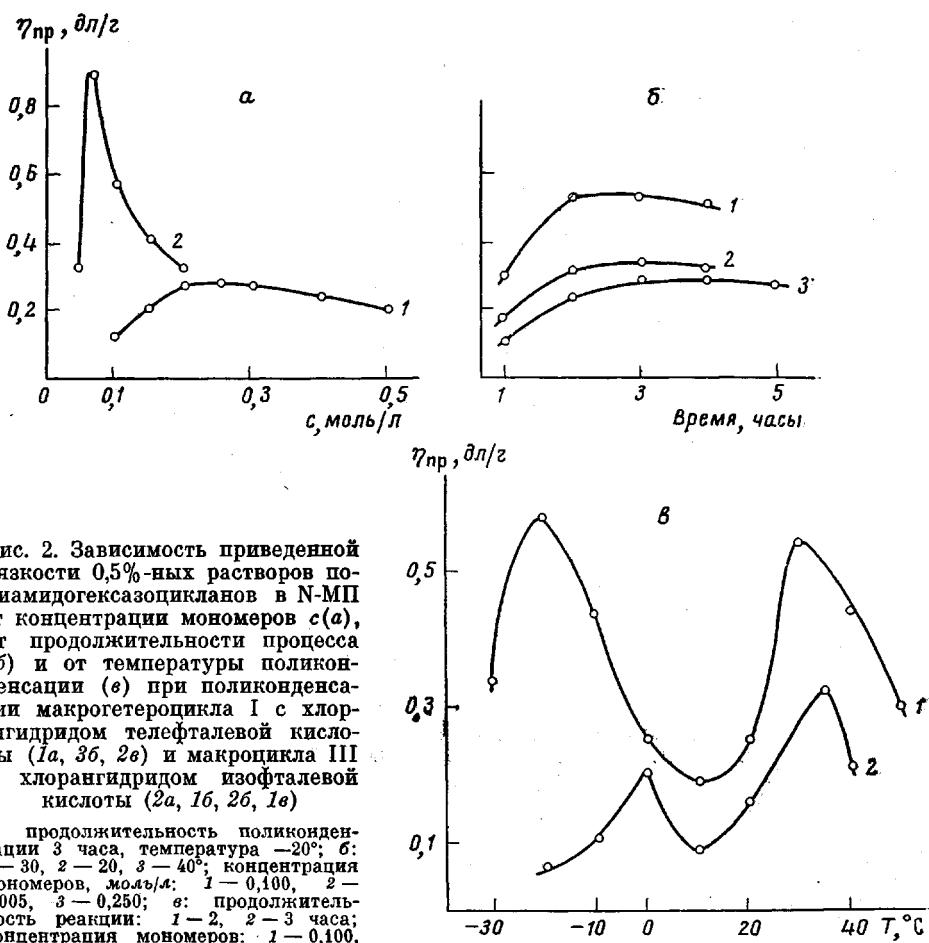


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ных растворов полиамидогексацикланов в N-МП от концентрации мономеров c (а), от продолжительности процесса (б) и от температуры поликонденсации (в) при поликонденсации макрогетероцикла I с хлорангидридом телофталевой кислоты (1а, 3в, 2в) и макроцикла III с хлорангидридом изофталевой кислоты (2а, 1б, 2в)

а: продолжительность поликонденсации 3 часа, температура -20°C ; б: 1 — 30, 2 — 20, 3 — 40°; концентрация мономеров, моль/л: 1 — 0,100, 2 — 0,005, 3 — 0,250; в: продолжительность реакции: 1 — 2, 2 — 3 часа; концентрация мономеров: 1 — 0,100, 2 — 0,250 моль/л

Максимальная вязкость полимеров достигается за 2–3 часа (рис. 2, б); дальнейшее увеличение времени синтеза приводит к некоторому снижению вязкости полимера. Температура реакции существенно влияет на вязкость образующегося полимера (рис. 2, в): кривая зависимости вязкости полиамидогексацикланов от температуры имеет два максимума, положение которых определяется строением мономеров. Кривые аналогичной формы были получены впервые Виноградовой, Васневым и др. при изучении акцепторно-катализитической полиэтерификации [6]. Позже Коршаком с сотр. [7] было показано, что при синтезе ряда полиамидов в амидных растворителях также наблюдается полиэкстремальная зависимость удельной вязкости образующегося полимера от температуры.

Результаты, полученные при изучении закономерностей поликонденсации макрогетероциклов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, позволили осуществить синтез полиамидогексацикланов различного строения (таблица). Полиамидогексацикланы представляют собой порошки, цвет которых изменяется от желтого до коричневого в зависимости от структуры мономеров. Из таблицы видно, что полимеры получаются с выходом от 95 до 98 %. Растворимость полиамидогексацикланов существенно зависит от строения как макрогетероцикла, так и дихлорангидрида дикарбоновой кислоты. Так, наличие метоксильных заместителей у фенильного ядра или объемистых заместителей у центрального углеродного атома аминного компонента макрогетероцикла, а также кислородного мостика между фенильными ядрами дихлорангидрида дикарбоновой кис-

лоты приводят к расширению круга растворителей, в которых растворяются полиамидогексазоциклоаны.

Полиамидогексазоциклоаны довольно термостойки: температура начала их разложения на воздухе при скорости подъема температуры 4—5 град/мин превышает 400°.

На рис. 3 приведены в виде примера термомеханические кривые полимеров 1 и 2 (таблица); видно, что полиамидогексазоциклоаны размягчаются в интервале температур 280—300°.

Таким образом, взаимодействием макрогетероциклов, содержащих изоиндолиновые фрагменты, с дихлорангидридами дикарбоновых кислот по-

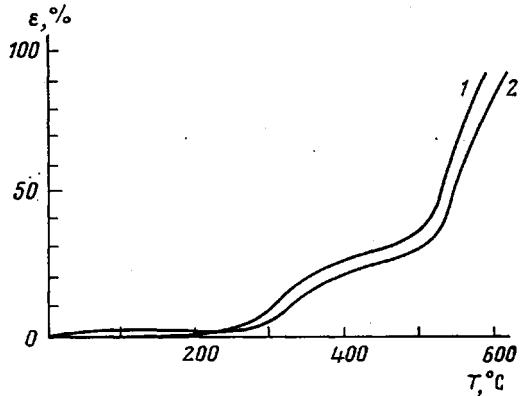


Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров 1 и 2 (таблица). Скорость нагревания 100—110 град/час, постоянная нагрузка на образец 0,8 кГ/см²

лучены термо- и теплостойкие полимеры с макрогетероциклоанами в цепи — полиамидогексазоциклоаны. Сочетание у полиамидогексазоциклоанов растворимости в органических растворителях и пленкообразующих свойств с высокой тепло- и термостойкостью позволяет рассматривать эти полимеры как перспективные для использования в качестве связующих для стеклопластиков, клеев, лакокрасочных покрытий.

Очистку бензоилхлорида и дихлорангидридов дикарбоновых кислот проводили по известным методикам [8, 9], константы этих соединений соответствуют литературным.

Макрогетероциклы I и III получали по известной методике [1].

Конденсация макрогетероцикла I с бензоилхлоридом. 2,1902 г (0,005 моля) макрогетероцикла I растворяли в 75 мл безводного ДМАА в трехгорлой колбе с мешалкой, трубкой для подачи инертного газа и хлоркальциевой трубкой. В раствор добавляли 0,3 мл (0,010 моля) ТЭА, 1,15 мл (0,10 моля) бензоилхлорида и выдерживали реакционную смесь в течение 3 час в токе аргона при 20° и перемешивания. По окончании реакции смесь выливали в метанол, осадок отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили при 80°/10⁻¹ тор. Вес осадка 2,36 г, выход 94%. Соединение II не плавится до 400°. Найдено, %: C 78,03; H 3,94; N 12,34. Вычислено для C₄₂H₂₆N₆O₂, % : C 77,92; H 4,02; N 12,97.

Поликонденсация макрогетероцикла III с дихлорангидридом изофталевой кислоты. 0,6187 г (0,001 моля) макрогетероцикла III растворяли в 15 мл безводного ДМАА в трехгорлой колбе с мешалкой, трубкой для подачи аргона и хлоркальциевой трубкой. В раствор добавляли 0,3 г (0,002 моля) ТЭА, температуру смеси понижали до -20°, добавляли в твердом виде 0,203 г (0,001 моля) дихлорангидрида изофталевой кислоты и выдерживали при перемешивании в течение 2 час. Полученный полимер осаждали в метанол, экстрагировали метанолом в аппарате Сокслета 10 час., переносили из N-МП в метанол или ацетон, сушили при 80°/10⁻¹ тор.

Остальные полимеры получали аналогичным образом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, С. А. Силинг, В. Н. Соловьев, Makromolek. Chem., 177, 1905, 1976.
 2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Б. В. Розынов, С. А. Силинг, Ж. орган. химии, 8, 1305, 1972.
 3. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1974.
 4. H. Herlinger, H. Hörlner, Appl. Polymer Symp., 1973, N 21, 201.
 5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, В. Н. Соловьев, Авт. свид. 514857, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 19, 62.
 6. С. В. Виноградова, В. А. Васильев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшили, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
 7. О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Е. И. Нестерова, Высокомолек. соед., A15, 80, 1973.
 8. Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Ж. орган. химии, 9, 114, 1973.
 9. P. Peinel, P. Silgel, Ber., 56, 1554, 1923.
-

POLYAMIDOHEXAZO CYCLANES—A NEW CLASS OF THERMOSTABLE POLYMERS

Vinogradova S. V., Korshak V. V., Stiling S. A., Soloviev V. N.

Summary

A new class of polymers — polyamidohexazocyclanes has been obtained by the low temperature polycondensation of macroheterocycles based on phthalodinitrile and various diamines. The dependence of the intrinsic viscosity of polyamidohexazocyclanes on the concentration of monomers, the duration and temperature of reaction has been studied. It is shown that polyamidohexazocyclanes are well soluble in organic solvents and have high thermal stability and heat resistance.
