

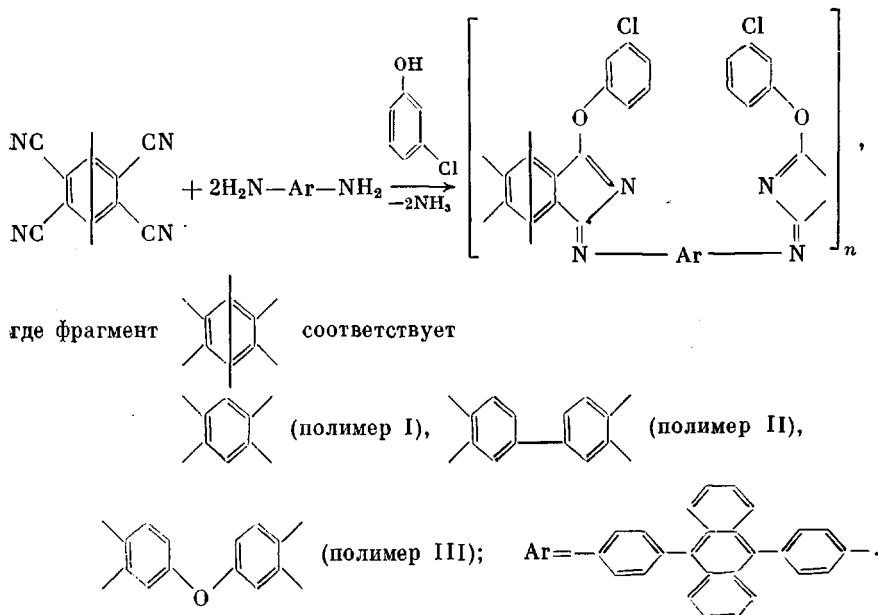
УДК 541.64:542.954

**ПОЛИИЗОИНДОКСАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ
ДИАМИНОДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА**

Силинг С. А., Ронова И. А., Феофанов Б. Н., Цейтлин Г. М.,
Виноградова С. В., Павлова С.-С. А., Коршак В. В.

Синтезированы полизоиндооксазены на основе диаминодифенилантрацена и исследованы их свойства. Методом Монте-Карло рассчитаны значения сегментов Куна для полученных полимеров. Установлено, что полимер на основе пиromеллитонитрила и *n*-диаминодифенилантрацена не в состоянии образовывать клубок и существует в форме жестких стержней. Этот полимер является наиболее жесткоцепным из известных в настоящее время полимеров.

Описаны полизоиндооксазены (ПИИ), получаемые поликонденсацией тетранитрилов тетракарбоновых кислот с одно- и двухъядерными ароматическими диаминами в фенолах с $pK_a < 9,3$ [1]. Поскольку известно, что введение конденсированных ароматических фрагментов в полимерную цепь существенно влияет на свойства полимеров [2], цель настоящей работы — синтез и изучение свойств ПИИ на основе диаминодифенилантрацена (ДАА). В качестве нитрильной компоненты были использованы пиromеллитонитрил (I), а также тетранитрилы дифенил- (II) и дифенилоксидтетракарбоновых кислот (III).



Поликонденсацию проводили в *m*-хлорфеноле (pK_a 9,02 [3]) в токе аргона при 180° и суммарной концентрации реагентов 0,4 моль/л. Реакцию контролировали по выделению аммиака и считали законченной при резком замедлении его выделения. Полимер выделяли из реакционного раствора осаждением в изопропанол с последующей экстракцией ацетоном в течение 24 ч.

Оказалось, что процесс поликонденсации определяется строением исходного тетранитриала (TH). Так, если при поликонденсации двухъядерных TH с ДАА полимеры II и III находятся в растворе до конца

синтеза (степень завершенности реакции по аммиаку $\alpha=98-99\%$), то полимер I на основе цирромелитонитрила начинает выпадать в осадок уже при $\alpha=30\%$, а максимальная степень завершенной реакции составляет 77%. Кроме выпавшего в осадок полимера I из реакционного раствора был выделен растворимый продукт, который согласно данным элементного анализа представляет собой димер. Найдено, %: C 70,99; H 3,91, Cl 9,01. $C_{68}H_{38}N_{11}O_3Cl_3$. Вычислено, %: C 70,28, H 4,04, Cl 8,46.

Строение полученных ПИИ подтверждается данными ИК-спектроскопии ($\lambda_{CO}=1240 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_{CN}=1660 \text{ см}^{-1}$). Некоторые свойства полимеров представлены в табл. 1.

Как следует из таблицы, термические характеристики ПИИ практически не зависят от строения элементарного звена полимера. Так, по данным ТГА на воздухе температура 5%-ной потери в весе для всех исследованных полимеров составляет 380–400°, что связано, по-видимому, с отщеплением боковых ароксильных групп при относительно низкой температуре. Полимеры не деформируются до температуры интенсивного разложения.

Обращает на себя внимание тот факт, что полимер I (табл. 1) значительно отличается по растворимости от всех исследованных ПИИ. Если ПИИ II–V, как и другие синтезированные ранее ПИИ на основе пиромеллитонитрила, хорошо растворимы в аprotонных растворителях и муравьиной кислоте, то полимер I, выпавший в осадок в процессе синтеза, не растворяется даже в концентрированной серной кислоте при 20°. Растворение в кипящей серной кислоте сопровождается деструкцией полимера I, что подтверждается данными масс-спектрометрии.

Это позволяет полагать, что отсутствие растворимости у полимера I определяется совместным вкладом пиромеллитонитрила и ДАА, и связано с повышенной жесткостью полимерной цепи.

Для проверки этого предположения были вычислены конформационные параметры ряда полимеров (табл. 2). Полимеры были выбраны таким образом, чтобы проследить, как строение аминной или нитрильной компоненты влияет на жесткость полимера в целом. Расчеты проводили

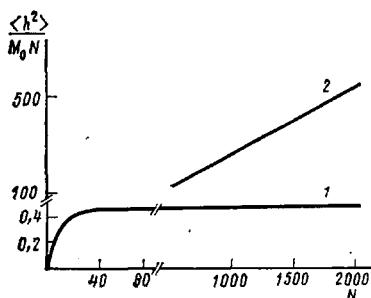
Таблица 1

Некоторые свойства полизоиндоксазенов

Полимеры		—Ar—	Выход, %	$\eta_{sp}^H(\text{HCOOH}, 25^\circ)$, дL/g	Растворители, в которых растворяется полимер	Температура 5%-ной потери в весе, °C
I			90	—	Нерастворим	395
II		»	98	0,43	HCOOH H_2SO_4 N-метил-2-пирролидон	380
III		»	97	0,22	То же	385
IV			95	0,34	N-метил-2-пирролидон нитробензол HCOOH, ДМФА	400
V	»		95	0,31	То же	400

Примечание. Температура 5%-ной потери в весе определена по данным ТГА на воздухе при скорости подъема температуры 4,5 град/мин.

Зависимость $\langle h^2 \rangle / M_0 N$
от N для полимеров I'
(1) и I (2), вычислен-
ная прямым машинным
экспериментом



методом Монте-Карло в предположении свободного вращения вокруг виртуальных связей по программе, описанной ранее [4].

Геометрическое строение повторяющихся звеньев полимеров моделировано на основании литературных данных о строении простых органических соединений. Строение нитрильной компоненты хорошо аппроксимируется данными рентгеноструктурного анализа гексазоциклоана на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира [5]. Для конструирования аминного фрагмента использовали данные электронографического исследования строения в парах антрацена и бензола [6, 7].

В табл. 2 приведены длины виртуальных связей, углы, дополнительные к углам между виртуальными связями, условия вращения вокруг виртуальных связей и вычисленные методом Монте-Карло значения сегментов Куна. В этих полимерах свободное вращение запрещено в двух случаях: вокруг связей $N-C$, поскольку они являются полуторными, т. е. меньше суммы ковалентных радиусов азота и углерода; вокруг тех виртуальных связей, которые проходят внутри цикла, но при этом не представляют собой ось его симметрии (например, внутри фенильного кольца, замещенного в мета-положении (полимер I', табл. 2)). Это запрещение вызвано тем, что при повороте вокруг такой виртуальной связи происходит скручивание цикла. Кроме того, в этих случаях всегда реализуется *цис*-конформация.

Описанный нами в работе [4] метод расчета конформационных параметров макромолекул прямым машинным экспериментом позволяет получить зависимость $\langle h^2 \rangle / M_0 N$ от N , где $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи длиной N (N – число повторяющихся звеньев в макромолекуле) (рисунок). Обычно такая кривая выходит на плато при $N > 20$ и слабо колеблется относительно средней величины. Приведенная на рисунке кривая 1 получена при расчете конформационных параметров полимера I'. Среднее значение функции $\langle h^2 \rangle / M_0 N$ на плато и есть та величина, из которой вычисляется значение сегмента Куна $A_{cb} = \frac{\langle h^2 \rangle}{M_0 N} \frac{M_0}{L_0}$, где M_0 – молекулярный вес звена, L_0 – его контурная длина. При расчете конформационных параметров полимера I в отличие от известных ранее полимеров имеет место линейная зависимость $\langle h^2 \rangle / M_0 N$ от N , не выходящая на плато (рисунок). Следовательно макромолекула полимера I настолько жесткая, что не может образовывать клубок, и остается в форме прямого жесткого стержня для любого числа звеньев. Поэтому к такому полимеру не применимо понятие сегмента Куна.

Высокая жесткость полимера I обусловлена наличием только одной виртуальной связи, вокруг которой возможно вращение. Остальные связи образуют неподвижный фрагмент в *цис*-конформации.

Жесткость полимера I намного превосходит жесткость таких жесткоцепных полимеров, как поли-*n*-бензамид и полииамидогидразид на основе терефталевой кислоты. Для этих полимеров нами по той же методике были вычислены сегменты Куна. Они составляют соответственно 440 и 498 Å. (Сегмент Куна для поли-*n*-бензамида, вычисленный на основании экспериментальных данных по вязкости растворов в серной кислоте и молекулярной массе, определенной методом светорассеяния, составляет 400 Å [7].)

Геометрическое строение элементарного

Полимер	Строение элементарного звена полимера
I	
II	
III	
I'	

* Виртуальные связи, углы и условия вращения записаны в порядке, указанном для поворотной конформации), 3 — вращение запрещено (циклическая конформация).

Замена в полимере I *n*-аминобензольного фрагмента дианилинантрацена на *m*-аминобензольный (табл. 2, полимер I') приводит к появлению трех виртуальных связей, вокруг которых может происходить вращение. Это значительно обогащает набор возможных конформеров и резко уменьшает жесткость полимера (сегмент Кона 24 Å). Замена пиromеллитонитрила на тетранитрий дифенил- или дифенилоксидетракарбоновой кислоты обусловливает появление в полимерах II и III дополнительных виртуальных связей, вокруг которых возможно вращение. Сегмент Кона при этом уменьшается до 40 и 32 Å.

Итак, полученный полизоиндоцазен на основе пиromеллитонитрила

Таблица 2

звена полимера и его параметры

Сегмент Куна, Å	Виртуальные связи, Å	Углы, град	Условия вращения *
-	14,03; 1,33; 5,26; 1,33	52; 74; 52; 74	1, 2, 3, 2
40	14,03; 1,33; 3,84; 1,48; 3,84; 1,33	52; 68; 43; 43; 68; 52	1, 2, 3, 1, 3, 2
32	14,03; 1,33; 3,84; 1,36; 1,36; 3,84; 1,33	52, 68, 43, 54, 43, 62, 52	1, 2, 3, 1, 1, 3, 2
24	1,33; 2,39; 5,79; 2,39; 1,33; 1,33; 5,26; 1,33	30, 30, 30, 30, 52, 74, 74, 52	1, 3, 1, 3, 1, 2, 3, 2

торяющемся звена полимера: 1 — вращение разрешено, 2 — вращение запрещено (*транс*-кон-

и дианилинантрацена является наиболее жесткоцепным из известных в настоящее время полимеров. Такая большая жесткость этого полимера определяет очень низкую подвижность сегментов цепи полимера и, как следствие, отсутствие растворимости его даже в концентрированной серной кислоте при кипении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Силинг С. А., Соловьев В. Н. // Докл. АН СССР 1975. Т. 222. № 1. С. 114.
2. Берлин А. А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 3. С. 502.
3. Альберт А., Сержент В. Константы ионизации кислот и оснований М.-Л., 1964. С. 179.
4. Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A., Pancratova L. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 18.
5. Линдеман С. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Пономарев И. И., Силинг С. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 2015.
6. Ketkar S. N., Fink M., Kelley M., Ivey R. S. // J. Molec. Struct. 1981. V. 77. № 1. P. 127.
7. Heenan R. K., Valenta E. J., Bartell L. S. // J. Molec. Struct. 1984. V. 79. № 6. P. 2683.
8. Arpin M., Strazielle C. // Polymer. 1974. V. 18. № 2. P. 591.

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

Поступила в редакцию
24.II.1986

POLYISOINDOXAZENES ON THE BASIS OF DIAMINODIPHENYL ANTHRACENE

Silling S. A., Ronova I. A., Feofanov V. N., Tseitlin G. M.,
Vinogradova S. V., Pavlova S.-S. A., Korshak V. V.

Summary

Polyisoindoxazenes on the basis of diaminodiphenyl anthracene have been synthesized and their properties have been studied. The values of the Kuhn segments for these polymers have been calculated by the Monte Carlo method. The polymer obtained from pyromellite nitrile and *p*-diaminodiphenyl anthracene is not capable to form the coil structure and exists in the form of rigid rods. This polymer is the most rigid among all known polymers.