

## РАСТВОРИМЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 1,1'-БИНАФТИЛ-4,4',5,5',8,8'-ГЕКСАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Ворожцов Г. Н.,  
Фельдблюм Н. Б., Стрелец Б. Х., Гельмонт М. М.

В литературе, посвященной ароматическим ПИ, последние годы большое внимание уделяют полинафталимидам (ПНИ), обладающим по сравнению с полифталимидами (ПФИ) повышенной термостойкостью. Синтез ПНИ необходимо вести в более жестких условиях, чем синтез ПФИ, так как производные нафталевого ангидрида менее активны в реакции ацилирования, чем производные фталевого. В жестких условиях поликонденсации одновременно протекает и имидизация образующихся полимеров. В связи с этим особое значение для синтеза и переработки ПНИ приобретает их растворимость, которой добиваются, используя мономеры с шарнирными или кардовыми группировками [1]. Это, однако, часто приводит к недостаточно высокомолекулярным [2] или размягчающимся до температуры разложения полимерам [3].

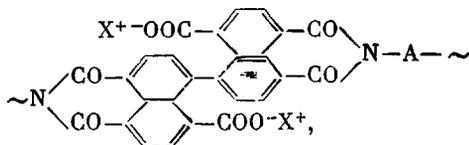
Настоящая статья посвящена разработке условий синтеза и оценке свойств ПНИ иной структуры, растворимость которых обеспечивается свободными карбоксильными группами. Для их получения мы применили диангидрид 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбонической кислоты (ДАБНГК), ставший доступным вследствие использования в производстве красителей [4]. Низкие характеристики полученных ранее продуктов поликонденсации ДАБНГК, описанных в работе [5], по-видимому, были вызваны неудачным выбором условий реакции.

Высокотемпературную поликонденсацию тщательно очищенного ДАБНГК с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДФО) или с 2,2'-*n*-фениленбис-(5-аминобензимидазолом) (ПФАБ) проводили в биполярных органических растворителях с добавлением оснований. Лучше всего поликонденсация протекает в ДМСО при добавлении ацетата натрия в эквимольных количествах. Это можно объяснить наилучшей растворимостью и устойчивостью моновалентных солей, образующихся по сильноокислым [6] свободным карбоксильным группам ДАБНГК и ПНИ. Оставшиеся несольобразовавшие карбоксильные группы, вероятно, катализировали процесс поликонденсации. Интересно, что несмотря на хорошую растворимость ДАБНГК, при использовании вместо ацетата натрия эквимольных количеств или даже избытка третичных аминов (пиридин, триэтиламин) образовались лишь олигомеры с  $[\eta] \sim 0,10-0,15$  дл/г, которые выпадали из раствора.

Оптимальная температура синтеза для ПНИ — ДФО составляла 125°, для ПНИ — ПФАБ 130°. При этой температуре  $[\eta]$  ПНИ — ДФО практически выходила на плато за 8, а  $[\eta]$  ПНИ — ПФАБ — за 10 ч и составляла 1,4 и 2,0 дл/г соответственно. Концентрация ПНИ, приводящая после завершения поликонденсации к образованию растворов с вязкостью 20—30 Па·с, составляла для обоих полимеров 13%. При повышении температуры синтеза выше указанной  $[\eta]$  несколько понижалась в связи с усилением побочных процессов.

Полиимидная структура полученных полимеров подтверждается наличием в их ИК-спектрах интенсивных полос в областях 1360—1390  $\text{см}^{-1}$  (имидный азот) и 1700—1800  $\text{см}^{-1}$  (имидный карбонил), а также совпадением максимумов поглощения в УФ-спектрах ПНИ — ДФО и модельного *N,N'*-дифенилдиимида БНГК при 385 нм. Степень имидизации, определенная по коэффициенту молекулярной экстинкции этого максимума,

близка к 100%. Структуру ПНИ можно представить следующей формулой:



где А соответствует структуре применяемого диамина;  $X^+ = H^+$ ,  $Na^+$  или другой катион.

ПНИ легко образуют пленки и волокна с прочностью до 35 сН/текс и разрывным удлинением до 20% при формовании в солянокислую осадительную ванну. Выделенные в кислотной форме полимеры можно легко растворить в присутствии оснований не только в органических растворителях, но и в воде. Например, 8%-ный водный раствор ПНИ — ДФО получается в присутствии 2 г-экв на элементарное звено триэтиламина, 4%-ный водный раствор — в присутствии того же количества карбоната натрия. Водные и реакционные растворы ПНИ стабильны при длительном хранении. Следует отметить, что растворимость исследуемых ПНИ в присутствии оснований полностью исчезает после их термообработки выше 300°. Температура начала деструкции на воздухе ПНИ, оцененная методом ТГА, составляет 520—525°. Полимеры не размягчаются до начала деструкции. Огнестойкость термообработанных (380°, 20 мин) образцов ПНИ — ДФО, оцененная по величине кислородного индекса, составляет 36, а для ПНИ — ПФАБ — 48%.

Технический ДАБНГК очищали длительным кипячением его щелочного раствора с последующим добавлением дигионита натрия. После продувания воздуха из раствора выпадал осадок примеси, который отделяли. Продукт осаждали подкислением раствора до pH 6 и кристаллизовали в виде натриевой соли, которую затем переводили в ДАБНГК подкислением, фильтрацией и сушкой при 130—150°. Контроль чистоты проводили бумажной хроматографией, элюент — 10%  $Na_2CO_3$ . Растворители перегоняли в вакууме. ДФО и ПФАБ очищали перекристаллизацией. Т. пл. ДФО 185° (литературные данные 186° [7]), ПФАБ — выше 300°.

Для получения ПНИ по 0,01 г-моль ДАБНГК, ацетата натрия и диамина внесли в 50—60 мл ДМСО и выдерживали в случае применения ДФО 8 ч при 125°, в случае ПФАБ — 10 ч при 130°.

Измерение  $[\eta]$  проводили в ДМА+3% LiCl при 25°. ИК-спектры пленок снимали на приборе UR-20, УФ-спектры — на СФ-8 в ДМСО, ТГА — на дериватографе при скорости нагревания 10 град/мин. Огнестойкость определяли по ГОСТ 21793-76.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Русанов А. Л. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 3.
2. Коршак В. В., Русанов А. Л., Багиров И. Пласт. массы, 1982, № 8, с. 14.
3. Котон М. М., Киселева Т. М., Жукова Т. И., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Калинина И. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 10, с. 726.
4. Докунихин Н. С., Ворожцов Г. Н., Алексеев В. И., Филиппова М. С., Шуленова О. И., Масанова Н. Н., Рябинин В. А. Хим. пром-сть, 1981, № 10, с. 592.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Полина Т. В., Соломатин Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 42.
6. Ворожцов Г. Н., Докунихин Н. С., Ворожцова Н. И. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, № 7, с. 1499.
7. Мономеры для поликонденсации/Пер. с англ. Выгодского Я. С., под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976. с. 441.

Ленинградский филиал  
Научно-производственного  
объединения «Химволокно»

Поступила в редакцию  
20.V.1985