

УДК 541.64:942.953

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ АРОМАТИЧЕСКИХ N-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ

© 2006 г. В. Ф. Бурдуковский, Д. М. Могионов, С. О. Ботоева, Ж. П. Мазуревская

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Поступила в редакцию 02.06.2005 г.

Принята в печать 01.12.2005 г.

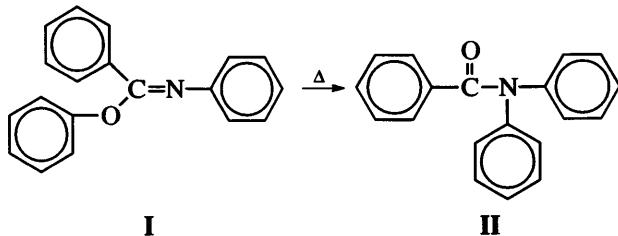
Обнаружена возможность превращения полииидатов, полученных поликонденсацией бисфенолов с имидоилхлоридами, в N-фенилзамещенные ароматические полиамиды. Перегруппировка происходит в результате термического воздействия при 260–340°C, а в растворе дифенилового эфира при 240°C. Полученные полимеры растворимы в органических растворителях и обладают высокой стойкостью к термоокислительной деструкции.

Одним из способов увеличения стойкости ароматических полиамидов к термоокислительной деструкции и способности к переработке является замещение подвижного атома водорода амидной связи на ароматический радикал т.е. получение N-фенилзамещенных ароматических полиамидов (**ФАПА**) [1, 2].

Цель настоящей работы – установление возможности применения перегруппировки полииидатов для синтеза ФАПА по механизму Чапмена [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально нами была исследована перегруппировка модельного соединения – бензанилиминоэфира в N-фенилбензанилид, которая известна как перегруппировка Чапмена.

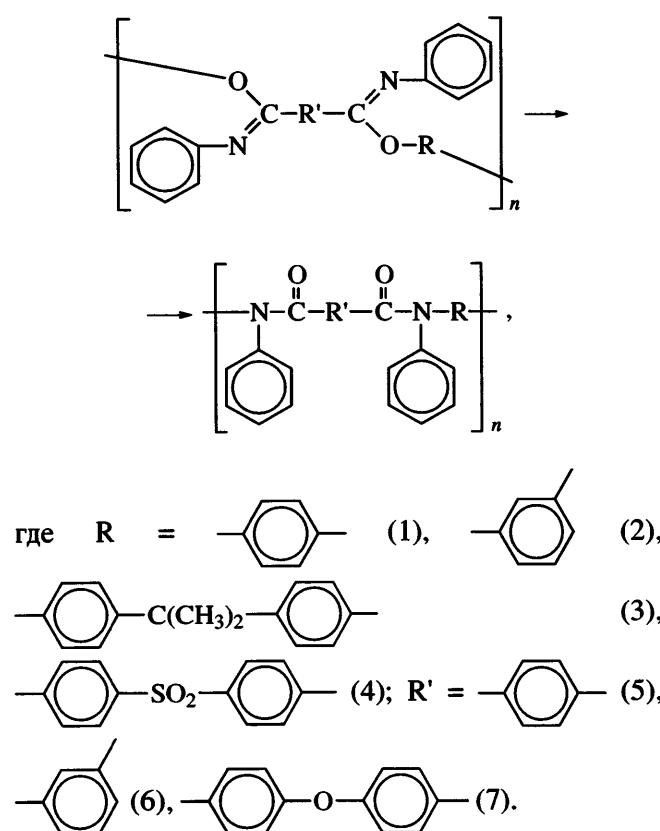


Нагревание соединения I при 250°C в течение 13 ч сопровождается полным изменением его ИК-спектра. В спектре соединения II характерическая полоса поглощения азометиновой связи (1651 см⁻¹) смещается к 1657 см⁻¹ (поглощение

E-mail: burdvit@mail.ru (Бурдуковский Виталий Федорович).

карбонильной связи). Малое смещение обусловлено возникающим сопряжением в соединениях I и II, при этом поглощение имидоэфирной связи при 1210 см⁻¹ отсутствует.

Положительный результат, достигнутый при изучении модельной реакции, позволил перейти к исследованию подобной перегруппировки в полииидатах, которая должна протекать по схеме



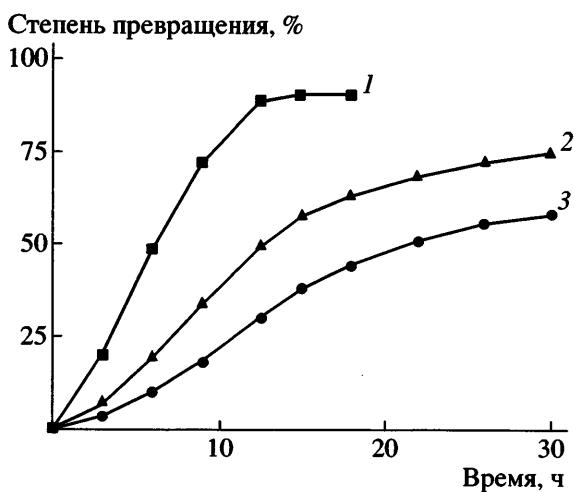


Рис. 1. Кинетические кривые превращения полииimidатов при термообработке: 1 – расплав полимера, 2 – стеклообразное состояние, 3 – пленка.

Возможность перегруппировки полимеров была исследована с использованием полииimidатов на основе 4,4'-дигидроксидифенилпропана ($R = 3$) и N,N'-дифенилимидоилизофталоилхлорида ($R' = 5$) в среде растворителя, в пленке, в расплаве и в стеклообразном состоянии. Степень превращения при перегруппировке оценивали по ИК-спектрам, сравнивая интенсивность поглощения имидоэфирной связи.

На рис. 1 приведены кинетические кривые превращения полииimidатов в результате термообработки. Термическая перегруппировка полииimidатов протекает с индукционным периодом и в расплаве заканчивается через 13 ч, достигая глубины превращения 89.9%. Перегруппировка в пленке и в стеклообразном состоянии завершается более чем за 30 ч.

Судя по вязкостным характеристикам при перегруппировке полииimidатов, не происходит заметного изменения ММ.

Кинетические кривые трансформации полииimidатов в нитробензоле и дифениловом эфире (ДФЭ) представлены на рис. 2. Следует указать на различный характер растворимости полимеров. Так, в нитробензоле полииimidаты растворялись сразу, минуя стадию набухания, тогда как в ДФЭ растворение происходило при нагревании выше 150°C. ММ полимера заметно не влияет на кинетику реакции, а увеличение концентрации



Рис. 2. Кинетические кривые превращения полииimidатов в растворе: 1 – в ДФЭ при 240°C, 2 – в ДФЭ при 200°C, 3 – в нитробензоле при 200°C.

более 26 мас. % способствует снижению степени конверсии.

В табл. 1 приведены условия получения некоторых ФАПА в расплаве и в ДФЭ при температуре 240°C и концентрации менее 25 мас. %.

Перегруппировка полииimidатов в ДФЭ протекает быстрее в случае более гибких полимеров, жесткие полимеры лучше трансформируются в расплаве. Полииimidаты на основе более кислого 4,4'-дигидроксидифенилсульфона превращаются в полиамиды легче, и реакция идет до большей глубины превращения.

Строение ФАПА подтверждено данными ИК-спектроскопии: характеристические полосы поглощения полииimidатов – азометиновая связь (1658 cm^{-1}) смещается в карбонильную область (1672 cm^{-1}), а поглощение имидоэфирной связи (1210 cm^{-1}) практически отсутствуют. Наиболее доказательными являются данные спектроскопии ЯМР ^{13}C , а именно, наличие сигнала при 165.8 м.д., свидетельствующего о появлении в цепи карбонильного атома углерода.

Полученные полиамиды, подобно соответствующим полииimidатам, растворимы в ДМФА, DMAA, DMSO, *m*-крезоле, пиридине, но в отличие от исходных полимеров в хлороформе растворяются лишь при нагревании.

Теплостойкость полимеров в результате превращения полииimidатов в ФАПА изменяется не-

Таблица 1. Условия перегруппировки полиимидата и степень конверсии

| Строение полиимидатов | | [η] (ДМФА), дл/г | <i>T</i> , °C | <i>τ</i> , ч | Степень конверсии, % | <i>τ</i> , ч | Степень конверсии, % |
|-----------------------|---|---------------------|---------------|--------------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| R' | R | | | | | в расплаве | |
| | | 0.36 | 340 | 14 | 92.4 | 12 | 76.6 |
| | | 0.38 | 330 | 14 | 93.6 | 11 | 81.4 |
| | | 0.40 | 310 | 14 | 90.3 | 11 | 84.0 |
| | | 0.41 | 340 | 14 | 95.5 | 11 | 76.1 |
| | | 0.44 | 290 | 13 | 89.9 | 10 | 92.5 |
| | | 0.38 | 320 | 13 | 92.7 | 11 | 84.7 |
| | | 0.39 | 300 | 14 | 90.4 | 11 | 85.4 |
| | | 0.43 | 300 | 14 | 91.6 | 10 | 93.4 |
| | | 0.46 | 260 | 13 | 90.5 | 10 | 96.8 |
| | | | | | | | |

значительно: $T_c = 275\text{--}318$ и $210\text{--}252^\circ\text{C}$ соответственно. По термостойкости синтезированные полиамиды существенно превосходят полиимиды; по данным ТГА, 10%-ная потеря массы наблюдалась при $454\text{--}487^\circ\text{C}$, что намного выше, чем у соответствующих исходных полиимидатов ($360\text{--}415^\circ\text{C}$).

Полиамиды обладают хорошими пленкообразующими свойствами; физико-механические характеристики пленок представлены в табл. 2.

Таким образом, обнаруженная нами реакция представляет собой новый способ получения пленкообразующих ФАПА, обладающих высо-

Таблица 2. Физико-механические свойства пленок полиамидов

| R | R' | σ , МПа | ϵ , % |
|---|----|----------------|----------------|
| | | 60.4 | 3.1 |
| | | 46.5 | 4.4 |
| | | 53.2 | 3.8 |
| | | 49.5 | 4.1 |
| | | 56.2 | 4.4 |
| | | 33.9 | 6.6 |

кой растворимостью и стойкостью к термоокислительной деструкции при сравнительно низкой теплостойкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензанилиминоэфир получали в реакционной колбе, снабженной вводом и выводом для аргона. В колбу с 250 мл абсолютного этанола и 0.3 моля фенола вводили небольшими порциями 0.25 моля Na с одновременным продуванием аргона. По окончании реакции медленно добавляли 0.25 моля N-фенилбензимидоилхлорида, растворенного в диоксане. Через 15 ч содержимое колбы выливали на лед и помещали в морозильную камеру на 10 ч. После размораживания осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из абсолютного этанола. Выход 87.4 %.

Найдено, %: C 83.18; H 5.90; N 4.95.

Для $C_{19}H_{15}NO$

вычислено, % C 83.52; H 5.49; N 5.13.

N-Фенилбензанилид получали перегруппировкой бензанилиминоэфира в атмосфере аргона, продолжительность реакции 13 ч. $T_{пл} = 179.5 - 179.8^{\circ}\text{C}$ (179.6°C [4]).

Полиимиды синтезировали в трехгорлой колбе объемом 50 мл, снабженной мешалкой, вводом и выводом для аргона. Загружали последовательно с одновременным продуванием арго-

на бисфенол 0.01 моля и N-метил-2-пирролидон, смесь гомогенизировали. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 0.02 моля триэтиламина и 0.01 моля имидоилхлорида. Гомогенизированную реакционную смесь погружали в баню. Температуру повышали до $170 - 180^{\circ}\text{C}$. Через 17–18 ч продукт высаждали в 2%-ный водный раствор аммиака, отфильтровывали, промывали постепенно 1%-ным раствором бисульфита натрия и водой, а затем сушили в вакуумном шкафу при $60 - 70^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы.

ФАПА синтезировали перегруппировкой соответствующего полиимидата в атмосфере аргона при условиях, указанных в табл. 1.

ФАПА получали также в атмосфере аргона перегруппировкой 10–15 мас. % соответствующего полиимидата в растворе ДФЭ; условия проведения реакций также указаны в табл. 1.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах "Specord IR-75" и "Specord UR-20" в диапазоне волновых чисел $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с КBr.

Спектры ЯМР ^{13}C полимеров записывали на спектрометре "Varian VXR-500S" с рабочей частотой 400 МГц в растворе DMSO-d_6 при концентрации 10–15 мас. %, внутренний эталон ТМС.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе

при скорости нагревания 5 град/мин. В качестве вещества сравнения использовали Al_2O_3 .

Термомеханический анализ выполняли на приборе Цетлина при постоянной нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания 100 град/ч.

Пленочные материалы получали поливом 18–20%-ного раствора полимера в ДМФА на стеклянную подложку.

Работа выполнена при поддержке Фонда со-действия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.В., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975.
2. Goyal M., Kakimoto M.-A., Imai Y. // J. Polym. Sci. A. 1998. V. 36. P. 2193.
3. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976.
4. Потехина А.А. Свойства органических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1984.

New Approach to Synthesis of Aromatic N-Phenyl-Substituted Polyamides

V. F. Burdukovskii, D. M. Mognonov, S. O. Botoeva, and Zh. P. Mazurevskaya

Baikal Institute of Nature Management, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakhyanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Buryatia, Russia

Abstract—It is shown that polyimides obtained by polycondensation of bisphenols with imidoyl chlorides may be transformed into N-phenylsubstituted aromatic polyamides. The rearrangement occurs as a result of heating at 260–340°C, and, in a diphenyl ether solution, at 240°C. The resulting polymers are soluble in organic solvents and demonstrate high thermooxidative stability.