

УДК 541.64:542.954

ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА¹

© 2000 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*, С. А. Шевелев**,
М. Д. Дутов**, И. А. Вацадзе**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 19.10.99 г.
Принята в печать 30.12.99 г.

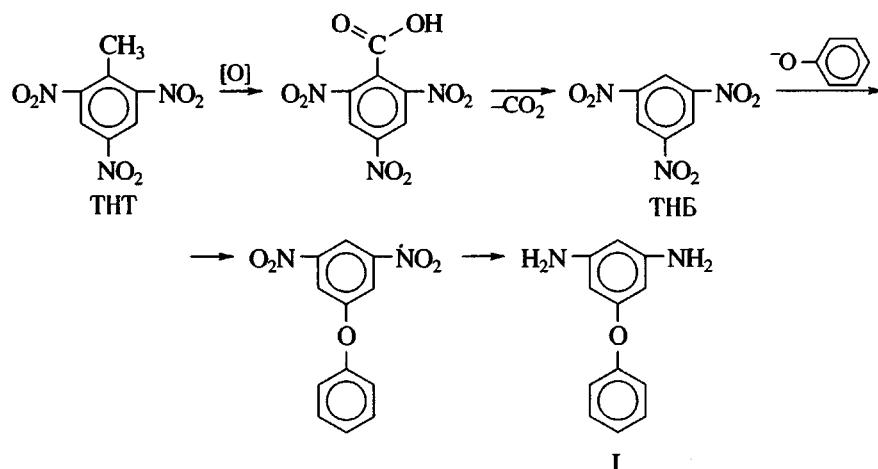
Взаимодействием 3,5-диаминодифенилоксида (производного 2,4,6-тринитротолуола) и хлорангидридов тере- и изофталевой кислот получены растворимые в органических растворителях полiamиды, обладающие относительно низкими температурами стеклования при сохранении высокой термостойкости.

Ароматические полiamиды (АПА), простейшими представителями которых являются полим-фенилензофталамид (ПМФИА) и поли-n-фенилентерефталамид (ППФТА), обладают хорошими термическими и механическими характеристиками [1–3], однако в большинстве своем плохо перерабатываются в изделия в связи с высокими температурами размягчения и ограниченной растворимостью в органических растворителях [4]. Одним из наиболее эффективных подходов к улучшению растворимости АПА является введение в их макромолекулы объемных заместителей – таких, как галогены [5–7], метильные [8], метоксильные [9], феноксидные [4, 10], бензоксазол-2-ильные [11], бензтиазол-2-ильные [11] группы, а также ряд более сложных группировок [12–15]. В большинстве случаев синтез мономеров, содержащих соответствующие заместители, связан со значительными трудностями и с использованием дорогих и малодоступных исходных веществ.

В продолжение наших работ [16–25] по синтезу конденсационных полимеров на основе 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) – очень доступного и дешевого взрывчатого вещества, производимого в промышленных масштабах [16], мы осуществили синтез *n*-фенилендиамина, содержащего феноксидный заместитель, а именно, 3,5-диаминодифенилоксида (I), а также полизофтальамида и политетрафталамида на его основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I синтезировали в соответствии со схемой, базирующейся на методике [19], включающей деметилирование ТНТ до 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) [26], замещение одной нитрогруппы в ТНБ на фенокси-группу [19] и последующее восстановление полученного таким образом динитросоединения:

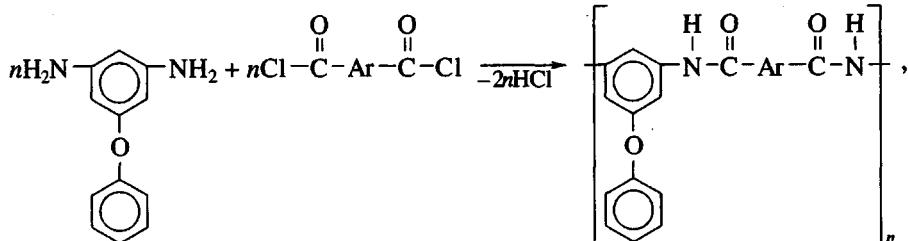


¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 419).

Строение полученных промежуточного динитросоединения и целевого диамина было подтверждено данными элементного анализа, ИК-,

ЯМР- и масс-спектроскопии.

Синтез АПА на основе соединения I проводили в соответствии со схемой



где $-Ar-$ = , .

В качестве сомономеров I использовали наиболее доступные и распространенные дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот – изофталоилхлорид и терефталоилхлорид.

Синтез АПА осуществляли с применением низкотемпературной поликонденсации в растворе [1, 2] в среде N-метил-2-пирролидона (МП) и хлороформа с использованием триэтиламина в качестве акцептора HCl. Температура поликонденсационных процессов составляла 20°C, продолжительность реакций 2 ч. Все реакции синтеза АПА протекали гомогенно и приводили к получению полимеров с умеренными вязкостными и молекулярно-массовыми характеристиками (таблица). Сравнение результатов синтезов АПА в различных растворителях показало, что полiamидирование в среде МП приводит к АПА с более высокими вязкостными и молекулярно-массовыми характеристиками.

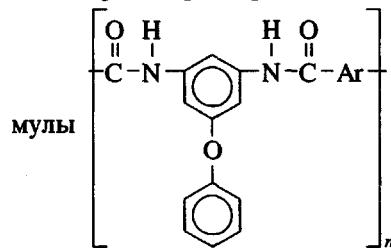
Все синтезированные АПА полностью растворялись в МП, DMAA, ДМФА, *m*-крезоле и смеси тетрахлорэтана с фенолом (1 : 3). Температуры стеклования полизофталоамидов составляли, в зависимости от ММ, 236–252°C, а политерафталоамиды – 246–275°C. Эти значения существенно ниже приводимых для незамещенных АПА соответствующего строения (290°C и выше 480°C соответственно [1]), что свидетельствует о пластифицирующем эффекте феноксидных заместителей, отмеченном ранее применительно к ПИ [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 3,5-динитродифенилоксида

К смеси 2.35 г (0.025 моля) фенола, 20 мл ДМСО и 0.0125 моля поташа при 80°C приливали раствор 5.33 г (0.025 моля) ТНБ в 5 мл ДМСО, нагревенного до 80°C, выдерживали при этой температуре 3 ч и выливали в 125 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 3,5-динитродифенилоксида 6.2 г (95%). $T_{\text{пл}} = 119\text{--}120.5^{\circ}\text{C}$.

Некоторые характеристики полiamидов общей фор-



$-Ar-$	$\eta_{\text{пп}} (\text{МП}, 0.5\%, 25^{\circ}\text{C}), \text{дл/г}$	$M_w \times 10^{-3}$	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}, ^{\circ}\text{C}$	Выход, %
	0.55*	31	252	356	100
	0.46**	23	236	400	98
	1.05*	58	275	400	100
	0.38**	17	246	350	95

Примечание. M_w измерена методом седиментации в МП, T_c – термомеханическим методом и $T_{10\%}$ – методом динамического ТГА (воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин).

*Полiamиды, синтезированные в МП и ** в хлороформе в присутствии триэтиламина.

ИК-спектр: 1540 (ν_{as} NO₂), 1345 (ν_s NO₂), 1250 см⁻¹ (ν_{as} C—O). Масс-спектр: 260 (M⁺).

Найдено, %: C 55.80; H 3.20; N 10.90.
Для C₁₂H₈N₂O₅
вычислено, %: C 55.39; H 3.20; N 10.77.

Синтез 3,5-диаминодифенилоксида

К смеси 6.5 г (0.025 моля) 3,5-динитродифенилоксида, 6.5 мл метанола и 9.7 мл (0.2 моля) гидразингидрата при 35–40°C приливали порциями суспензию 0.65 г никеля Рэнэя в метаноле. Температуру повышали до 64°C, выдерживали 1 ч, после чего отфильтровывали катализатор, упаривали спирт, остаток перегоняли в вакууме и получали 4.8 г (96%) соединения I. $T_{пл} = 92\text{--}93^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр: 3440, 3360, 3210 (ν NH₂), 1630 (δ NH₂), 1200 см⁻¹ (ν_{as} C—O). Масс-спектр: 200 (M⁺).

Найдено, %: C 72.20; H 6.10; N 13.81.
Для C₁₂H₁₂N₂O₁
вычислено, %: C 71.98; H 6.04; N 13.99.

Синтез полiamидов в МП

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, вводом для аргона, капельной воронкой помещали 0.5 г (0.0025 моля) 3,5-диаминодифенилоксида и 2.5 мл МП. После растворения диамина в раствору присыпали 0.51 г (0.0025 моля) хлорангидрида тере- или изофталевой кислоты. При этом происходило разогревание реакционной смеси. Через 10 мин она загустевала. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 2 ч и высаживали в метанол, промывали метанолом в аппарате Сокслета в течение 5 ч и сушили при 70°C и 20 Па. Выход полимера количественный.

Найдено, %: C 72.70; H 4.28; N 8.48.
Для C₂₀H₁₄N₂O₃
вычислено, %: C 72.51; H 4.17; N 8.32.

Синтез полiamидов в хлороформе

К раствору 0.5 г (0.0025 моля) 3,5-диаминодифенилоксида и 0.5 г (0.005 моля) триэтиламина в 1.5 мл хлороформа приливали раствор 0.51 г (0.0025 моля) хлорангидрида тере- или изофталевой кислоты в 1 мл хлороформа. Реакционный раствор перемешивали при комнатной температуре 2 ч, после чего выливали в метанол. Полимер отфильтровывали, промывали метанолом в

аппарате Сокслета в течение 5 ч и сушили при 70°C и 20 Па. Выход 95–98%.

Найдено, %: C 72.37; H 4.26; N 8.45.
Для C₂₀H₁₄N₂O₃
вычислено, %: C 72.51; H 4.17; N 8.32.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975. С. 253.
- Morgan P.W. // Chemtech. 1979. V. 9. P. 316.
- Cassidy P.E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
- Kakimoto M.-A., Yoneyama M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 1. P. 149.
- Nagata M., Kiyotsukuri T., Uchida M. // Sen-i Gakkai-shi. 1980. V. 36. P. 493.
- Kapuscinska M., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 12. P. 3989.
- Diaz R.F., Tagle L.H., Padilla M.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 7. P. 2043.
- Takatsuka R., Uno K., Toda F., Iwakura Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1977. V. 15. № 8. P. 1905.
- Chaudhuri A.K., Min B.Y., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 10. P. 2949.
- Kricheldorf H.R., Schmidt B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5471.
- Mikroyannidis J.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5177.
- Kricheldorf H.R., Schmidt B., Burger R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5461.
- Spiliopoulos I.K., Mikroyannidis J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 9. P. 1685.
- Spiliopoulos I.K., Mikroyannidis J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 9. P. 1703.
- Lozano A.E., de Abajo J., de la Campa J.G., Preston J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 12. P. 1987.
- Тартаковский В.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Шахнес А.Х., Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Андриевский А.М. // Конверсия. 1994. № 11. С. 7.
- Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Соломатина А.И., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. Пат. 2072350 Россия // Б.И. 1997. № 3.
- Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Трушкин А.М., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Андриевский А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 883.

19. Рusanов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1462.
20. Рusanов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2060.
21. Рusanов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Еськов А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 10. С. 1701.
22. Рusanов А.Л., Пригожина М.П., Комарова Л.Г., Шевелева Т.С., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 70.
23. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Reactive Polymers. 1996. V. 30. P. 279.
24. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1997. V. 122. P. 123.
25. Shevelev S.A., Dutov M.D., Korolev M.A., Sapozhnikov O.Yu., Rusanov A.L. // Mendeleev Commun. 1998. № 2. P. 69.
26. Garner W.E., Alberney C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. P. 213.

Substituted Poly(amides) Based on 3,5-Diaminodiphenyl oxide

A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, M. P. Prigozhina*, S. A. Shevelev,
M. D. Dutov**, and I. A. Vatsadze****

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

Abstract—Interaction of 3,5-diaminodiphenyl oxide (the derivative of 2,4,6-trinitrotoluene) with tere- and isophthalic acid chlorides leads to poly(amides) which are soluble in organic solvents, possess a rather low glass transition temperature, and retain high thermal stability.