

УДК 541.64:542.954

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИАНГИДРИДА  
ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ  
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА**

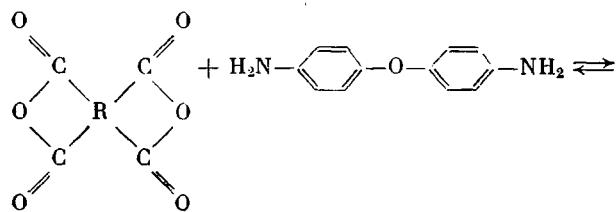
Жубанов Б. А., Соломин В. А., Ляпунов В. В.

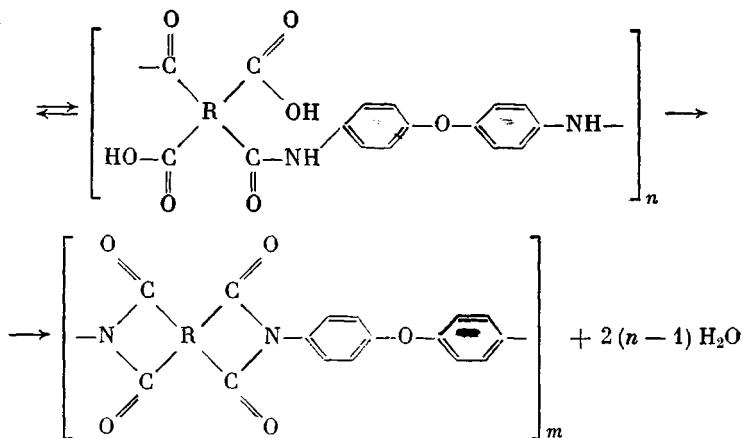
Проведено исследование особенностей поликонденсации диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты с диаминодифенилоксидом в присутствии поли-4-винилпиридина. Установлено, что образующиеся в ходе поликонденсации олигомерные молекулы полиамидокислоты реагируют с поли-4-винилпиридином с образованием поликомплексов; при этом в реакцию комплексообразования вступает лишь наиболее высокомолекулярная часть полиамидокислоты. Состав поликомплекса поли-4-винилпиридин : полиамидокислота = 3 : 1. Методами ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии исследована структура поликомплекса и показана возможность быстрой имидизации карбоксиамидных звеньев в комплексе с поли-4-винилпиридином при комнатной температуре.

Имеющиеся в литературе сведения о синтезе полиамидов в растворе в присутствии линейных макромолекул, способных служить матрицами, не позволяют судить о заметной активации реакции поликонденсации в этих условиях [1]. Причиной этого, по-видимому, являются особенности проведения процесса, затрудняющие ассоциацию образующихся макромолекул с матрицами. Значительное ускорение реакции наблюдалось при проведении поликонденсации в расплаве в присутствии добавок образующегося полиамида [2] или при наличии заведомо комплементарных фрагментов в мономерах и полимерной матрице, обеспечивающих образование прочных ассоциатов между матрицей и растущей цепью [3].

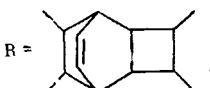
Аналогичный эффект можно ожидать при поликонденсации сравнительно малоактивных алициклических диангидридов трициклоценететракарбоновых кислот с диаминами в присутствии макромолекул, содержащих электронодонорные группы (поливинилпиридин, полиоксиэтилен и т. п.), способные к образованию водородных связей с карбоксигруппами растущих полiamидных цепочек. Интерполимерные комплексы поликарбоновых кислот с такими полимерами хорошо изучены [4]. Установленная при этом способность молекул полиакриловой и полиметакриловой кислот концентрироваться на макромолекулах полиоксиэтилена и способность макромолекул поливинилпиридина к ассоциации с несколькими макромолекулами таких поликислот [5] позволяют надеяться на значительное возрастание стерического фактора реакции образования полиамидокислот в этих условиях. При этом обратимая в принципе реакция образования полиамидокислот [6] может протекать по закономерностям неравновесной поликонденсации вследствие связывания растущих макромолекул в поликомплекс с матрицей и удаления их тем самым из зоны реакции. Полученные таким образом полимеры могут обладать повышенной ММ и узким ММР.

Изучали влияния добавок линейной макромолекулярной матрицы поли-4-винилпиридина (ПВП) на поликонденсацию несимметричного диангидрида трициклоценететракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в ДМСО и в смеси ТГФ с водой. Ранее было показано, что такой диангидрид обладает пониженной реакционной способностью в реакции ацилирования диаминов и константы равновесия невысоки [7]





где



Исследование зависимости удельной вязкости и электропроводности растворов олигомерной полиамидокислоты (ПАК) с ПВП в ДМСО не приводило к образованию поликомплекса в растворе ДМСО. Причиной этого является, по-видимому, невозможность ассоциации карбоксигрупп ПАК с ПВП вследствие их сильной специфической сольватации ДМСО.

При смешении 1–5%-ных растворов ПАК различной ММ (ПАК-1 и ПАК-2 (табл. 1)) с ПВП в слабосольватирующем растворителе (смеси ТГФ с водой) выпадал осадок соответствующего интерполимерного комплекса (поликомплекс 1 и поликомплекс 2), растворимый в ДМСО и  $H_2SO_4$ .

Характеристические вязкости поликомплексов в ДМСО имели величины 0,4–0,5 дл/г; характеристическая вязкость ПВП в этом же растворителе была 0,9 дл/г. По-видимому, при растворении в ДМСО не происходит полного разрушения поликомплексов, а происходит лишь разрывление макромолекулярных клубков (вязкость глобуллярных белков 0,1 дл/г). Это отличает изученный комплекс олигомерной амидокислоты от описанных в литературе интерполимерных комплексов поликислот, которые полностью разрушались в среде ДМСО [8]. Выход поликомплекса при смешении эквимольных количеств реагентов составил 50% от теоретического. Состав поликомплекса ПВП : ПАК = 3 : 1. Результаты определения количества концевых аминогрупп в поликомплексе и в его смеси с надосадочной жидкостью позволили считать, что в поликомплексе связывается наиболее высокомолекулярная часть олигомерной амидокислоты, т. е. в процессе комплексообразования происходит фракционирование ПАК макромолекулами ПВП (табл. 1).

Исследование поликомплекса методом ИК-спектроскопии позволило сделать определенные выводы о его структуре (рис. 1). Вид спектра в

## Свойства поликомплексов ПАК с ПВП

Соединение	$[\eta]$ , дл/г (ДМСО)	Количество NH <sub>2</sub> -групп, г-экв/г	Степень полимери- зации ПАК
Поликомплекс 1	0,49	8,4	30
Поликомплекс 2	0,54	9,6	25
ПАК-1	0,18	56	7
ПАК-2	0,36	34	10
Реакционная смесь 1	—	49	7
Реакционная смесь 2	—	28	10

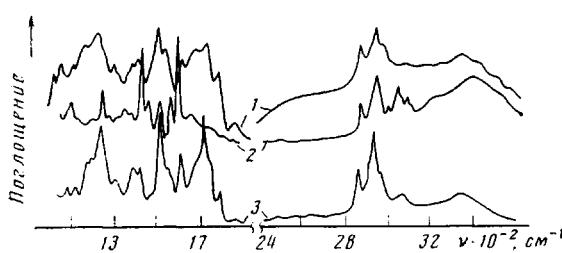


Рис. 1. ИК-спектры ПАК (1), ПВП (2), поликомплекса ПВП : ПАК = 3 : 1 (3)

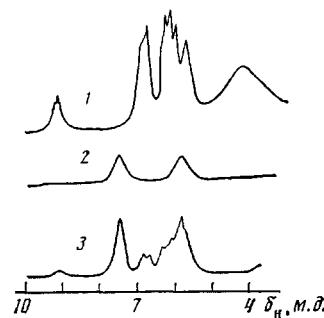


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для ПАК (1), ПВП (2) и поликомплекса ПВП : ПАК = 3 : 1 (3)

области 2800–3600  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о том, что общее количество амидокислотных карбоксигрупп в поликомплексе значительно ниже, чем в исходной ПАК. В самом деле, при близкой интенсивности полос 2860 и 2930  $\text{см}^{-1}$  симметричных и несимметричных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп интенсивность очень широкой полосы 3340  $\text{см}^{-1}$  в спектре поликомплекса значительно ниже, чем в спектре ПАК. При определении концентрации карбоксигрупп в поликомплексе методом потенциометрического титрования было установлено, что их количество составляет 70% от теоретически рассчитанного. В ИК-спектре комплекса отсутствуют полосы в области 2500  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $\text{NH}$ -валентных колебаний ионов пиридиния, ассоциированных сильными водородными связями. Наличие несколько сдвинутой в длинноволновую область полосы 1415  $\text{см}^{-1}$  деформационных колебаний неионизированных  $\text{C}-\text{N}$ -связей пиридиновых колец ПВП подтверждает вывод о том, что в поликомплексе макромолекулы ПВП находятся не в кватернизованной форме. Следовательно, изученный поликомплекс ПВП с ПАК образован за счет водородных связей и не является полизелектролитным.

Плечо 1380  $\text{см}^{-1}$  полосы 1410  $\text{см}^{-1}$  колебаний  $\text{C}-\text{OH}$ , имеющееся в ИК-спектре олигомерной ПАК, в спектре поликомплекса приобретает вид довольно интенсивной полосы. В сопоставлении с дублетом 1720 и 1780  $\text{см}^{-1}$  это свидетельствует о наличии имидных структур, т. е. о возможности внутримолекулярной циклизации амидокислотных фрагментов, ассоциированных с пиридиновыми кольцами ПВП.

Следует отметить, что при интерпретации ИК-спектров поликомплекса ПВП с ПАК возникают определенные трудности, связанные с наличием в ИК-спектрах исходных соединений, близких по расположению полос [9].

Возможности ЯМР-спектроскопии позволяют получить независимую информацию о степени поликонденсации ПАК и протекании поликлиматизации [10]. На рис. 2 приведены спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР растворов ПАК, ПВП и поликомплекса ПВП – ПАК, полученного смешением растворов двух полимеров. Интенсивность сигнала карбоксиамидных протонов (9,70–10,05 м. д.) в спектре поликомплекса очень сильно уменьшилась, при этом сигнал из триплета вырождался в синглет. Общий сигнал протонов концевых амино- и карбоксигрупп в области 5,1 м. д. отсутствовал. Исчезал и сигнал 6,15–6,30 м. д., приписываемый авторам работы [10] ароматическим протонам фрагментов –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , характерный для спектров исходного ароматического диамина и олигомерной низкомолекулярной ПАК. Таким образом, по данным ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии в состав поликомплекса ПАК с ПВП входят весьма высокомолекулярные макромолекулы ПАК, имидизующиеся в значительной степени в процессе комплексообразования.

Процесс поликонденсации диангидрида с диамином в присутствии ПВП исследовали в разбавленных растворах (1–5%). При таких низких концентрациях мономеров высокомолекулярные ПАК не образуются; вязкость ПАК, полученной без добавок ПВП, составила 0,18 дл/г. Пред-

полагалось, что макромолекулы ПВП будут связывать карбоксилсодержащие олигомерные продукты поликонденсации в поликомплекс и обеспечивать дальнейший рост макромолекул ПАК.

Для изучения закономерностей поликонденсации в присутствии макромолекул ПВП сухую смесь диангидрида с диамином заливали раствором ПВП в смеси ТГФ — вода, при этом концентрация мономеров была эквимольна концентрации ПВП. Через 5–6 мин на дне колбы появлялся объемный осадок набухшего полимера (поликомплекс 3). Надосадочная жидкость 3 содержала ПАК с вязкостью 0,15 дL/g; поливинилпиридин практически полностью связывался в осадок. Исследование осадка методом ИК- и <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектроскопии свидетельствует о наличии в нем частично имидизованных амидокислотных фрагментов, ассоциированных с макромолекулами ПВП. Приведенная вязкость полученного таким образом поликомплекса соответствовала вязкости поликомплекса, полученного смешением растворов ПАК с ПВП в смеси ТГФ — вода. Содержание концевых NH<sub>2</sub>-групп было в 3 раза выше, т. е. степень поликонденсации при таком способе проведения реакции на матрице невысока (табл. 2).

Диангидрид трициклодецентетракарбоновой кислоты мало растворим в смеси ТГФ — вода. Однако при прилипании к сухому диангидриду 1%-ного раствора ПВП происходило быстрое растворение диангидрида за счет взаимодействия с пиридиновыми фрагментами ПВП с образованием частично ионизированных комплексов. При добавлении к такой смеси сухого диамина происходило его быстрое растворение и дальнейшее образование комплекса (табл. 2, поликомплекс 4). Вязкости этого комплекса и содержащего надосадочной жидкости 4 были близки к описанным выше (табл. 2). Вязкость комплекса, по-видимому, определяется ММ и конформацией макромолекул матрицы (ПВП) и мало зависит от размеров макромолекул ПАК, связанной в поликомплекс. Содержание концевых аминогрупп в поликомплексе было невысоко. Это свидетельствует о весьма высокой конверсии мономеров в полимер при таком способе проведения реакции и о принципиальной возможности протекания матричной поликонденсации алициклического диангидрида с ароматическим диамином на линейных макромолекулах ПВП (табл. 2).

Для благоприятного протекания реакции, по-видимому, необходима первичная хемосорбция диангидрида полимерной матрицей с максимальным заполнением макромолекул ПВП. Активация ангидридных пиков изученного диангидрида за счет ассоциации с пиридином и другими третичными аминами при поликонденсации в растворителях фенольного типа описана в работе [11], при этом для успешного проведения синтеза полимидов необходима высокая температура реакционной смеси 180°. Полимерная природа матрицы ПВП является, очевидно, обязательным условием протекания такой реакции в водосодержащих средах при комнатной температуре. Конечный продукт представляет собой прочный поликомплекс, устойчивый до 320° (ТГА); его образование препятствует протеканию обменных деструктивных реакций, характерных для обратимой реакции взаимодействия малоактивного алициклического диангидрида с диаминодифенилоксидом.

**Таблица 2**  
**Свойства продуктов поликонденсации диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты с диаминодифенилоксидом в присутствии ПВП**  
(Rастворитель смесь ТГФ — вода; 25°)

Соединение	[η], дL/g (ДМСО)	Количество NH <sub>2</sub> -групп, г-экв/г	Степень полимеризации ПАК
Поликомплекс 3	0,33	31	8
Поликомплекс 4	0,34	6,2	40
Надосадочная жидкость 3	0,15	70	6
Надосадочная жидкость 4	0,14	78	5

Диаминодифенилоксид очищали сублимацией в вакууме 0,7 Па при 180°.

Поливинилпиридин получали радикальной полимеризацией 4-винилпиридина в толуоле при 60°, инициатор — перекись бензоила. Полимер фракционировали методом дробного осаждения в смеси метанол — этилацетат. Использовали фракцию с  $M=300\ 000$ .

ПАК синтезировали в растворе ТГФ, сушили при комнатной температуре и остаточном давлении 0,7 Па.

ДМСО и ТГФ очищали по общепринятым методикам.

Вязкость полимеров определяли в вискозиметре типа Уббеллоде.

ИК-спектры записывали из таблеток КВг на спектрофотометре «Specord IR-75».

Спектры  $^1\text{H-NMR}$  получены на спектрометре «Tesla BS 476» при рабочей частоте 60 МГц.

Состав поликомплексов рассчитывали по количеству дифенилоксидных фрагментов, определенному методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре «Specord UV-VIS». Анализировали растворы поликомплексов в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; концентрацию дифенилоксидных фрагментов определяли из оптической плотности полосы 280 нм, пользуясь калибровочным графиком зависимости  $D_{280}$  от соотношения ПВП и ПАК в сернокислотном растворе смеси полимеров.

Концентрацию концевых аминогрупп определяли по методике [12].

Степень полимеризации ПАК рассчитывали по формуле  $n=1/(1-x)$ , где  $x$  — количество прореагировавших аминогрупп.

Диангидрид трициклодецентетракарбоновой кислоты очищали экстракцией бензолом в аппарате Сокслета, перекристаллизовывали из уксусного ангидрида, промывали серным эфиrom и сушили до постоянного веса при 100° и остаточном давлении 0,7 Па, т. пл. 349°.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Higashi F., Coto M., Nakano Y., Kakinoki H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 851.
2. Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 723.
3. Hattori M., Nakagawa H., Kinoshita M. Macromol. Chem., 1980, v. 181, № 11, p. 2325.
4. Кабанов В. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243.
5. Изумрудов В. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2488.
6. Соломин В. А., Мессерле П. Е., Жубанов Б. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 243, с. 397.
7. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Аветисян Н. Г., Мусеев Б. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2500.
8. Bimendina L. A., Becturov E. A., Roganov V. V. Chem. zvesti, 1976, № 3, p. 301.
9. Воронцов Е. Д., Панов В. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2412.
10. Денисов В. М., Колычев А. И., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Бессонов М. И., Глухов Н. А., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1556.
11. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетерополиклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 71.
12. Выгодский Я. С., Спирина Т. Н., Нечаев П. П., Чудина Л. И., Заиков Г. Е., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1516.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
23.XI.1984

## FEATURES OF POLYCONDENSATION OF TRICYCLODECENOTETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE WITH DIAMINODIPHENYL OXIDE IN THE PRESENCE OF POLY-4-VINYLPYRIDINE

Zhubanov B. A., Solomin V. A., Lyapunov V. V.

### Summary

The features of polycondensation of tricyclodecenotetra carboxylic dianhydride with diaminodiphenyl oxide in the presence of poly-4-vinylpyridine have been studied. The formed oligomer molecules of polyamidoacid are shown to react with poly-4-vinylpyridine with formation of polycomplexes of the composition [poly-4-vinylpyridine] : [polyamidoacid] = 3 : 1. Only the most high-molecular part of polyamidoacid participates in this reaction. The structure of the polycomplex has been studied by IR- and  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy methods. The possibility of fast imidization of carboxyamide units in the complex with poly-4-vinylpyridine at room temperature is shown.