

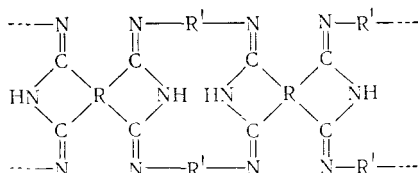
УДК 541.127+547.7

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА,
С. А. СИЛИНГ, В. Н. СОЛОВЬЕВ

ПОЛИИЗОИНДОКСАЗЕНЫ — НОВЫЙ КЛАСС ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Известно ^(1, 2), что при поликонденсации тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами в феноле получают полимеры с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланы.



где R — остаток тетранитрила, R' — остаток диамина.

Фенол при этом участвует в образовании промежуточного продукта ⁽²⁾, но не входит в состав полимера, являясь в конечном счете реакционной средой.

Нами установлено, что при проведении поликонденсации тетранитрилов тетракарбоновых кислот с диаминами в среде фенола, содержащего электрооакцепторный заместитель, последний становится одним из реагентов, участвующих в образовании полимера. Учитывая это, представлялось целесообразным исследовать влияние природы заместителя в фенольном ядре на направление поликонденсации, строение и свойства образующихся полимеров. С этой целью в качестве модельного взаимодействия нами была осуществлена конденсация фталодинитрила с *n*-фенилендиаминном и 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуореном в *n*-нитрофеноле, *m*- и *p*-хлорфенолах, а также для сравнения в фенолах с электронодонорным заместителем — *m*- и *p*-крезолах. При исследовании продуктов реакции оказалось, что если в феноле ⁽²⁾ и крезолах конденсация протекает с образованием макрогетероциклических соединений, то при проведении конденсации в фенолах с электрооакцепторными заместителями реакция останавливается на стадии образования промежуточных соединений и протекает, по-ви-

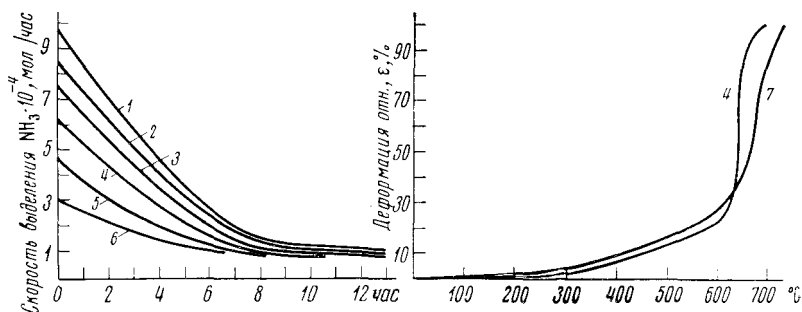


Рис. 1

Рис. 1. Влияние природы фенола на скорость выделения NH_3 при поликонденсации пиромеллитонитрила с 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуореном при 180°C и концентрации 0,3 мол/л. 1 — *p*-нитрофенол; 2 — *m*-хлорфенол; 3 — *p*-хлорфенол; 4 — фенол; 5 — *m*-крезол; 6 — *p*-крезол

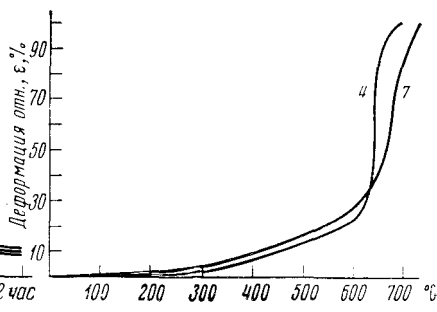
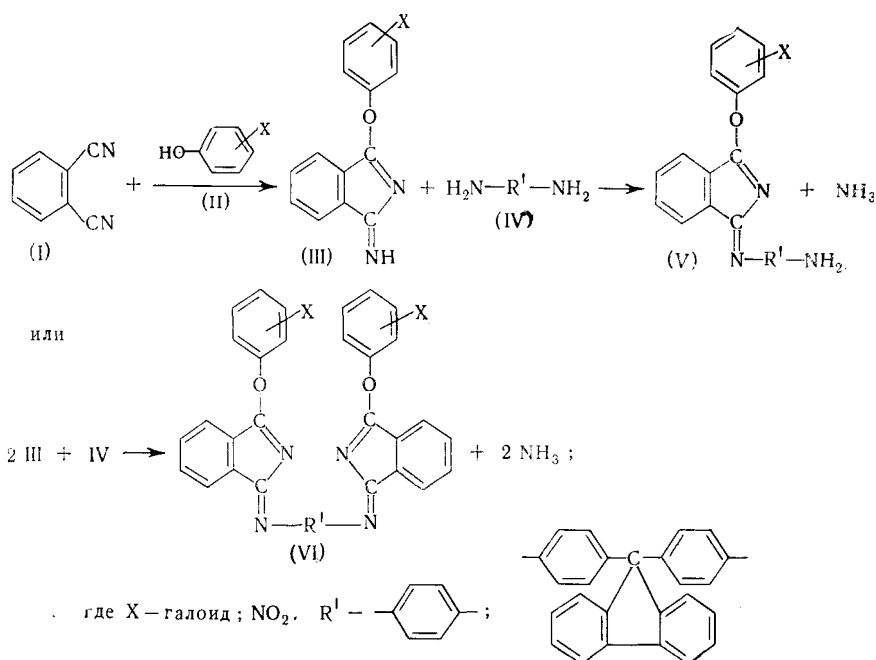


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров №№ 4 и 7

димому, по следующей схеме:



Строение вещества V и VI подтверждается данными микроанализа и и.к.с. Так, в и.к. спектрах соединений, синтезированных в *п*-нитрофеноле, имеются полосы 1350 и 1530 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям групп NO₂.

В и.к. спектрах соединений, полученных конденсацией фталодинитрила с 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуореном при молярном соотношении 2:1 в фенолах с электроноакцепторными заместителями, полностью отсутствует полоса поглощения 3400—3600 см⁻¹, характерная для =NH-связи макрогетероцикла, что соответствует только структуре VI.

Таблица 1

Зависимость степени завершенности реакции, выхода и некоторых свойств полиизоиндоксазенов на основе пиромеллитонитрила от строения диамина и фенола

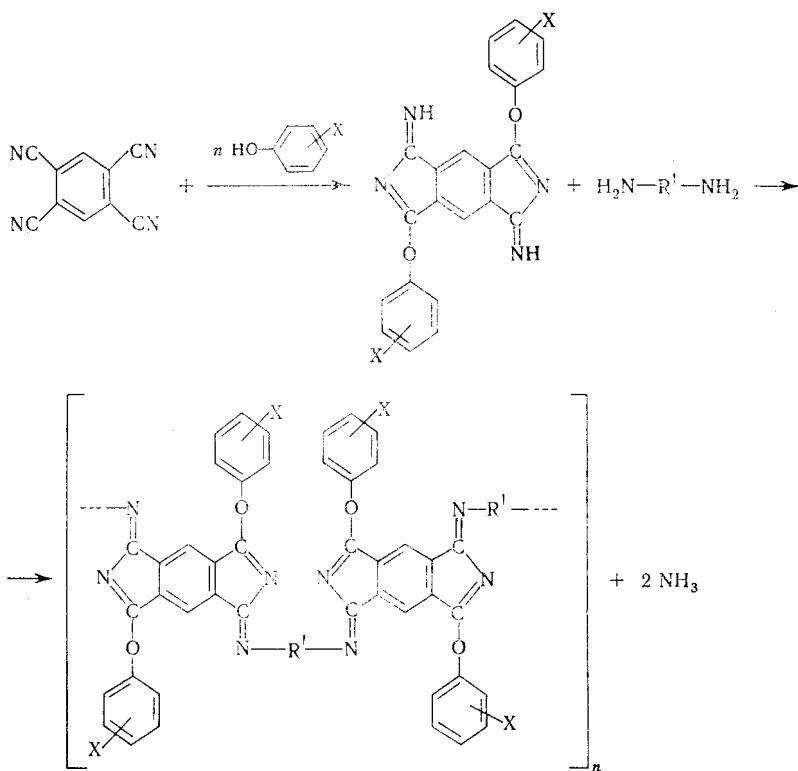
№ п.п.	Диамины	Фенольная реакционная среда	Степень завершенности реакции	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$ в N-МП, дл/г	Растворители, в которых полимер растворяется *	Т-ра начала разложения на воздухе по д.т.г., °С **
1	9,9-Бис-(4-аминофенил)-флуорен	<i>о</i> -Нитрофенол	94	85	0,16	ДМСО, ГМФА, N-МП, нитробензол	350
2	То же	<i>м</i> -Нитрофенол	96	87	0,18	То же	360
3	» »	<i>п</i> -Нитрофенол	98	91	0,32	» »	360
4	» »	<i>м</i> -Хлорфенол	99	94	0,28	Хлорбензол, ДМФА, ДМСО, ГМФА, N-МП	375
5	» »	<i>п</i> -Хлорфенол	99	93	0,22	То же	385
6	<i>п</i> -Фенилендиамин	<i>м</i> -Хлорфенол	99	95	0,25	ДМФА, ДМСО, ГМФА, N-МП	380
7	То же	<i>п</i> -Нитрофенол	28	64		Не растворяется	360
8	4,4'-Диаминодифенилсульфон	Фенол	95	92	0,18	ДМФА, ДМСО, N-МП	380

* Полимеры нерастворимы в ацетоне, спирте, бензоле, хлороформе, тетрагидрофуране, диоксане. ДМСО — диметилсульфоксид, ГМФА — гексаметилфосфорамид, ДМФА — диметилформамид, N-МП — N-метилпирролидон.

** Скорость подъема температуры 4,5° в 1 мин.

Причина такого протекания реакции заключается, по-видимому в следующем: взаимодействие аминов с простыми эфирами протекает по механизму S_N2 , где решающую роль играет поляризация связи $O-C$ индольного цикла (C_i) и основность атома кислорода (³). Введение в фенол электроакцепторного заместителя уменьшает основность кислорода и изменяет полярность C_i-O -связи таким образом, что ее последующий разрыв при взаимодействии с амином в исследуемых условиях становится невозможным.

Таким образом, поликонденсация пиромеллитонитрила с диаминами в фенолах с электроакцепторными заместителями приводит к получению нового класса полимеров, содержащих боковые ароксильные группы — полиизоиндоксазенов:



где X — электроакцепторный заместитель (галогид, группа NO_2). R' — остаток диамина.

Кислотность фенолов оказывает большое влияние на скорость образования полимеров. Из рис. 1 видно, что с увеличением констант ионизации фенолов (m -крезол $<$ n -крезол $<$ фенол $<$ n -хлорфенол $<$ m -хлорфенол $<$ n -нитрофенол (³)) скорость поликонденсации увеличивается. Оказалось, что полиизоиндоксазен может быть получен и в среде фенола, если в качестве одного из исходных использовать низкоосновный 4,4'-диаминодифенилсульфон (при конденсации фталодинитрила с 4,4'-диаминодифенилсульфоном в феноле образуется не макрогетероцикл, а соединение V (фталодинитрил:диамин=1:1 мол; $X=H$) или соединение VI (фталодинитрил:диамин=2:1 мол; $X=H$), строение которых подтверждается данными микроанализа и и.к.с.).

Некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 1, из которой видно, что все полимеры получают с количественным выходом и высокой степенью завершенности реакции, кроме полимера № 7. Низкая степень завершенности в этом случае, по-видимому, объясняется тем, что данный полимер выпадает из раствора в процессе синтеза. Полимеры до-

вольно термостойки. Они начинают разлагаться на воздухе при 350—385°; при 410—440° уменьшение в весе составляет 10% (скорость подъема температуры 4,5° в 1 мин.). Они практически не размягчаются до температур интенсивного разложения 600° (рис. 2).

Ароматическая структура полимеров и содержание в них галоида (при проведении реакции с использованием галогидфенолов) обуславливает их негорючесть. Так, образец полимера, полученного на основе пиромеллитонитрила, *n*-фенилендиамина и *n*-бромфенола не горит, не деформируется и не оплавляется при выдерживании 12 сек. при температуре пламени 800°.

Полиизондоксаны, содержащие в своем составе галогид, могут быть подвергнуты полимераналогичным превращениям с целью модификации их свойств.

1. Конденсация фталодинитрила с 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуореном в *m*-хлорфеноле. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл с обратным холодильником, термометром и барботером для аргона помещают 2,56 г (0,02 г-мол) фталодинитрила, 6,96 г (0,02 г-мол) 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуорена, раствор 0,21 г (0,005 г-мол) LiCl в 1 мл абсолютного метилового спирта, 120 мл *m*-хлорфенола и выдерживают реакционную смесь при 200° в токе аргона (40 мл/мин) в течение 4 час. до прекращения выделения аммиака. Затем реакционную смесь охлаждают и выливают в петролейный эфир. Выпавший осадок отфильтровывают, экстрагируют метанолом и сушат в вакууме над P₂O₅. Выход 86%.

Найдено %: С 78,70; Н 4,68; N 7,52; Cl 5,93
C₃₉H₂₆N₃ClO. Вычислено %: С 78,32; Н 4,42; N 7,18; Cl 6,05

(соединение V при X=Cl).

2. Конденсацию фталодинитрила с *n*-фенилендиаминном в *n*-нитрофеноле проводят в тех же условиях. Выход 92%.

Найдено %: С 70,02; Н 3,56; N 9,69
C₃₄H₂₀N₄O₆. Вычислено %: С 70,35; Н 3,45; N 9,64

(соединение VI при X=NO₂).

3. Поликонденсация тетранитрила пиромеллитовой кислоты с 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуореном в *m*-хлорфеноле.

1,78 г (0,01 г-мол) тетранитрила пиромеллитовой кислоты и 3,48 г (0,01 г-мол) 9,9-бис-(4-аминофенил)-флуорена растворяют в 120 мл *m*-хлорфенола, добавляют в качестве катализатора 0,21 г (0,005 г-мол) LiCl в 1 мл абсолютного метанола и нагревают раствор до 200° в вакууме 200 мм рт. ст. в токе аргона (40 мл/мин). Выделяющийся аммиак поглощают водой и титруют 0,1 N HCl. Реакцию заканчивают по прекращении выделения аммиака (20 час.). Степень завершенности реакции 99%.

Реакционную смесь охлаждают, выливают в гексан, выпавший полимер отфильтровывают, экстрагируют бензолом в аппарате Сокслета, переосаждают из *N*-метилпирролидона в метанол, сушат при 230° и остаточном давлении 5·10⁻² мм рт. ст. Выход полимера 94% от теоретического. Приведенная вязкость в *N*-метилпирролидоне при 25° 0,28 дл/г.

Найдено %: С 71,73; Н 3,64; N 7,68; Cl 9,06
C₄₇H₂₆N₄O₂Cl₂. Вычислено %: С 71,50; Н 3,72; N 7,42; Cl 9,05

Остальные полимеры получены в аналогичных условиях.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., ДАН, т. 195, 1113 (1970). ² С. В. Виноградова, В. В. Коршак и др., Журн. орг. хим., т. 8, 1305 (1972). ³ К. Райд, Курс физической органической химии, М., «Мир», 1972, стр. 332, 349.