

ствует о достаточно узком распределении ЦГК в ПММА по реакционной способности.

Таким образом, фоторазложение добавки *n*-бензохинондиазида в твердых полимерах может представлять удобный и эффективный способ введения в макромолекулы химически связанных фенольных фрагментов. Подбирая структуру диазосоединения, область концентраций добавки, а также условия фоторазложения, можно, по-видимому, проводить химическую модификацию макромолекул в желаемом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров Г. А., Ершов В. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, № 5, с. 523.
2. Кикоть Б. С. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, № 1, с. 227.
3. Platz M. S., Senthilnathan V. P., Wright B. B., McCurdy C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, № 24, p. 6494.
4. Wasserman E., Murray R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 19, p. 4203.
5. Roebber J. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 9, p. 1974.
6. Давыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1504.
7. Давыдов Е. Я., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, т. 19, 1977, № 5, с. 977.
8. Bolshakov B. V., Stepanov A. A., Tolkachev B. A. Int. J. Chem. Kinetics, 1980, v. 12, p. 271.
9. Якимченко О. Е., Дегтярев Е. Н. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, № 3, с. 239.
10. Carr R. W. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, № 11, p. 1581.
11. Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1959, с. 124, № 6, с. 1261.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
9.VI.1983

УДК 541.64:547.239

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ЛЕСТНИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ

Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И.

Значительный интерес к полисопряженным системам, содержащим лестничные структуры, обусловлен тем, что по термостойкости, химической стойкости, устойчивости к воздействию различного рода излучений указанные соединения превосходят полимеры, не имеющие регулярной лестничной структуры. В литературе имеется мало сведений о синтезе полимеров лестничного строения на основе нитрилов [1].

Настоящая работа посвящена изучению возможности синтеза полимеров лестничного строения, содержащих сопряженные связи $-C=N-$ на основе 4-цианфталимида и диаминов различного строения.

4-Цианфталимид получали по методике [2] и очищали перекристаллизацией из диоксана (т. пл. 237°). Этилцинккаетанилид синтезировали по методике [3]. Все использованные диамины очищали по известным методикам [4], после чего константы их соответствовали литературным данным.

Синтез 4,4'-дифенилоксид-бис-4-(цианфталимида) осуществляли нагреванием смеси 2 г (0,011 моль) 4-цианфталимида и 1,2 г (0,0055 моль) 4,4'-диаминодифенил-оксида в токе аргона в течение 2 ч при 250°. Полученный 4,4'-дифенилоксид-бис-4-(цианфталимида) отмывали от непрореагировавших исходных соединений экстракцией диоксаном (выход 3,13 г (98), т. пл. 322–324°).

Аналогично получали остальные бис-4-(цианфталимиды) (табл. 1).

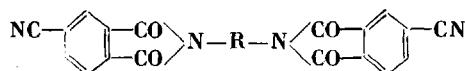
Синтез поли-бис-4-(цианфталимидов) осуществляли двумя способами: полимеризацией бис-4-(цианфталимидов) и нагреванием смеси 4-цианфталимида и диамина в присутствии катализатора – этилцинккаетанилида в токе аргона. Полученные полимеры для очистки их от непрореагировавших мономеров и катализатора экстрагировали диоксаном.

В литературе имеются сведения [5] о возможности проведения реакции 4-цианфталимида с диаминами в водной среде с образованием N-замещенного амида и последующей циклизацией его при 170–200° с получением цианимиды. Таким образом синтезировали гексаметилен-бис-4-(цианфталимида) и м-ксилилен-бис-4-(цианфталимида). Ароматические цианимиды таким способом получить не удалось.

Бис-цианимиды как алифатического, так и ароматического ряда синтезировали нагреванием смеси стехиометрических количеств 4-цианфталимида и диамина в интервале температур 200–300° в токе аргона в течение 2 ч. Во всех случаях во время нагревания реагентов наблюдалось плавление их и интенсивное выделение аммиака, затем смесь становилась твердой и реакция продолжалась в твердой фазе.

Таблица 1

Условия синтеза и свойства *бис*-4-(цианфталимидов)



R	Темпера- тура реак- ции, °C	Выход, %	$T_{\text{пл}}$	Элементный состав, %					
				вычислено			найдено		
				C	H	N	C	H	N
(CH ₂) ₂	200	96,0	294–296	64,86	2,70	15,10	64,08	2,75	15,90
(CH ₂) ₆	250	96,0	252–254	67,71	4,22	13,14	67,50	4,11	13,05
(CH ₂) ₁₀	250	72,5	182–184	69,68	5,39	11,61	69,22	5,46	11,39
C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄	250	98,0	322–324	70,58	2,74	11,78	70,45	2,56	11,95
C ₆ H ₄	280	95,0	Не плавится до 450°	68,87	2,39	13,39	68,14	2,52	13,93
C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄	200	80,0	283–285	68,44	2,66	10,64	68,44	2,54	10,41

Полученные *бис*-4-(цианфталимиды) идентифицированы с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и температур плавления.

Общим для ИК-спектров синтезированных соединений является наличие интенсивной полосы при 2240 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний группы $-\text{C}\equiv\text{N}$, а также полос в области 1350, 1700, 1750 и 3230 cm^{-1} , указывающих на наличие имидного цикла.

На основе полученных мономеров были синтезированы полимеры лестничной структуры – полицианимиды, содержащие в главной цепи сопряженные связи $-\text{C}=\text{N}-$, соединенные мостиками, состоящими из имидных циклов и фрагментов диамина [6].

Полимеризацию *бис*-4-(цианфталимидов) проводили в присутствии этилцинкацетанилида в расплаве при 250–350° в течение 1–3 ч (первый способ). Для нахождения оптимальных условий синтеза была исследована зависимость выхода полимера от концентрации катализатора, времени и температуры реакции. Изучение зависимости выхода полицианимидов от концентрации этилцинкацетанилида показало, что увеличение его количества свыше 10 мол. % не приводит к существенному повышению выхода полимера. Кинетические кривые зависимости выхода полигексаметилен-бис-4-(цианфталимида) от температуры во времени представлены на рис. 1, а. Как видно, выход полимера растет с повышением температуры и с увеличением продолжительности реакции. В табл. 2 приведены данные по синтезу полицианимидов на основе *бис*-4-(цианфталимидов) различного строения.

Высокая температура плавления многих из полученных *бис*-4-(цианфталимидов) обуславливает высокую температуру полимеризации. Для понижения температуры реакции и упрощения технологии синтеза была

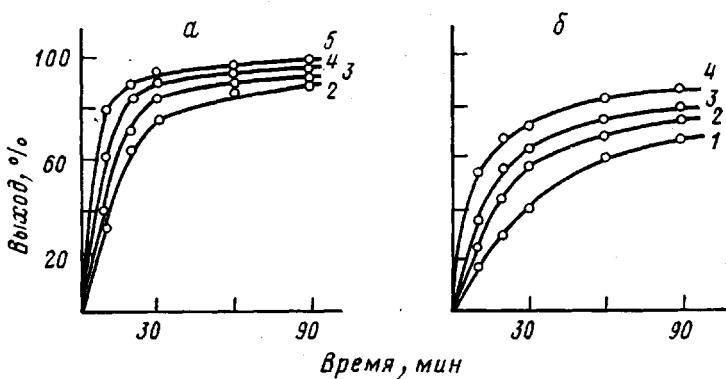


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени при полимеризации гексаметилен-бис-4-(цианфталимида) (а) и при взаимодействии 4-цианфталимида с гексаметилендиамином (б); температура 240 (1), 260 (2), 280 (3), 300 (4) и 320° (5). Катализатор этилцинкацетанилид (10 мол. %)

Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции конденсации 4-цианфталимида и гексаметилендиамина от времени

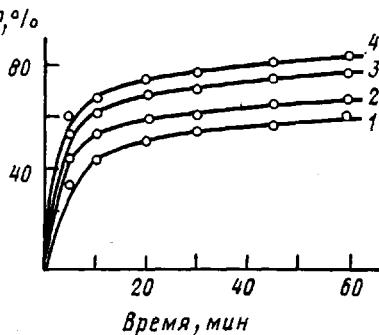


Рис. 2

исследована возможность получения полицианимидов нагреванием смеси 4-цианфталимида и диамина в присутствии этилцинкацетанилида в токе аргона. Полученные результаты также приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, полимеризация по второму способу позволяет снизить температуру реакции на 50–100°.

Характерной особенностью этого процесса является одновременное протекание двух реакций: полимеризации с раскрытием связей $-C\equiv N$ и конденсации имидной группы 4-цианфталимида с диамином, протекающей с выделением аммиака. Для выяснения механизма реакций, сопряженных с образованием полимера, была изучена их кинетика.

Кинетику полимеризации исследовали гравиметрическим способом [7], а кинетику конденсации – по выделению аммиака во времени. Аммиак уносился потоком аргона и поглощался в ловушках, содержащих раствор соляной кислоты. Количество аммиака определяли обратным титрованием отобранных проб раствором щелочи. Степень превращения в реакции конденсации определяли по отношению количества выделявшегося аммиака к теоретически рассчитанному на структурное звено. Кинетические кривые полимеризации и конденсации смеси 4-цианфталимида с гексаметилендиамином в присутствии этилцинкацетанилида приведены на рис. 1, б и 2. На основании кинетических данных вычислены кажущиеся энергии активации полимеризации и конденсации, которые равны 62,7 и 38 кДж/моль соответственно.

Исследование свойств полученных полимеров показало, что их тепло- и термостойкость можно варьировать в широких пределах благодаря изменению структурного фрагмента, заключенного между фталimidными циклами. Преимуществом синтезированных полицианимидов по сравнению с известными полинитрилами является то, что их полимеризацию можно

прервать на стадии плавких и растворимых олигомеров с последующим термоотверждением.

Для установления структуры были изучены ИК- и УФ-спектры полимеров. Согласно ИК-спектрам, при полимеризации исходного мономера исчезает полоса 2240 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы $-\text{C}\equiv\text{N}$, и появляется полоса с максимумом в области 1640 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $-\text{C}=\text{N}-$ в линейной цепи. В спектре полимера имеются полосы, указывающие на сохранение имидного цикла при полимеризации.

Таблица 2

Зависимость выхода и температуры процесса от условий полимеризации и свойства полицианимидов
(Время полимеризации 2 ч)

Полимер	Первый способ		Второй способ		$[\eta]^*$ (ДМФ, 25°), дл/г	Темпера- тура нача- ла разло- жения, °С
	Т°	Выход, %	Т°	Выход, %		
Полиэтилен-бис-4-(циан-фталимид)	300	85,0	250	89,3	—	315
Полигексаметилен-бис-4-цианфталимид)	250	97,6	200	96,4	0,18	340
Полидекаметилен-бис-4-(цианфталимид)	250	98,1	200	88,6	0,72	310
Поли-4,4'-дифенилоксид-бис-4-(цианфталимид)	350	93,2	250	95,8	0,55	450
Поли-4,4'-дифенилсульфид-бис-4-(цианфталимид)	280	98,7	200	96,7	0,44	380

* Определена для полимеров, полученных по второму способу.

В УФ-спектрах полученных полимеров (в ДМФ) наблюдается характерный для полисопряженных систем батохромный спад, протяженность которого до 500 нм свидетельствует о наличии сопряжения.

Исследование возможности получения лестничного полимера путем полимераналогичных превращений поли-4-цианфталимида при взаимодействии его с диамином показало, что образуются неплавкие и нерастворимые полимеры. Это свидетельствует о том, что необходимым условием образования полимера упорядоченной структуры является координация молекул мономера у Zn-органического соединения.

ЛИТЕРАТУРА

- Гейдерих М. А., Даудов Б. Э., Кренцель Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 4, с. 363.
- Суворов Б. В., Рафиков С. Р. Вестник АН КазССР, 1960, № 1, с. 44.
- Noltes G. G., Boersma G. J. Organometal. Chem., 1969, v. 16, № 3, p. 345.
- Стилл Дж. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976, с. 431.
- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Суворов Б. В., Сайденова С. Б., Букетова Н. И., Сембаев Д. Х. А.с. 378395 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1973, № 19, с. 47.
- Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И., Заворожин Н. Д. А.с. 584515 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1979, № 3, с. 236.
- Kabanov V. A., Zubov V. P., Kovaleva V. P., Kargin V. A. J. Polymer Sci. C, № 4 р. 1009.

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
25.VI.1983