

УДК 541.64:542.954

МОРФОЛИНЗАМЕЩЕННЫЕ РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ

© 2011 г. **А. Л. Русанов***, **А. И. Ковалев***, **А. А. Аскадский***, **Т. А. Исакова***,
Е. В. Сухорукова*, **Ю. С. Яковлева****, **Р. С. Бегунов****

* Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

** Ярославский государственный университет
150000 Ярославль, Советская ул., 14

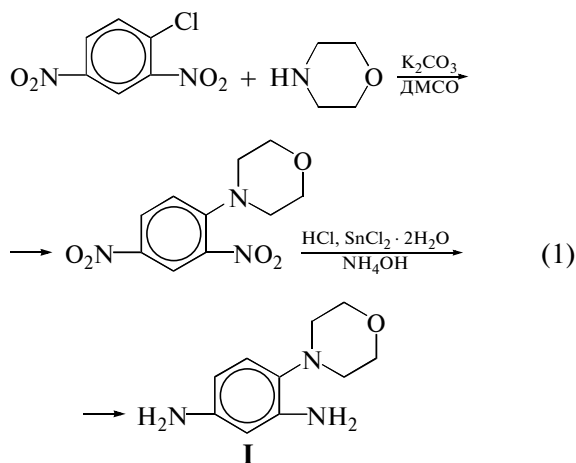
Поступила в редакцию 06.07.2010 г.

Принята в печать 03.12.2010 г.

Взаимодействием не описанного ранее 1,3-диамино-4-морфолинобензола с диангидами различных ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы морфолинзамещенные растворимые полиимиды и оценены их термические свойства.

Введение ароматических и циклоалифатических заместителей в макромолекулы ароматических ПА и ПИ является широко используемым и эффективным подходом к улучшению растворимости этих полимеров [1]. Введение N-морфолиновых заместителей в ПИ не привлекло значительного внимания исследователей [2], несмотря на легкость получения соответствующих диаминов из активированных динитрогалогидроароматических соединений и морфолина с последующим восстановлением морфолинзамещенных динитросоединений. Между тем введение N-морфолиновых заместителей может не только улучшить растворимость ПИ, но и, согласно данным расчета методом атомных констант [3–5], привести к некоторому уменьшению диэлектрических постоянных ПИ и увеличению проницаемости их по CO₂, H₂ и O₂. Более того, согласно работам [6, 7], полимеры, содержащие N-морфолиновые заместители, характеризуются более высокими значениями температуры стеклования, чем аналогичные полимеры, содержащие ароматические и линейные алифатические заместители. Как следствие, в рамках настоящего исследования мы осуществили синтез не описанного ранее 1,3-диамино-4-морфолинобензола (I) и ПИ на его основе.

Синтез соединения I осуществляли в две стадии. На первом этапе реакцией 1-хлор-2,4-динитробензола с морфолином в среде ДМСО в присутствии поташа

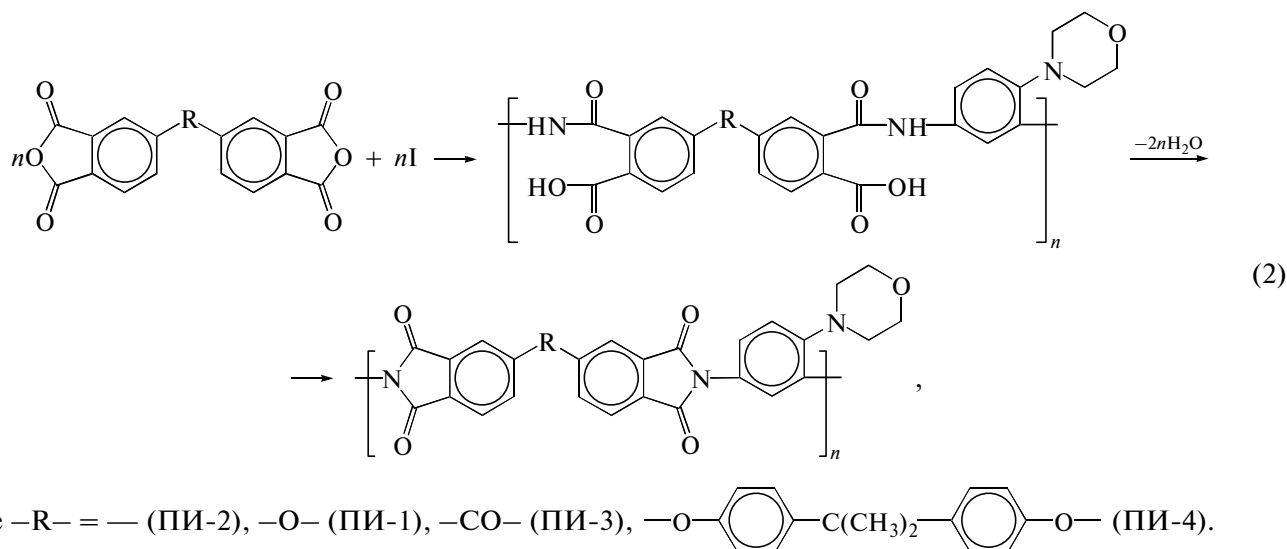


был получен 4-(2,4-динитрофенил)морфолин. В ПМР-спектре этого соединения имеются сигналы протонов при 3.30 и 3.75 м.д., соответствующие морфолиновому циклу, и при 7.40, 8.25 и 8.60 м.д., относящиеся к сигналам ароматических протонов. В то же время в спектре отсутствует сигнал при 2.6 м.д., характерный для протона атома азота в морфолине.

Далее 4-(2,4-динитрофенил)морфолин реакцией гидрирования превращали в 1,3-диамино-4-морфолинобензол. В ПМР-спектре продукта наряду с сигналами ароматических (5.80, 5.95 и 6.60 м.д.) и морфолиновых (2.65 и 3.70 м.д.) протонов присутствуют также протоны аминогрупп (4.45 и 4.55 м.д.). Строение синтезированных соединений было подтверждено также масс-спектрометрией и элементным анализом.

Синтез морфолинзамещенных ПИ осуществляли взаимодействием соединения I с диангидами различных ароматических тетракарбоновых кислот (ДАТК) по схеме

E-mail: kovalev@ineos.ac.ru (Ковалев Алексей Иванович).



Синтез проводили двумя двустадийными методами. На первых стадиях обоих методов в амидном растворителе при комнатной температуре синтезировали полиамидокислоты (ПАК). Вторую стадию (имидизацию) осуществляли термически (метод А) и химически (метод Б). Термическая имидизация заключалась в термической дегидратации ПАК с применением азеотропной отгонки бинарной системы ксилол–вода. При химической имидизации использовали дегидратирующую систему уксусный ангидрид–пиридин. Некоторые свойства морфолинсодержащих ПИ представлены в таблице.

По данным ИК-спектроскопии, в ПИ присутствуют полосы поглощения в областях 720 , 1360 , 1720 и 1780 см^{-1} , типичные для различных фрагментов фталимидных циклов [8], что видно на примере спектра ПИ, полученного на основе соединения I и диангирида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (рис. 1). Кроме того, в спектре наблюдаются также дублет полос при 2850 и 2950 см^{-1} и полоса при 1680 см^{-1} , характерные для морфолинового цикла и карбонильной

группы бензофенона соответственно [8]. В то же время в спектре ПИ отсутствуют полосы поглощения, типичные для амидных связей (1550 и 3260 см^{-1}) и карбоксильных групп (1710 см^{-1}) ПАК, ангидридного цикла (1850 см^{-1}) и аминогрупп (3200 – 3400 см^{-1}), относящиеся к непрореагировавшим группам исходных сомономеров или концевых групп полимеров.

Все ПИ хорошо растворимы в ДММА, ДМФА и ДМСО, а ПИ на основе диангиридов с “шарнирными” группировками (ПИ-1 и ПИ-4) – также в диоксане и хлороформе.

По результатам термомеханического анализа все синтезированные полимеры имели температуру размягчения в области 240 – 250°C за исключением ПИ-2 на основе диангирида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, имеющего температуру размягчения на 30 – 40°C выше. Это можно объяснить более жесткой структурой макромолекул полимера, связанной с отсутствием в основной цепи полимера “шарнирной” группировки.

Как и ожидалось, введение морфолиновой группы в ПИ приводит к понижению термостойкости полимеров. Так, 10%-ная потеря массы у синтезированных полимеров наблюдается при 360 – 380°C (таблица), в то время как у ПИ марки “Ultem” – при 460°C . Полученные данные находятся в согласии с результатами работ [6, 7], в которых отмечено понижение температур деструкции полимеров в результате введения морфолиновых заместителей.

Таким образом, синтезированные морфолинзамещенные ПИ отличались повышенной растворимостью в ряде органических растворителей, но несколько уступали известным ПИ в термостойкости.

Выход и некоторые характеристики морфолинзамещенных полиимидов

ПИ	Метод синтеза	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, дл/г	$T_{\text{размягч}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$, $^\circ\text{C}$ (ТГА)
1	А	38	0.126	250	370
2	А	89	0.212	280	380
3	А	78	0.165	250	370
1	Б	67	0.160	240	370
4	Б	75	0.494	245	380
3	Б	68	0.204	250	360

* 0.5%-ный раствор в N-метилпирролидоне (МП), 25°C .

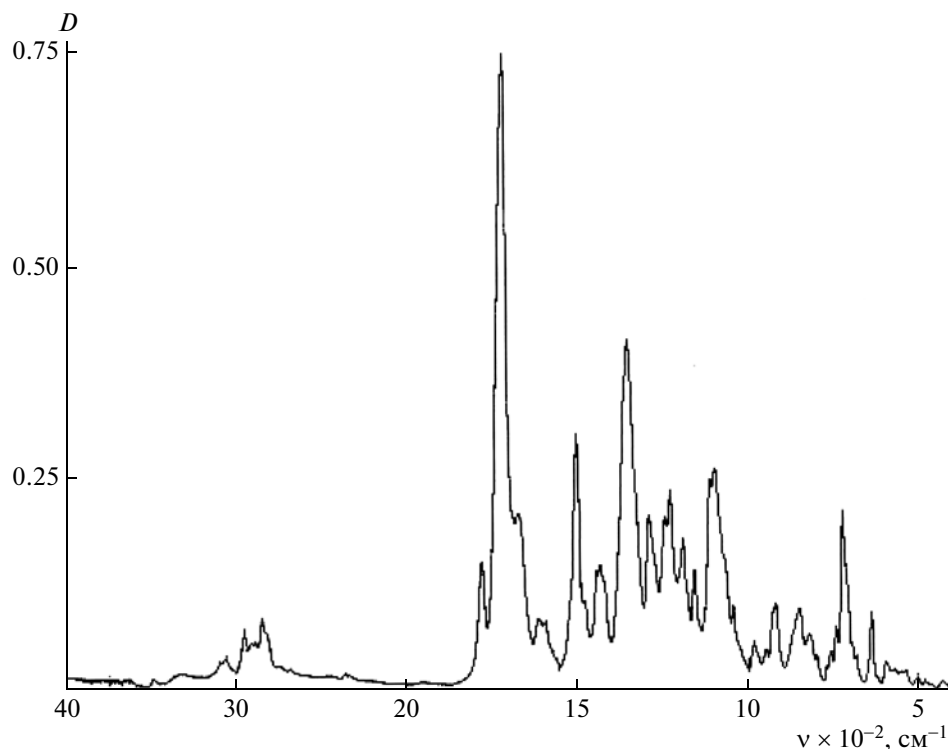


Рис. 1. ИК-спектр морфолинзамещенного ПИ на основе 4-морфолино-1,3-диаминобензола и диангирида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записывали на приборе “Bruker DRX500 SF-500 МГц” в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс-спектры получали на приборе “MX-1310”. Элементный состав определяли на элементном анализаторе “CHN-1”.

Синтез 4-(2,4-динитрофенил)морфолина

Смесь 20.0 г (0.099 моля) 2,4-динитрохлорбензола, 20.4 г (0.148 моля) K₂CO₃ и 10.3 мл (0.118 моля) морфолина в 150 мл ДМСО перемешивали при 50°C в течение 1 ч. После охлаждения реакционную смесь выливали в 600 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 23.5 г (94%), T_{пл} 124–126°C.

Спектр ЯМР ¹H, (ДМСО-*d*₆) δ_H, м.д.: 3.30 м (4H (CH₂)₂N), 3.75 м (4H (CH₂)₂O), 7.40 д (1H, H⁶, J 9.5 Гц), 8.25 дд (1H, H⁵, J 9.0 Гц), 8.60 д (1H, H³, J 1.5 Гц). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 253 (100) [M]⁺.

Найдено, %: C 47.17; H 4.31; N 16.71.
Для C₁₀H₁₁N₃O₅
вычислено, %: C 47.43; H 4.34; N 16.60.

Синтез 1,3-диамино-4-морфолинобензола

К 15.0 г (0.059 моля) 4-(2,4-динитрофенил)морфолина в 80 мл 36%-ной соляной кислоты при 20°C прибавляли при перемешивании раствор 98.8 г (0.415 моля) SnCl₂ · 2H₂O в 80 мл 36%-ной соляной кислоты. Через 1 ч значение pH реакционной смеси доводили 25%-ным водным раствором аммиака до 7–8, смесь обрабатывали несколькими порциями хлороформа (всего 450 мл), затем объединенный раствор пропускали через колонку, наполненную оксидом алюминия. Продукт реакции выделяли отгонкой хлороформа под вакуумом. Выход 10.1 г (89%), T_{пл} = 129–130°C.

Спектр ЯМР ¹H, (ДМСО-*d*₆) δ_H, м.д.: 2.65 м (4H (CH₂)₂N), 3.70 м (4H (CH₂)₂O), 4.45 с (2H, NH₂), 4.55 с (2H, NH₂), 5.80 дд (1H, H⁶, J 10.0 Гц), 5.95 д (1H, H², J 1.5 Гц), 6.60 д (1H, H⁵, J 9.5 Гц). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 193 (70) [M]⁺.

Найдено, %: C 62.26; H 7.34; N 21.11.
Для C₁₀H₁₅N₃O
вычислено, %: C 62.17; H 7.77; N 21.76.

Синтез морфолинзамещенных ПИ по методу А

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и аргонной системой, помещали

0.386 г (2 ммоль) соединения I и 1.5 мл ДМАА. Смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения диамина. Затем к полученному раствору по частям добавляли 2 ммоль ДАТК и 1.5 мл ДМАА; раствор перемешивали при 25°C в течение 16 ч.

На следующий день к раствору ПАК приливали 5 мл ДМАА и нагревали его до 100°C, затем к нему добавляли 5 мл ксилола. При нагревании с использованием обратного холодильника и насадки Дина–Старка отделяли при 140°C воду в течение 3 ч азеотропной отгонкой. ПИ осаждали водой. Продукт отфильтровывали, промывали водой, спиртом, сушили. Свойства полимеров представлены в таблице.

Синтез морфолинсодержащих ПИ по методу Б

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и аргоновой системой, помещали 0.7723 г (4 ммоль) соединения I и 3 мл МП. Смесь перемешивали при комнатной температуре до полного растворения диамина. Затем к полученному раствору добавляли по частям 4 ммоль ДАТК и 10 мл МП и перемешивали реакционную смесь при 25°C в течение 16 ч. На следующий день к раствору ПАК осторожно добавляли 1.3 мл пиридина и 1.5 мл уксусного ангидрида. Затем ре-

акционную массу при перемешивании нагревали до 100°C, после чего выдерживали ее в этих условиях 4 ч. Продукт осаждали водой, осадок отфильтровывали, промывали водой, ацетоном, сушили. Некоторые свойства полимеров представлены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by F.W. Harris, R.R. Seymour, New York: Academic, 1997.
2. Ковалевский А.Ю., Шишкин О.В., Пономарев И.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 3. С. 444.
3. Аскадский А.А., Матвеев И.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1993.
4. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Gordon and Breach Publ., 1996.
5. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
6. Bloom P.D., Sheares V.V. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 567.
7. Bloom P.D., Sheares V.V. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1627.
8. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.