

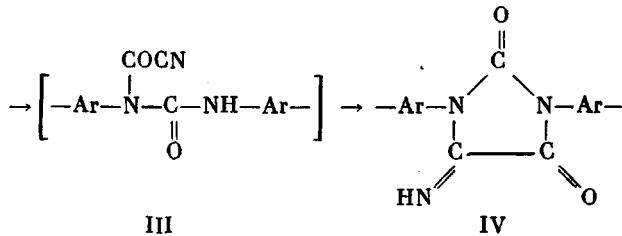
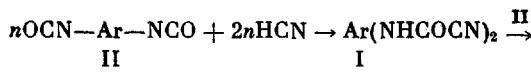
УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИНОГИДАНТОИНОВ
И ПОЛИПАРАБАНОВЫХ КИСЛОТ**

**Янишевский А. В., Флерова А. Н., Телешов Э. Н.,
Праведников А. Н.**

Полиприсоединением диизоцианатов к *бис*-цианформамидам в среде амидных растворителей в присутствии третичных аминов и методом «реакционного формования» получен ряд полииминогидантоинов и соответствующих полипарабановых кислот. Исследование кинетики взаимодействия в растворе показало, что реакция подчиняется основным закономерностям, характерным для взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Исследованы свойства полученных полигетероариленов.

Ранее [1–3] полиприсоединением цианистого водорода к диизоцианатам в растворе в присутствии цианидов щелочных металлов были получены новые термостойкие полигетероарилены — полииминогидантоины (ПИГ). Предполагается, что синтез этого класса полимеров протекает через стадию образования устойчивого аддукта цианистого водорода с диизоцианатом — *бис*-цианформамида (I), полиприсоединение которого к диизоцианату (II) и последующая изомеризационная циклизация промежуточной полицианформилмочевины (III) приводят к ПИГ (IV)



Возможность выделения промежуточных *бис*-цианформамидов [3] подтверждает эту схему. Хотя очевидно, что синтез ПИГ не сопровождается выделением летучих продуктов на всех стадиях процесса, однако из-за необходимости применения в качестве реагента цианистого водорода и проведения реакции полиприсоединения в растворе указанный метод не может быть использован для получения ПИГ «реакционным формированием» из расплава мономеров. Кроме того, высокая токсичность синильной кислоты и ее солей, применяемых в качестве катализаторов полиприсоединения, также осложняет синтез ПИГ.

В настоящей работе показана возможность получения ПИГ полиприсоединением диизоцианатов к *бис*-цианформамидам, синтезируемым без использования цианистого водорода, и изучены свойства полимеров этого класса.

Исходные соединения. В основу синтеза *бис*-цианформамидов положена реакция дегидратации тионилхлоридом *бис*-оксиминоацетамидоариленов, полученных из соответствующих ароматических диаминов по реакции Зандмейера. 4,4'-Дифенилметандицианформамид — выход 77%, т. пл. 205–207° (с разложением); найдено 18,75% N; вычислено 18,41% N. 4,4'-Дифенилоксиддицианформамид — выход 83%,

**Полииминогидантоины и полипарабановые кислоты на основе
4,4'-диизоцианатодифенилметана**

Ag (остаток бис-цианформамида)	η _{лог}	σ		E МПа	ε, %	T° _{размягч}	T° _{10%}
		σ	E				
Полииминогидантоины *							
<i>n</i> -C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅ - <i>n</i>	1,03 ***	83	1790	7	252	296	
<i>n</i> -C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅ - <i>n</i>	0,97	96	1650	34	210	300	
<i>m</i> -C ₆ H ₄	0,97	120	2070	8	246	275	
<i>n</i> -C ₆ H ₄	0,83	99	2000	15	270	300	
Полипарабановые кислоты **							
<i>n</i> -C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅ - <i>n</i>	0,84	90	1550	8	250	360	
<i>n</i> -C ₆ H ₅ OC ₆ H ₅ - <i>n</i>	0,93	86	1600	12	246	355	
<i>m</i> -C ₆ H ₄	0,79	90	1900	8	250	310	
<i>n</i> -C ₆ H ₄	0,80	93	1850	8	280	380	

* Получены поликонденсацией в метилпирролидоне при температуре от 0 до -10° в присутствии $(2-8) \cdot 10^{-2}$ моль/л 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октана, суммарная концентрация мономеров 0,2 моль/л, соотношение 1 : 1.

** Получены гидролизом ПИГ в метилпирролидоне соляной кислоты при комнатной температуре.

*** $M=91\ 500$ (расчитано по уравнению $\eta_{\log} = 2,96 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,74}$) [5].

Примечание. η_{лог} измерена в метилпирролидоне при 25°, c=0,5 г/дл; σ — предел прочности при растяжении; E — модуль эластичности; ε — относительное удлинение при разрыве; T_{размягч} определена из термомеханических кривых; T_{10%} — температура 10%-ной потери в весе по данным ТГА на воздухе, скорость нагревания 5 град/мин.

т. пл. 189–195° (с разложением); найдено 18,45% N, вычислено 18,29% N. 1,3-Фенилендицианформамид — выход 61,5%; т. пл. 190,5–192° (с разложением); найдено 26,13% N; вычислено 26,16% N. 1,4-Фенилендицианформамид — выход 82%, т. пл. 282,5–284° (с разложением); найдено 26,09% N; вычислено 26,16% N. Аналогично из анилина синтезировали модельный цианформанилид — т. пл. 125–128° (с разложением, из бензонала), по лит. данным [4] т. пл. 125°.

Модельные соединения. N,N-Дифенил-4-иминоimidазолидиндион синтезировали из фенилизоцианата и цианформанилида в среде N-метилпирролидона при -2° в присутствии триэтиламина, выход 73%, т. пл. 135,4–136° (из метанола). N,N-Дифенилимидалоидингион (дифенилпарабановая кислота) получали гидролизом N,N-дифенил-4-иминоimidазолидиндиона 34%-ной соляной кислотой в среде метилпирролидона при комнатной температуре, выход количественный, т. пл. 204,2–204,8° (из метанола).

Полииминогидантоины синтезировали полиприсоединением диизоцианатов к бис-цианформамидам в среде метилпирролидона в атмосфере сухого аргона в присутствии третичных аминов или оловоорганических соединений в качестве катализаторов (таблица). Полипарабановые кислоты (ППК) синтезировали гидролизом ПИГ по методу [1]. Свойства полимеров приведены в таблице.

Термогравиметрические измерения проводили на термовесах УВДТ-20-1-600 на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Температуры размягчения полимеров определяли из термомеханических кривых, полученных на таблеках полимеров при постоянной нагрузке 100 г на пулансон 4 мм при скорости нагревания 2 град/мин¹.

Механические испытания полимерных неориентированных пленок толщиной 30 мкм, полученных методом цапива из раствора в метилпирролидоне, проводили на динамометре «Инстрон» при скорости деформации растяжения 5 мм/мин. ИК-спектры записывали на спектрометрах UR-10, Perkin – Elmer модели 821 и 580.

Полиприсоединение диизоцианатов к бис-цианформамидам в растворе амидных растворителей в присутствии третичных аминов или оловоорганических соединений приводит к образованию ПИГ. Этот вывод подтверждается сравнением ИК-спектров полученных полимеров с ИК-спектром модельного N,N-дифенил-4-иминоimidазолидина: в спектрах присутствуют

¹ Авторы выражают благодарность А. А. Аскадскому за предоставленную возможность проведения термомеханических измерений.

полосы поглощения при 1800 ($\nu_{C=O}$), 1745 ($\nu_{C=O}$), 1670 (ν_{C-NH}), 1390 см^{-1} (ν_{C-N}) и отсутствует полоса нитрила (2230 см^{-1}). Эти данные показывают, что изомеризационная циклизация полицианформилмочевины идет с очень высокой скоростью, и форполимер не удается выделить. Лишь в менее основном сульфолане в отсутствие катализатора на примере реакции фенилицианата с цианформанилидом методом ИК-спектроскопии удалось идентифицировать промежуточную N,N-дифенил-N-цианформилмочевину: в спектре реакционного раствора при комнатной температуре после полного исчезновения полосы изоцианатной группы (2260 см^{-1}) сохраняется полоса при 2230 см^{-1} , относящаяся к поглощению нитрильной группой. Аналогичные результаты получены для системы 4,4'-дифенилоксиддицианформамид – 4,4'-дифенилметандицианат. Однако все попытки выделить цианформилмочевины сопровождались их изомеризационной циклизацией в соответствующий ПИГ.

Исследование кинетики взаимодействия изоцианатной группы с цианформамидной показало, что эта реакция подчиняется основным закономерностям, характерным для присоединения изоцианатов к соединениям с подвижным атомом водорода (спирты, амины) [6]. Этот результат подтверждает вывод о том, что циклизация полицианформилмочевин протекает с высокой скоростью и не лимитирует синтез. Высокая скорость циклизации обусловлена, очевидно, активирующим влиянием сильно электроакцепторной цианформильной группы на внутримолекулярный перенос протона. Ранее было показано, что скорость внутримолекулярной циклизации *o*-цианбензилида возрастает с ростом NH-кислотности реагента под влиянием электроакцепторных заместителей [7]. Замена в полимочевинах III цианформильной группы на менее электроакцепторные группы ($-\text{COCOR}$, $-\text{CH}_2\text{COOR}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$) приводит к значительной стабилизации форполимеров [8–10].

Исследование влияния условий синтеза на свойства ПИГ показало, что высокомолекулярные линейные полимеры могут быть получены в растворе метилпирролидона или ДМСО в присутствии третичных аминов при 0 – 10° и стехиометрическом соотношении мономеров. Во избежание гелеобразования и разветвления полимеров необходимо добавлять раствор дизоцианата к перемешиваемому раствору *bis*-цианформамида и катализатора. Добавление твердого дизоцианата или изменение порядка смешения растворов приводит к образованию нерастворимых полимеров. Это обусловлено побочной реакцией присоединения изоцианатной группы к иминогруппе гетероцикла. Сравнение ИК-спектров спицых полимеров с ИК-спектром модельного 1,3-дифенил-2,5-дигидрофенилформилимидазолидина, синтезированного из фенилицианата и цианформанилида при соотношении реагентов 2 : 1, подтверждает это предположение. Другим подтверждением служат данные по селективному гидролизу ПИГ в ППК. Логарифмическая вязкость растворов разветвленных полимеров после гидролиза понижается в 1,5–2 раза, тогда как гидролиз линейных полимеров сопровождается лишь незначительным уменьшением вязкости (таблица).

Линейные ПИГ хорошо растворимы в высокополярных аprotонных растворителях (метилпирролидон, ДМСО, сульфолан, ДМАА, ДМФ) и образуют из растворов прочные эластичные пленки (таблица). По данным термомеханических измерений, температуры размягчения ПИГ мало зависят от строения и лежат в интервале 240–250°. ПИГ обладают сравнительно высокой термостабильностью, температуры 10%-ной потери веса на воздухе, по данным ТГА, составляют 275–300° в зависимости от строения. По диэлектрическим свойствам ПИГ относятся к среднечастотным диэлектрикам. Так, при частоте 1000 Гц полимеры 1 и 2 (таблица) имеют удельное объемное сопротивление $6,2 \cdot 10^{17}$ и $1,1 \cdot 10^{17}$ Ом·м, тангенс угла диэлектрических потерь 0,0115 и 0,0061, диэлектрическую проницаемость 3,9.

Как отмечено выше, использование в качестве мономеров *bis*-цианформамидов открывает возможность получения ПИГ методом «реакционного формования». Смеси мономеров нагревали в прессформе до 290–325° с получением монолитных таблеток диаметром до 9 и высотой до 10 мм,

которые стабильны до 330–350° и имеют прочность на сжатие 300–400 МПа. При использовании в качестве наполнителя полиимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида получен образец, имеющий прочность на сжатие 530 МПа и температуру 10%-ной потери веса 520°.

Синтезированные в работе ПИГ гидролизовали в ППК [1]. Подобно ПИГ полипарарабановые кислоты хорошо растворимы и термопластичны. По свойствам они аналогичны ППК, описанным в работе [2].

Свойства полученных ППК приведены в таблице.

Таким образом, полиприсоединением диизоцианатов к *bis*-цианформамидам в растворе и в массе синтезированы ПИГ. Исследованы свойства полимеров и показана перспективность получения на их основе методом «реакционного формования» полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Patton T. L.* Pat. 3591562 (USA).— Опубл. в РЖХим, 1972, 6C 416П.
2. *Patton T. L.* Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 1, p. 162.
3. *Oku A., Okano M.* Makromolek. Chem., 1964, B. 78, S. 186.
4. *Matachowski R., Jankiewicz-Wazowska J.* Roczniki Chem., 1951, B. 25, S. 35.
5. *Patton T. L.* Ger. off. 2644242 (BRD), 1977.
6. *Яншевский А. В., Флерова А. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.* Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 1, с. 133.
7. *Васильева И. В., Тадевосян С. Г., Телешов Э. Н., Праведников А. Н.* Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 2, с. 398.
8. Pat. 1248114 (British), 1971.
9. *Raldmann E., Schramm J., Gallus M.* Makromolek. Chem., 1971, B. 145, S. 21.
10. *Котон М. М., Киселева Т. М., Калниньш К. К., Красовский А. Н., Кузнецова Н. П., Николаева С. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 803.

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

Поступила в редакцию
30.VIII.1983

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMINOHYDANTOINES AND POLYPARABANIC ACIDS

*Yanshevskii A. V., Flerova A. N., Teleshov E. N.,
Pravednikov A. N.*

Summary

The range of polyiminohydantoines and corresponding polyparabanic acids has been synthesized by polyaddition of diisocyanates to *bis*-cyanoformamides in amide solvents in the presence of tertiary amines. The kinetics of this reaction in solution obeys the main regularities of reactions of interaction of isocyanates with compounds containing the mobile hydrogen atom. The properties of synthesized polyheteroarylenes have been studied.