

УДК 541.64 : 542.954

**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИИМИДОВ  
НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ ФЛУОРЕНОВОГО РЯДА**

**О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак,  
М. А. Ильинко**

Известно, что одним из возможных путей повышения тепло- и термостойкости, а также других эксплуатационных свойств полимеров, является переход от линейных структур к пространственным. Поэтому настоящая работа посвящена синтезу полииimidов со свободными функциональными группами, способными к дальнейшим химическим превращениям с образованием межмолекулярных связей. Для структурирования полимера использовали реакцию активных метиленовых групп с карбонильными соединениями, известную под названием альдольной конденсации [1]. В качестве исходных соединений использовали 2,7-диаминофлуорен (2,7-ДАФ), 2,7-диаминофлуоренон (2,7-ДАФО), 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) и диангидрид бензофенонетракарбоновой кислоты (ДАТК), содержащие активные метиленовые и кетогруппы. Структурирование полимеров проводили вакуумной термообработкой. Для сравнения свойств «сшитых» полимеров с соответствующими линейными были синтезированы полипиромеллитимиды на основе 2,7-диаминофлуорена и 2,7-диаминофлуоренона. Синтез полимеров осуществляли двухстадийным методом, причем первую стадию проводили в растворителях амидного типа.

**Обсуждение результатов**

В связи с тем, что 2,7-ДАФ и 2,7-ДАФО ранее не использовали для синтеза полиамидокислот (ПАК), были детально изучены условия синтеза этих полимеров: исследовано влияние некоторых нуклеофильных растворителей, температуры и продолжительности реакции и концентрации исходных веществ на молекулярный вес и выход полимера. Изменение молекулярного веса в зависимости от условий реакции контролировали по изменению величины приведенной вязкости 0,5%-ных растворов полимеров в диметилсульфоксида. Полученные данные приведены на рис. 1.

Выявленные закономерности аналогичны соответствующим зависимостям, полученным в случае ацилирования этих же диаминов хлорангидрилом изофталевой кислоты [2].

ПАК на основе 2,7-ДАФО представляют из себя порошки красного цвета, тогда как ПАК на основе 2,7-ДАФ имеют зеленоватую окраску независимо от использованного кислотного компонента. Все синтезированные полиамидокислоты были растворимы в N-метилпирролидоне (N-МП), диметилацетамиде (ДМАА), диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА) и нерастворимы в обычных органических растворителях. Строение ПАК подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектров.

Режим имидизации полученных ПАК отрабатывали на линейных полипиромеллитимидах, не способных к образованию межмолекулярных «сши-

вок». Циклодегидратацию проводили в вакууме при различных температурах; о процессе превращения ПАК судили по потерям в весе, определенным в изотермических условиях на весах Мак-Бена и по данным ИК-спектров. Из рис. 2 видно, что потери в весе намного превосходят расчетное количество воды, выделяющейся при циклодегидратации (6%). Методом ИК-спектроскопии было показано, что процесс имидизации завершается уже при  $240^\circ$  (таблица), тогда как выделение летучих продолжается

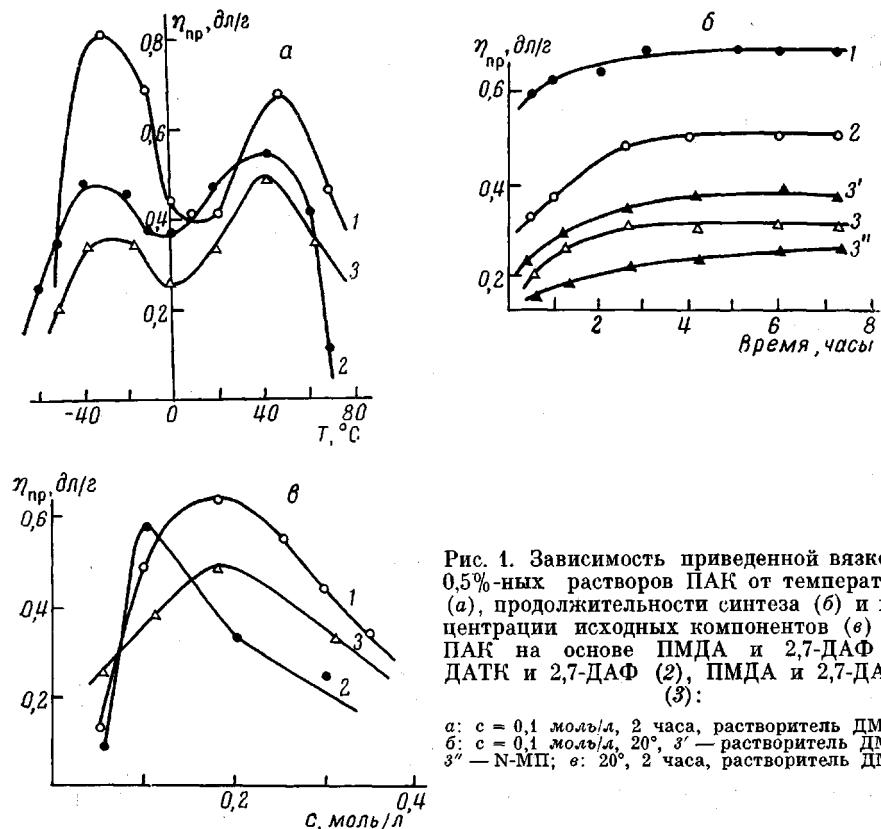


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ных растворов ПАК от температуры (a), продолжительности синтеза (б) и концентрации исходных компонентов (в) для ПАК на основе ПМДА и 2,7-ДАФ (1), ДАТК и 2,7-ДАФ (2), ПМДА и 2,7-ДАФО (3):

а:  $c = 0,1$  моль/л, 2 часа, растворитель ДМАА;  
б:  $c = 0,1$  моль/л, 20°, 3' — растворитель ДМСО,  
3'' — Н-МП; в: 20°, 2 часа, растворитель ДМАА

до  $320^\circ$ . Учитывая, что выход синтезированных ПАК, высущенных до постоянного веса при  $80^\circ$  в вакууме на 12–25% превышал теоретически возможный, потери в весе выше  $240^\circ$  можно отнести исключительно к выделению растворителя. Действительно, для полимера на основе 2,7-ДАФО, предварительно обработанного в вакууме при  $240^\circ$ , потери в весе при  $320^\circ$  составляли 8%, причем сконденсированный летучий продукт по температуре кипения и коэффициенту рефракции был идентифицирован как ДМАА. Поэтому окончательную термообработку ПАК проводили 2 часа при  $300^\circ$ .

Образование «спивок» за счет реакции метиленовой группы флуоренового цикла с карбонильной группой изучали на полимерах, у которых в состав элементарного звена вводили кетогруппу либо с кислотным компонентом (ДАТК), либо с аминным (эквимольная смесь 2,7-ДАФО с ДДМ). Данные ИК-спектроскопии показали, что параллельно с имидизацией полiamидокислот происходит межмолекулярное взаимодействие функциональных групп, сопровождающееся постепенным исчезновением полос поглощения в областях  $1430$  и  $1665\text{ cm}^{-1}$ , принадлежащих соответственно  $\text{>} \text{CH}_2$  и  $\text{>} \text{C=O}$ -группам (таблица). Полное исчезновение этих полос наблюдается

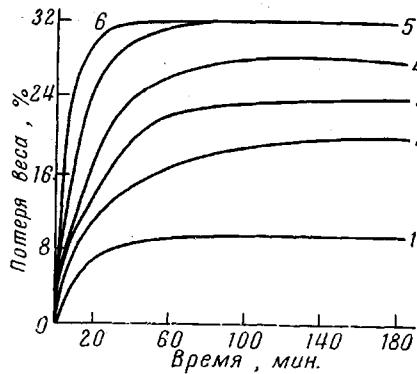


Рис. 2

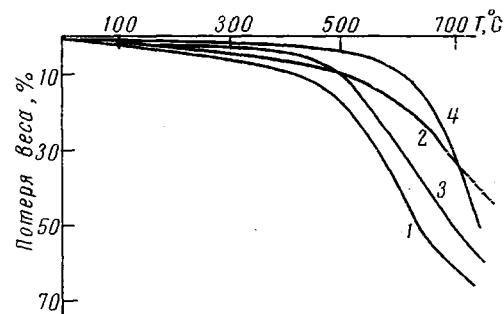


Рис. 3

Рис. 2 Кинетические кривые потери в весе ПАК на основе ПМДА и 2,7-ДАФО при 140 (1), 220 (2), 240 (3), 280 (4), 300 (5) и 320° (6)

Рис. 3. Кривые ТГА при нагревании на воздухе полиимидов на основе ПМДА и 2,7-ДАФ (1), ДАТК и 2,7-ДАФ (2), ПМДА и 2,7-ДАФО (3) и ПМДА + равномольная смесь 2,7-ДАФО и ДДМ (4)

при 300°. У полиимидов, не содержащих карбонильных и метиленовых групп одновременно, не наблюдается изменения интенсивностей соответствующих полос поглощения. Возникновение связи  $\text{C}=\text{C}$  в полимере

#### Зависимость оптической плотности характеристических полос \* от температуры термообработки ПАК

T, °C	Оптическая плотность полос поглощения, см <sup>-1</sup>						
	1540	1380	1728	1780	1430	1665	990
2,7-ДАФ + ДАТК							
Исходная ПАК	0,21	0,08	0,3	0,01	0,18	0,21	—
140	0,45	0,20	0,36	0,02	0,18	0,21	—
220	0,05	0,27	0,38	0,03	0,14	0,18	—
260	—	0,29	0,41	0,03	0,10	0,14	0,2
280	—	0,29	0,41	0,03	0,05	0,08	0,3
300	—	0,29	0,41	0,03	—	—	0,29
2,7-ДАФ + ПМДА							
Исходная ПАК	0,04	—	0,06	0,01	0,14	—	—
140	0,04	—	0,11	0,01	0,14	—	—
220	0,02	0,1	0,17	0,04	0,14	—	—
260	—	0,22	0,37	0,05	0,14	—	—
280	—	0,23	0,37	0,05	0,14	—	—
300	—	0,23	0,4	0,05	0,14	—	—
2,7-ДАФ + ДДМ + ПМДА							
Исходная ПАК	0,10	0,07	—	0,10	0,10	—	—
140	0,08	0,10	0,16	0,05	0,10	—	—
220	—	0,16	0,18	0,08	0,07	—	0,1
260	—	0,18	0,22	0,08	0,05	—	0,1
280	—	0,18	0,22	0,08	0,03	—	0,16
300	—	0,18	0,22	0,08	0,03	—	0,18

\* 1540 см<sup>-1</sup> — NHCO, 1430 см<sup>-1</sup> — Ar—CH<sub>2</sub>—Ar, 1665 см<sup>-1</sup> — Ar—C=Ar, 990 см<sup>-1</sup> — двойная связь, 1380, 1728 и 1780 см<sup>-1</sup> — имидный цикл.

зарегистрировали с помощью ИК-спектров по появлению новой полосы поглощения в области  $990\text{ cm}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям этой связи [3].

Термогравиметрический анализ синтезированных линейных и структурированных полимеров показывает увеличение устойчивости к термоокислению у «спищих» полиимидов по сравнению с соответствующими линейными аналогами (рис. 3).

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Пиромеллитовый диангидрид очищали вакуумной возгонкой и использовали с т. пл.  $285-286^\circ$ .

Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида, т. пл.  $226-227^\circ$  (лит. данные —  $226^\circ$ ).

2,7-Диаминофлуорен и 2,7-диаминофлуоренон синтезировали по методике [4] и использовали с т. пл. (соответственно)  $158^\circ$  (т. пл.  $157^\circ$  [4]) и  $286^\circ$  (т. пл.  $284-285^\circ$  [5]).

Диметилацетамид сушили  $\text{P}_2\text{O}_5$ , затем перегоняли, отбирая фракцию с т. кип.  $167^\circ$  (лит. данные —  $167^\circ$ ). Диметилсульфоксид сушили  $\text{CaH}_2$ , затем перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию с т. кип.  $92-93^\circ / 1\text{ мм}$ . N-Метил-2-пирролидон перегоняли над  $\text{CaH}_2$ , отбирали фракцию с т. кип.  $90^\circ / 4\text{ мм}$ .

**Синтез полiamидокислот** осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, хлоркальциевой трубкой и капилляром для ввода азота. К термостатированному при заданной температуре раствору диамина при перемешивании небольшими порциями добавляли равномольное количество твердого диангидрида. После введения диангидрида перемешивание продолжали при заданной температуре 0,5 часа, после чего термостатирование прекращали и продолжали перемешивание при комнатной температуре еще 2 часа. По окончании реакции полiamидокислоту осаждали, промывали водой и ацетоном и сушили при  $80^\circ$  в вакууме до постоянного веса. Приведенную вязкость 0,5%-ных растворов полимеров определяли в ДМСО при  $25^\circ$ .

Строение полимеров изучали на спектрофотометре ИК-10, причем полимер табелировали с КВг. Потери в весе изучали на весах Мак-Бена. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе при скорости подъема температуры  $3\text{ град}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха.

### Выводы

1. Синтезированы высокомолекулярные полiamидокислоты и полиимиды на основе 2,7-диаминофлуорена и 2,7-диаминофлуоренона и изучены некоторые закономерности их образования.

2. Доказана возможность образования межмолекулярных связей за счет взаимодействия активной метиленовой группы диаминодифенилметана с карбонильными группами и показано, что структурированные полиимиды обладают более высокой термоокислительной стойкостью, чем соответствующие линейные полимеры.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
28 VI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Фьюзин, Реакции органических соединений, «Мир», 1966, стр. 431.
2. О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Е. И. Нестерова, Высокомолек. соед., А15, 80, 1973.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. G. T. Morgan, R. W. Thomas, J. Chem. Soc., 1926, 2691.
5. A. Barker, C. C. Barker, J. Chem. Soc., 1954, 870.