

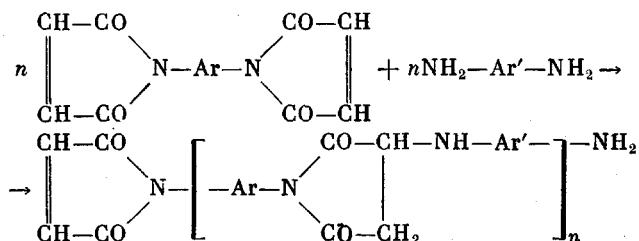
УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАСПАРАГИНИМИДОВ  
В РАСТВОРЕ*Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., Виноградова С. В.,  
Коршак В. В.*

Изучены закономерности миграционной сополимеризации кардовых бисмалеимидов и кардовых диаминов, приводящей к образованию растворимого полиаспаргинимида. Процесс осуществляли в *m*-крезоле при 150° в присутствии в качестве катализатора бензойной кислоты. Показано, что аспаргинимидные и малеимидные фрагменты полимера устойчивы в выбранных условиях синтеза к реакциям переамидирования.

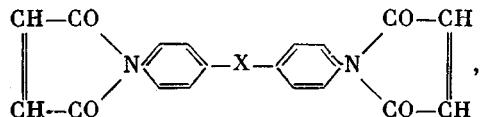
Проявляемое в последнее время внимание исследователей к полисукциниимидам и, в частности, к их производным — полиаспаргинимидам [1] обусловлено их цennыми свойствами, присущими классу полиимидов вообще, а также возможностью переработки таких полимеров в изделия при сравнительно невысоких температурах и без выделения низкомолекулярных летучих продуктов.

Несмотря на практическую ценность таких полимеров, в литературе почти отсутствуют сведения о закономерностях их образования. Цель настоящего исследования — изучение реакции образования полиаспаргинимидов миграционной сополимеризацией бисмалеимидов с ароматическими диаминами в среде органического растворителя и выявление возможных побочных реакций в таком процессе.

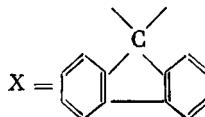


Использовали ароматические кардовые диамины и кардовые бисмалеимиды, что обусловлено известной способностью кардовых группировок придавать содержащим их полимерам растворимость в широком круге органических растворителей [2] и, таким образом, возможностью осуществления указанной реакции в гомогенных условиях на всем ее протяжении.

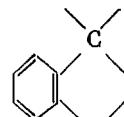
**Синтез и свойства исходных соединений.** Кардовые бисмалеимиды общей формулы



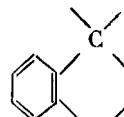
где



(бисмалеимид I);



(II);



(III),

получали по методике, описанной для синтеза бисмалеимида 4,4'-диаминодифенилметана [3]. Т. пл. бисмалеимида анилинфлуорена (I) 360–362° (из *o*-дихлорбензола), бисмалеимида анилинантрона (II) 368–370° (из бензола), бисмалеимида анилинфталеина (III) 248–250° (из бензола).

Кардовые диамины очищали известными методами, температуры плавления их соответствуют литературным данным: 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен – т. пл. 234–235° (возгонка в вакууме 1,33 Па); 9,9-бис-(4-аминофенил)антрон – т. пл. 313–315° (возгонка в вакууме 1,33 Па); 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталид – т. пл. 204–205° (криSTALLизация из этанола).

Малеиновый ангидрид очищали вакуумной перегонкой. Используемые в работе растворители очищали известными способами: *m*-крезол, *o*-хлорфенол, бензонитрил, сульфолан перегоняли в вакууме; нитробензол сушили  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли в вакууме. Все эти соединения имели константы, хорошо согласующиеся с литературными данными.

**Синтез модельных соединений.** N-Фенилмалеимид (IV) получали с выходом 75% из малеинового ангидрида и анилина в N,N-диметилформамиде в присутствии ацетата патрия и уксусного ангидрида. Т. пл. 88–90° (из бензина), что соответствует лит. данным [4]. N,N'-дифенилспарагинимид (V) получали по известной методике [5] с выходом 95% из N-фенилмалеимида и анилина; т. пл. 214–216° (из *o*-дихлорбензола).

**Синтез полимеров.** Полиаспаргинимиды получали взаимодействием эквимольных количеств кардовых бисмалеимидов и кардовых диаминов в *m*-крезоле при 150° в атмосфере аргона в течение 7–15 ч при концентрации исходных мономеров 0,1–0,7 моль/л в присутствии в качестве катализатора бензойной кислоты в количестве 0,2–0,3 моля на 1 моль мономера. Анализ аминогрупп проводили спектрофотометрическим методом, основанным на цветной реакции аминогрупп с *n*-N,N-диэтиламинобензальдегидом [6].

**Синтез полиаспаргинимида на основе анилинфлуорена и бисмалеимида анилинфлуорена.** В трехгорлую колбу с мешалкой загружали 1,017 г (0,002 моля) бисмалеимида анилинфлуорена, 0,6960 г (0,002 моля) анилинфлуорена, 0,2442 г (0,002 моля) бензойной кислоты, 4 мл *m*-крезола и выдерживали при перемешивании в атмосфере аргона при 150° в течение 7 ч. Полимер выделяли из раствора осаждением в метанол, отфильтровывали, промывали метанолом и эфиром, сушили в вакууме при 60°. Выход полимера количественный,  $\eta_{\text{пл}}=0,04 \text{ м}^3/\text{кг}$  (0,05 г полимера в 10 мл N-метилпирролидона при 25°).

Известно, что электрофильная связь C=C имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот в среде безводных полярных или неполярных растворителей легко подвергается атаке такими нуклеофилами, как алифатические амины [7]. С ароматическими аминами такая реакция протекает значительно труднее только при повышенной температуре в среде карбоновых кислот или полярных растворителей [5]. Полагают [8], что в полярных средах электрофильная двойная связь малеимидов может подвергаться анионной полимеризации. Для предотвращения этого процесса в реакционную среду обычно добавляют карбоновые кислоты, которые должны протонировать растущие анионы. Считают также [5], что наряду с этим карбоновые кислоты могут выполнять роль катализаторов реакции присоединения аминов к двойной связи малеимидов. Учитывая это, синтез кардовых полиаспаргинимидов проводили в *m*-крезоле при 150° в присутствии в качестве катализатора бензойной кислоты.

При изучении закономерностей миграционной сополимеризации анилинфлуорена с бисмалеимидом анилинфлуорена в *m*-крезоле при 150° в присутствии бензойной кислоты, взятой в количестве 1 моля на 1 моль исходного мономера, было обнаружено (рис. 1, *a*), что эта реакция протекает с достаточно большой скоростью и степень превращения  $P$ , рассчитанная по содержанию аминогрупп, достигает наибольшего значения (90%) через 7 ч после начала нагревания при концентрации исходных мономеров 0,3 моль/л и через 3 ч при концентрации 0,5 и 0,7 моль/л. При

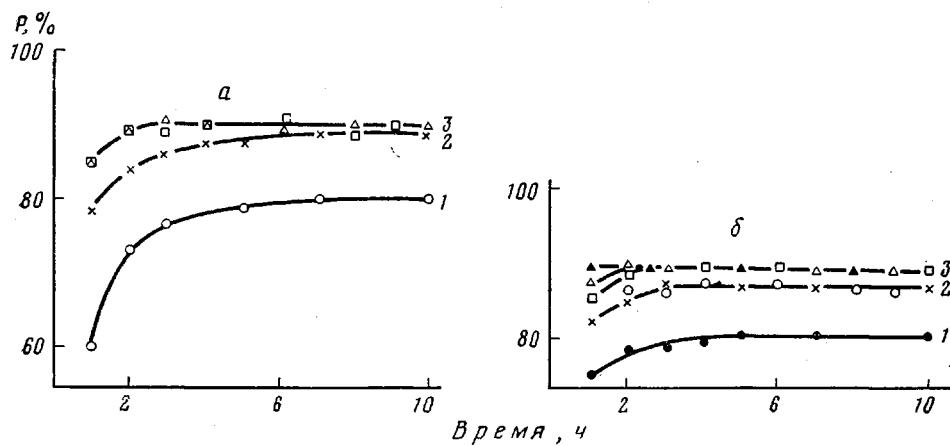


Рис. 1. Зависимость степени завершенности  $P$  реакции эквимольных количеств анилинфлуорена и бисмалеимида анилинфлуорена в *m*-крезоле при  $150^\circ$  от концентрации исходных мономеров (а) и от количества бензойной кислоты (б). а: 1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 0,5 и 0,7 моль/л (бензойная кислота : диамин = 1 : 1); б: 1 — без кислоты; 2 — 0,25 и 0,5; 3 — 1, 2 и 3 моль/л (концентрация мономеров 0,5 моль/л)

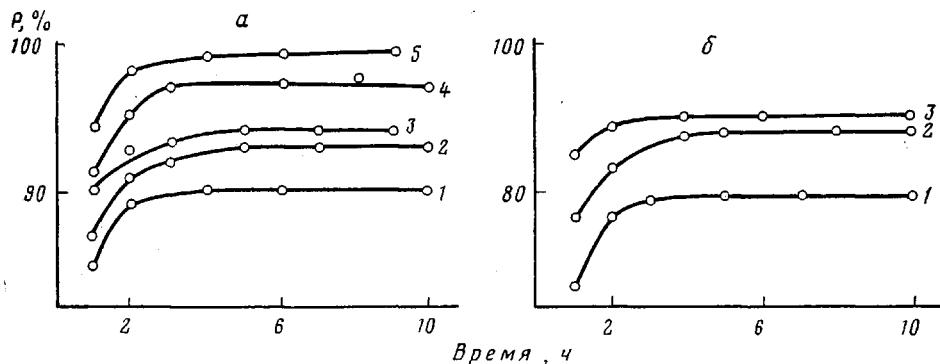


Рис. 2. Степень завершенности  $P$  реакции анилинфлуорена с бисмалеимидом анилинфлуорена в *m*-крезоле при  $150^\circ$  в присутствии бензойной кислоты (бензойная кислота : диамин = 1 : 1) при различных соотношениях мономеров при избытке бисмалеимида (а) и анилинфлуорена (б). а: мольное соотношение анилинфлуорен : бисмалеимид анилинфлуорена = 1 : 1 (1); 1 : 1,05 (2); 1 : 1,25 (3); 1 : 1,25 (4); 1 : 1,5 (5); б: мольное соотношение бисмалеимид анилинфлуорена : анилинфлуорен = 1 : 1,15 (1); 1 : 1,05 (2); 1 : 1 (3)

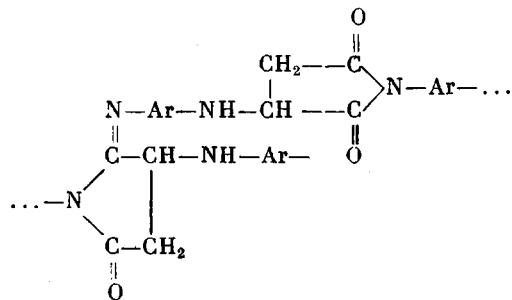
этом  $\eta_{\text{лог}}$  полимера перестает меняться спустя 5–7 ч после начала реакции, составляя соответственно 0,02; 0,03 и 0,04  $\text{м}^3/\text{кг}$ . Дальнейшее проведение реакции приводит к получению частично нерастворимого, очевидно, спиртого полимера.

При исследовании влияния количества бензойной кислоты на образование такого полиаспаргинимида было установлено, что увеличение ее содержания до 2–3 молей на 1 моль исходного мономера (рис. 1, б) приводит к ускорению реакции, но не отражается на степени ее завершенности (по содержанию аминогрупп) и практически не влияет на  $\eta_{\text{лог}}$  полимера.

При изучении влияния соотношения исходных мономеров на степень завершенности реакции нами было установлено, что использование в такой реакции избытка бисмалеимида анилинфлуорена в 25–50 мол. % (рис. 2, а) позволяет повысить степень завершенности реакции по аминогруппам до 97–99%, но  $\eta_{\text{лог}}$  при этом уменьшается до 0,02  $\text{м}^3/\text{кг}$ . В то же время избыток анилинфлуорена в 5–15 мол. % (рис. 2, б) понижает сте-

пень завершенности реакции до 88–79% соответственно, а  $\eta_{\text{дл}}$  полимера при этом соответственно составляет 0,023 и 0,026 м<sup>3</sup>/кг.

Следовательно, степень завершенности миграционной сополимеризации анилинфлуорена с бисмалеимидом анилинфлуорена и  $\eta_{\text{дл}}$  полимера неоднозначно зависит от соотношения исходных мономеров и концентрации катализатора, что указывает на сложный характер такого процесса. Отсутствие четкой зависимости между соотношением исходных мономеров, степенью завершенности реакции по аминогруппам и  $\eta_{\text{дл}}$  полимера может быть обусловлено протеканием наряду с основной реакцией побочной реакции гомополимеризации бисмалеимида или концевых малеимидных групп полимера по C=C-связям. Косвенным подтверждением этого могут быть, с одной стороны, процессы гелеобразования, сопутствующие миграционной сополимеризации (особенно на конечной ее стадии), а с другой – увеличение степени завершенности миграционной сополимеризации по аминогруппам до ~100% при осуществлении ее с избытком бисмалеимида анилинфлуорена в 25–50 мол. % (рис. 2, а). В то же время гелеобразование, а также появление в ИК-спектрах полимера полосы поглощения при 1640 см<sup>-1</sup>, интенсивность которой возрастает с увеличением продолжительности реакции, свидетельствует о возможности протекания и каких-то иных побочных реакций, например, реакции между карбонильными группами аспарагинимидных фрагментов полимера и его концевыми аминогруппами с образованием C=N-межмолекулярных связей



или реакции переамидирования имидных циклов малеимидных или аспарагинимидных фрагментов полимера под действием амина. Однако последнее, очевидно, маловероятны, так как при прогревании модельных соединений (N-фенилмалеимида и N,N'-дифениласпарагинимида) с избытком анилина удалось выделить лишь N,N'-дифениласпарагинимид. Дополнительным подтверждением устойчивости вышеуказанных имидных циклов в реакции переамидирования под действием ароматических аминов являются результаты прогревания N-фенилмалеимида и N,N'-дифениласпарагинимида с избытком *n*-хлоранилина в *m*-крезоле при 150°. Было установлено, что в продукте прогревания N,N'-дифениласпарагинимида с *n*-хлоранилином по данным элементного анализа содержатся лишь следы хлора, а содержание хлора в продукте реакции N-фенилмалеимида с *n*-хлоранилином отвечает продукту присоединения 1 моля амина, т. е. реакция с *n*-хлоранилином протекает по связи C=C N-фенилмалеимида, не затрагивая имидный цикл.

При изучении влияния природы растворителя, используемого в качестве реакционной среды для синтеза полиаспарагинимида миграционной сополимеризации анилинфлуорена с бисмалеимидом анилинфлуорена, на степень завершенности реакции по аминогруппам и  $\eta_{\text{дл}}$  полимера нами было установлено (табл. 1), что наилучшие результаты достигаются при проведении реакции в *m*-крезоле. Очевидно, это обусловлено катализирующими влиянием самого *m*-крезола, являющегося слабой кислотой, на процесс образования полимера.

При изучении влияния химического строения катализатора на  $\eta_{\text{дл}}$  полиаспарагинимида (табл. 2) было установлено, что наиболее высокомо-

Таблица 1

**Влияние природы растворителя на степень завершенности реакции  $P$  по аминогруппам и  $\eta_{\text{лог}}$  полиаспарагинимида**

(Мольное соотношение анилинфлуорен : бисмалеимид анилинфлуорена : бензойная кислота = 1 : 1 : 1, концентрация мономеров в растворителе 0,5 моль/л, 150°, продолжительность 9 ч)

Растворитель	$P$ , %	$\eta^*_{\text{лог}}$ , $\text{м}^3/\text{кг}$
<i>m</i> -Крезол	90	0,040
<i>o</i> -Хлорфенол	86	0,020
Нитробензол	88	0,019
Сульфолан	77	0,015
Бензонитрил **	—	0,010

\*  $\eta_{\text{лог}}$  здесь и далее определяли для раствора 0,05 г полимера в 10 мл N-метилпирролидона при 25°.

\*\* В процессе синтеза полимер не переходит полностью в раствор.

Таблица 2

**Влияние природы катализатора на  $\eta_{\text{лог}}$  полиаспарагинимида \***

Катализатор	$pK_a$ в $\text{H}_2\text{O}$ , 25° [9]	$\eta_{\text{лог}}$ , $\text{м}^3/\text{кг}$
<i>o</i> -Нитробензойная кислота	2,17	0,020
Салициловая кислота	2,98	0,028
<i>m</i> -Нитробензойная кислота	3,49	0,023
Бензойная кислота	4,17	0,040
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	4,58	0,032

\* Реакцию проводили в *m*-крезоле при 150° в течение 9 ч при мольном соотношении анилинфлуорен : бисмалеимид анилинфлуорена : катализатор = 1 : 1 : 1 и концентрации мономеров в *m*-крезоле 0,5 моль/л.

Лекулярные полимеры образуются при проведении синтеза в присутствии в качестве катализатора бензойной кислоты или *n*- и *o*-оксибензойной кислот, при этом  $pK_a$  кислот не оказывает существенного влияния. По аналогии с бифункциональным катализом карбоновыми кислотами реакции ацилирования аминов ангидридами и галогенангидридами карбоновых кислот можно предположить, что роль карбоновой кислоты в таком процессе сводится к образованию с исходными мономерами циклического переходного состояния, которое, как известно [10], ускоряет реакции с переносом протона.

Изученные закономерности образования полиаспарагинимидов из анилинфлуорена и бисмалеимида анилинфлуорена в *m*-крезоле при 150° позволили получить в аналогичных условиях полиаспарагинимиды I, II и III с карбовыми группировками и  $\eta_{\text{лог}}=0,02-0,04 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Такие полимеры, как правило, хорошо растворяются не только в *m*-крезоле и растворителях амидного типа, но также и в симм-тетрахлорэтане, диоксане, ТГФ.

По данным динамического ТГА<sup>1</sup> на воздухе и в атмосфере аргона (скорость подъема температуры 5 град/мин) карбовые полиаспарагинимиды начинают разлагаться при 300 и 350° соответственно, причем их коксовый остаток в инертной атмосфере при 900° составляет более 50%. Основными продуктами разложения в инертной атмосфере являются CO<sub>2</sub>,

<sup>1</sup> Авторы выражают искреннюю признательность И. В. Журавлевой и Ю. И. Толчинскому за проведение ТГА.

$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Углекислый газ в количестве 0,58 моля ча элементарное звено полимера выделяется в интервале температур 350–550°,  $\text{CO}$  (0,79 моль/осново-моль) — при 400–900°,  $\text{H}_2$  (4,54 моль/осново-моль) — при 500–900° и  $\text{CH}_4$  (0,27 моль/осново-моль) — при 500–850°. Кардовые полиаспаргинимиды с флуореновыми и анtronовыми группировками не размягчаются до начала разложения, а соответствующие полимеры с фталидными группировками начинают деформироваться при 280°, однако размягчение полимеров сопровождается их структурированием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Архипова И. А., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. Новые гетероцепные полимеры на основе циклических имидов карбоновых кислот.— Успехи химии, 1978, т. 47, № 4, с. 705.
2. Виноградова С. В., Выгодский С. Я. Кардовые полимеры.— Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225.
3. Gilwee W. I., Rosser R. W., Parker I. A. New Horison Materials Process.— In: 18 Nat. SAMPE Symp. Exib. Los Angeles, 1973, p. 284.
4. Barrales-Rienda J. M., Conzalez J. I., de la Campa, Conzalez J. Ramos. Free-Radical Copolymerizations of N-Phenyl Maleimide.— J. Macromolec. Sci. A, 1977, v. 11, № 2, p. 267.
5. Crivello J. V. Polyaspartimides: Condensation of Aromatic Diamines and Bismaleimide Compounds.— J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1185.
6. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Маркин В. С., Выгодский Я. С., Григорьева Т. В., Заиков Г. Е. Роль деструктивных процессов при синтезе полиимидов. Новый механизм имидизации полиамидокислот.— Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 650.
7. Шереметева Т. В., Кудрявцев В. В. О действии метиламина на N-метилимид-цикрапоновой кислоты.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1966, № 2, с. 298.
8. Crivello J. V. Polyimidothioethers.— J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 1, p. 159.
9. Альберг А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964, с. 139.
10. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Бифункциональный катализ.— Успехи химии, 1978, т. 47, № 4, с. 777.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
19.VI.1980

#### STUDY OF THE FORMATION OF POLYASPARTIMIDES IN SOLUTION

*Vygodskii Ya. S., Tchurotchkina N. A., Vinogradova S. V.,  
Korshak V. V.*

#### Summary

The regularities of the migration copolymerization of cardo bismaleimides and cardo diamines in *m*-cresol at 150° in the presence of benzoic acid as a catalyst resulting in the formation of soluble polyaspartimide have been studied. The stability of aspartimide and maleimide fragments of a polymer in these conditions of synthesis towards the transamidization reactions was shown.