

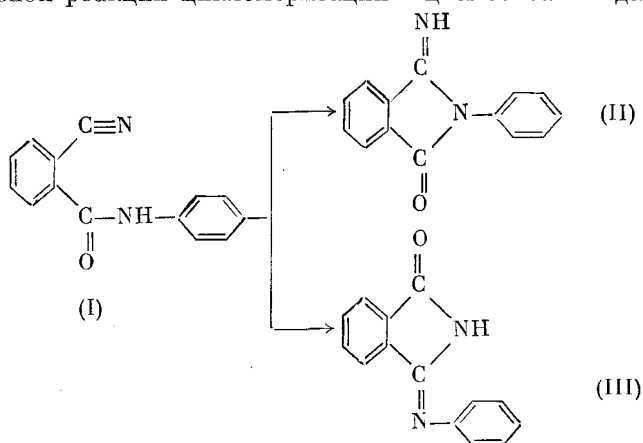
И. В. ВАСИЛЬЕВА, Э. Н. ТЕЛЕШОВ, А. Н. ПРАВЕДНИКОВ, Л. Д. ДЕРЮГИНА

# ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЯ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИНОИМИДОВ

(Представлено академиком К. А. Кочешковым 25 V 1971)

Наиболее распространенным методом синтеза термостойких гетероциклических полимеров является двухстадийный метод, заключающийся в получении на первой стадии растворимого, способного к переработке форполимера (обычно амидного типа), который при термической обработке в результате внутримолекулярной циклизации превращается в конечный полигетероцикл. Этим способом в настоящее время получен ряд ценных полимеров, среди которых наибольший интерес по комплексу свойств представляют полиимиды. Однако тот факт, что продуктами реакции циклизации наряду с полигетероциклом являются и низкомолекулярные продукты (чаще всего вода), значительно затрудняет переработку форполимеров, особенно при попытке получения массивных изделий или стеклопластиков. Эти трудности, по-видимому, могут быть преодолены путем синтеза форполимеров, способных превращаться в полимеры конечной структуры в результате изомеризации, т. е. без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов. Исследованию этой возможности и посвящена настоящая работа.

Нами было высказано предположение о том, что нитрильная группа, находящаяся в орто-положении к амидной группе, способна взаимодействовать с последней с образованием гетероцикла в результате изомеризационной циклизации — цикломеризации. Это предположение было проверено на модельной реакции цикломеризации *o*-цианбензанилида (I).



*o*-Цианбензанилид получен конденсацией *o*-цианбензоилхлорида с анилином в *N,N'*-диметилацетамиде (ДМА) при 10°; т. пл. 159—161°.

Найдено %: С 74,88; Н 4,69; N 12,31  
C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 75,70; Н 4,51; N 12,58

Изомеризацию I осуществляли нагреванием в растворе в высокополярном растворителе — ДМА или *N,N'*-диметилформамиде (ДМФА), при 150° или в расплаве в инертной атмосфере при 130—150°. По мере про-

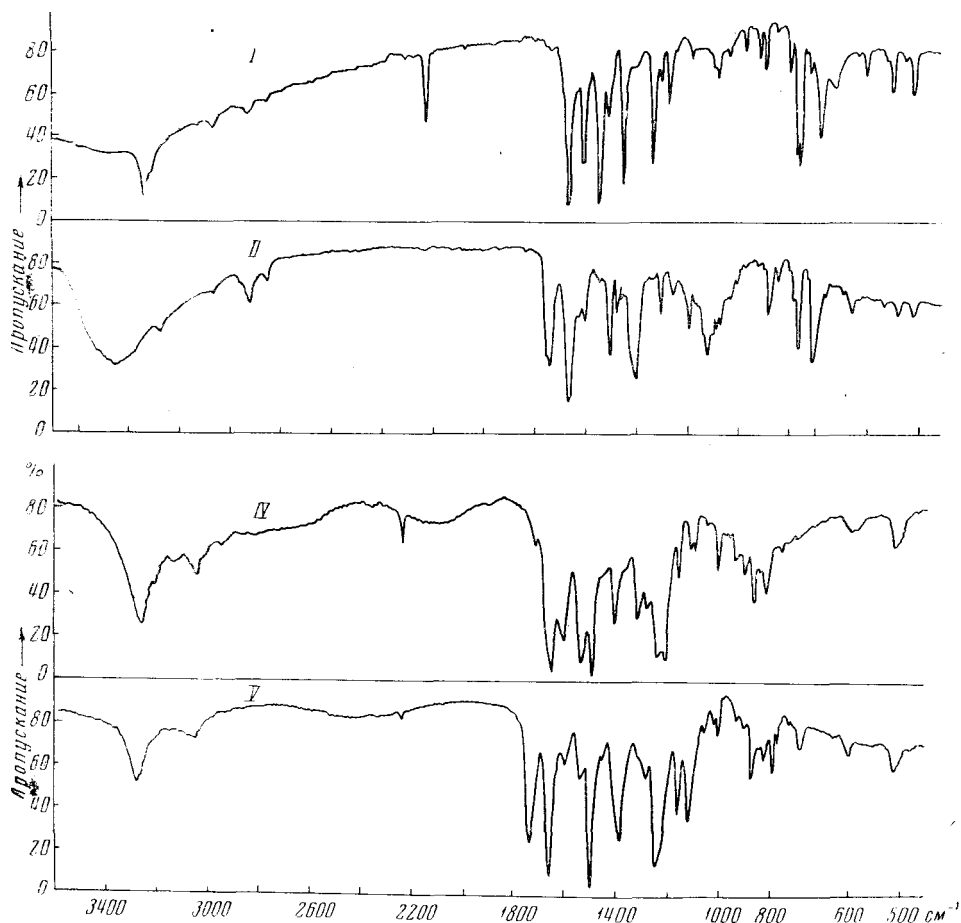


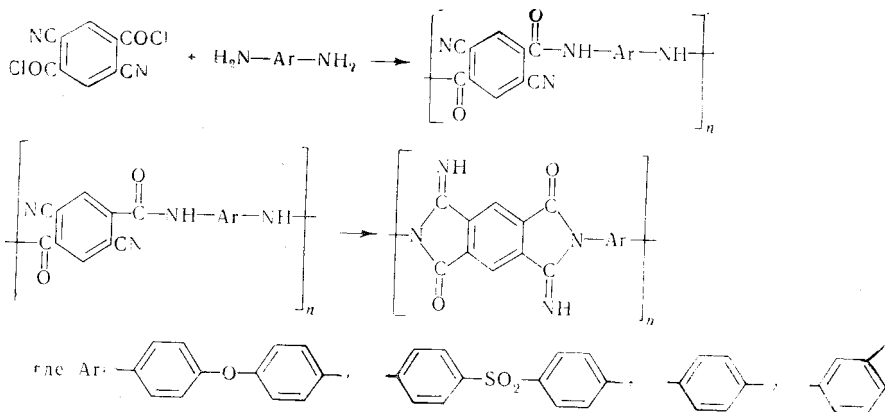
Рис. 1. Инфракрасные спектры *o*-цианбензанилида (I), 2-фенил-3-иминоизоиндолинона (II), полицианамида (IV) и полииминоимида (V); толщина пленки 5  $\mu$

течения изомеризации на и.-к. спектре (рис. 1) исчезала полоса поглощения нитрильной группы при  $2230\text{ см}^{-1}$ , исчезали полосы, характерные для амидной группы, и появлялись полосы поглощения при  $1670$  и  $1745\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ - и  $\text{C}=\text{NH}$ -группы). В результате изомеризации получали белое кристаллическое вещество с т. пл.  $146\text{--}148^\circ$  и элементарным составом  $\text{C } 74,91\%$ ;  $\text{H } 4,05$ ;  $\text{N } 12,36\%$ . Поскольку можно было ожидать образования двух изомеров II и III, структуру продукта изомеризации исследовали более подробно. Согласно (<sup>1</sup>), 3-(*N*-фенилимино)-изоиндолинон (III) при кипячении в разбавленной соляной кислоте в течение 5 мин. превращается во фталимид. Продукт изомеризации *o*-цианбензанилида в этих условиях почти количественно превращался во фталанил, идентифицированный по температуре плавления и и.-к. спектру. Кроме того, у.-ф. спектр полученного нами соединения отличался от спектра 3-(*N*-фенилимино)-изоиндолинона (<sup>2</sup>).

У.-ф. спектры (в спирте, концентрация  $5 \cdot 10^{-5}$  мол/л) 2-фенил-3-иминоизоиндолинона (II),  $\lambda_{\text{max}}(\text{\AA})$ : 2200; 2420; 2930; 3010; 3-(*N*-фенилимино)-изоиндолинона (III),  $\lambda_{\text{max}}(\text{\AA})$ : 2470; 2510; 2800; 2920; 3020; 3240; 3380.

Таким образом, термическая изомеризация *o*-цианбензанилида приводит к образованию 2-фенил-3-иминоизоиндолинона (II). Основываясь на результатах исследования модельной реакции, мы осуществили синтез по-

лимеров из дихлорангидрида 2,5-дициантерефталевой кислоты (ДЦТФХ) и ароматических диаминов:



2,5-Дициантерефталевую кислоту получали взаимодействием тетрахлорангидрида пиромеллитовой кислоты <sup>(3)</sup> с водным раствором аммиака (по аналогии с <sup>(4)</sup>). Полученную кислоту обрабатывали пятихлористым фосфором в среде четыреххлористого углерода при 50°. Строение ДЦТФХ с т. пл. 195—196° подтверждали данными элементарного анализа

Найдено %: Cl 28,59  
C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 28,10

и и.к. спектроскопией. Поликонденсацию ДЦТФХ с ароматическими диаминными проводили в высокополярных растворителях (ДМА, ДМФА и N-метилпирролидоне), при 0°, в атмосфере сухого инертного газа. Например, к раствору 0,277 г 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО) в 6,5 мл DMA при интенсивном перемешивании добавляли постепенно 0,357 г порошкообразного ДЦТФХ. По окончании добавления раствор перемешивали в течение 15 мин. при 0° и 1 час при комнатной температуре. При использовании различных диаминов были получены форполимеры с высоким молекулярным весом ( $\eta_{\text{лог}} = 0,5-1,65$ ).

В отличие от растворов полиамидокислот, разбавленные растворы полицианамидов (IV) устойчивы при хранении при комнатной температуре в течение длительного времени. Так, вязкость 0,5% раствора в DMA полимера из ДЦТФХ и ДАДФО оставалась практически постоянной в течение двух месяцев.

Из растворов форполимеров были получены ярко-желтые, гибкие и прочные пленки. Предел прочности при растяжении пленки полицианамида из ДЦТФХ и ДАДФО составлял 1200 кг/см<sup>2</sup> при относительном удлинении 10%.

Циклизацию полицианамидов осуществляли нагреванием пленки полимера в вакууме, в течение одного часа при 250° и одного

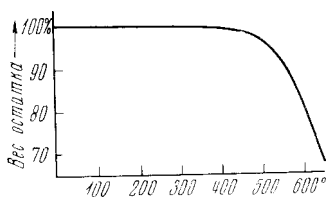
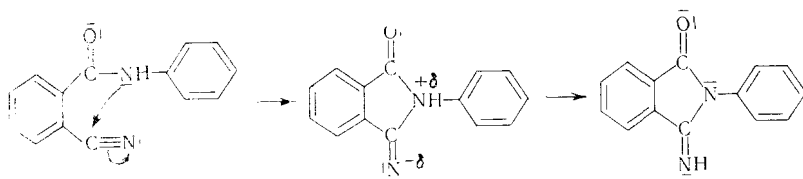


Рис. 2. Термогравиметрический анализ полииминоамида из ДЦТФХ и ДАДФО. Деструкция на воздухе, скорость нагрева 10 град/мин

часа при 290°. Сравнение и.к. спектра циклизованной пленки со спектром модельного соединения (рис. 1) показывает, что термическая обработка полицианамида приводит к внутримолекулярной изомеризационной циклизации с образованием полимера иминоимидной структуры (V). Механизм изомеризационной циклизации полицианамидов может включать в себя или нуклеофильную атаку атома углерода неподеленной

электронной парой азота с последующим переходом протона



или непосредственную атаку атома азота протоном. В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие эти предположения, хотя предварительные результаты исследования влияния различных заместителей на скорость циклизации позволяют отдать предпочтение первому механизму.

Таблица 1

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов деструкции полииминоимида и полиимида в вакууме при скорости нагревания образца 2 град/мин

| Продукты        | Полииминоимид             |          |            | Полиимид                  |          |            |
|-----------------|---------------------------|----------|------------|---------------------------|----------|------------|
|                 | т-ра начала выделения, °C | мол. %   |            | т-ра начала выделения, °C | мол. %   |            |
|                 |                           | при 550° | при 630° * |                           | при 550° | при 630° * |
| CO              | 400                       | 29,2     | 70,4       | 420                       | 8,4      | 68,6       |
| HCN             | 415                       | 3,0      | 13,2       | 495                       | 0,2      | 3,0        |
| CO <sub>2</sub> | 400                       | 7,5      | 12,5       | 360                       | 4,8      | 23,9       |
| H <sub>2</sub>  | 550                       | 0,3      | 3,9        | 480                       | 0,5      | 3,9        |
| CH <sub>4</sub> | 540                       | 0,02     | 0,3        | 545                       | 0,05     | 0,6        |

\* Сумма компонент при 630° принята за 100%.

Полииминоимиды отличаются хорошими физико-механическими свойствами и высокой термостойкостью. Так, синтезированный нами полииминоимид на основе ДЦТФХ и ДАДФО имел предел прочности при растяжении 1800 кг/см<sup>2</sup> при относительном удлинении 5%. Полииминоимиды довольно устойчивы к кислотному гидролизу (при этом они превращаются в соответствующие полиимиды) и, подобно полиимидам, разлагаются под действием щелочей. Согласно данным т.г.а. (рис. 2), термостойкость полииминоимидов сравнима с термостойкостью соответствующих полипиромеллитимидов. Анализ газообразных продуктов деструкции полииминоимидов на основе ДЦТФХ и *m*-фенилендиамин также показывает, что по термостабильности этот класс полимеров близок к полипиромеллитимидам (табл. 1). Низкий по сравнению с CO выход HCN показывает, что иминогруппа иминоимидного цикла достаточно устойчива при термической деструкции.

Таким образом, в работе показано, что реакцией низкотемпературной поликонденсации 2,5-дициантерефталойлхлорида с ароматическими диаминами могут быть получены высокомолекулярные, пленкообразующие полицианамиды, которые термически изомеризуются в новый класс термостойких полимеров — полииминоимиды.

Авторы выражают благодарность Л. А. Оксентьевич и Р. М. Кромайте за проведение масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов деструкции полимеров.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
25 V 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. A. Elwidge, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1953, 3599. <sup>2</sup> J. A. Elwidge, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1952, 5000. <sup>3</sup> Ervin Ott, Ann. Chem. 392, 273 (1912). <sup>4</sup> U. S. Pat. 3 284 446; Chem. Abstr., 66, 75997 b. (1967).