

УДК 541.64 : 542.954

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО НИТРОЗАМЕЩЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИИМИДОВ

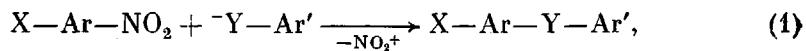
**|Коршак В. В., Русанов А. Л., Казакова Г. В.,
Забельников И. С., Матвелашили Г. С.**

Обзор

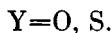
Обобщены результаты использования процессов нуклеофильного ароматического нитрозамещения для получения ароматических полииимидов, содержащих простые эфирные и тиоэфирные группировки в основных цепях макромолекул. Показано, что реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения можно использовать как непосредственно в синтезе полимеров, так и при получении диаминов и диангидридов, содержащих соответствующие мостиковые группировки. Показано, что полученные таким образом полииимиды характеризуются высокими термо- и теплостойкостью в сочетании с улучшенной перерабатываемостью в изделия.

Ароматические полииимиды — наиболее распространенный и подробно изученный класс гетероциклических полимеров — характеризуются уникальным сочетанием термических, деформационно-прочностных и электрофизическими свойств [1—8], что позволило начать их производство в ряде стран в промышленном или полупромышленном масштабе [9]. Однако наряду с перечисленными выше достоинствами, линейным ароматическим полииимидам присущ ряд недостатков, наиболее существенным среди которых является трудность переработки этих полимеров в изделия [10], обусловленная их высокими температурами размягчения и плавления. Широко используемый двухстадийный метод синтеза полииимидов, предполагающий переработку их в изделия на стадии форполимеров (так называемых поликарбоксиамидов) и последующую циклизацию в виде готовых изделий, не всегда приводит к положительным результатам, особенно при получении толстостенных материалов. Эти обстоятельства определяют необходимость поисков альтернативных путей улучшения перерабатываемости полииимидов: одним из наиболее многообещающих направлений в развитии этой области представляется введение «шарнирных» группировок в основные цепи макромолекул. Подобная структурная модификация ведет к уменьшению энергии внутреннего вращения в цепях, приводящему в свою очередь к снижению температур стеклования и плавления полимеров [10, 11]; в ряде случаев подобную модификацию удается осуществить без значительного уменьшения термостойкости полимеров [10, 11]. Известен целый ряд шарнирных групп, позволяющих достичь желаемых результатов — метиленовая, карбонильная [11, 12], сульфоновая, изопропилиденовая [11], гексафторизопропилиденовая [12, 13], 1,1-дихлорэтиленовая [14] и другие. Наибольший интерес в ряду подобных группировок представляют сульфидная и особенно простая эфирная связи [10—12]. Ряд ароматических полииимидов, содержащих диарилэфирные фрагменты, синтезировали в институте высокомолекулярных соединений АН СССР [1, 2, 15—20], однако развитие этого направления лимитируется тем обстоятельством, что лишь немногие из известных синтетических методов могут быть использованы для получения соединений с диарилэфирными связями с высокими выходами [10]. Значительный интерес представляют реакции замещения активированных ароматических нитрогрупп [21, 22] фенолятными и тиофенолятными анионами [23], приводящие к образованию соединений, содержащих диарилэфирные и

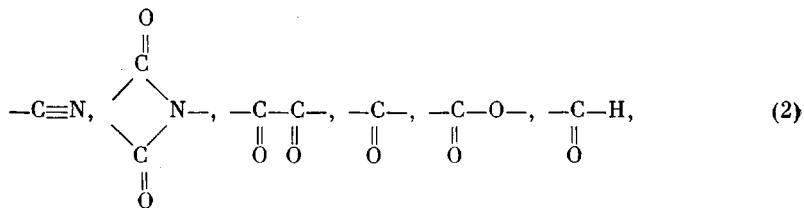
диарилтиоэфирные связи



где

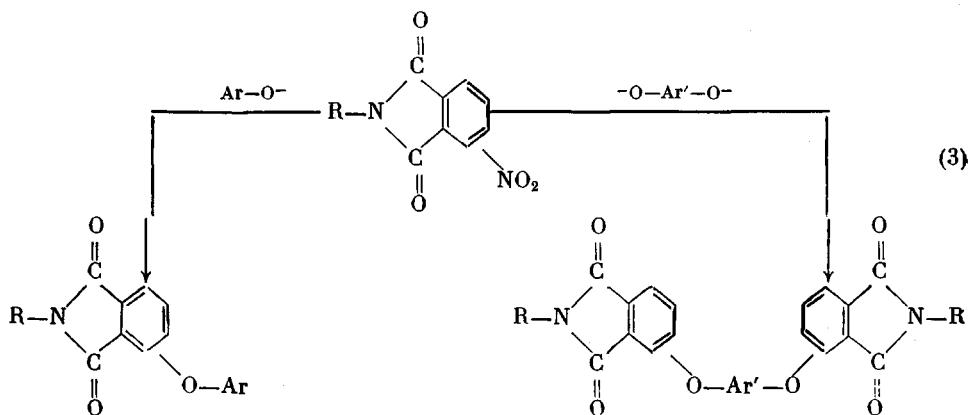


В общем случае нитрогруппа может быть легко замещена при условии расположения ее в орто- или пара-положении к другим группировкам [10]



способным стабилизировать отрицательный заряд в интермеризате Мейзенгеймера, ведущем к целевому продукту [24]. Реакции нуклеофильного ароматического нитрозамещения наиболее эффективно протекают в среде диполярных аprotонных растворителей, применение которых часто является необходимым условием получения целевых продуктов с высокими выходами при умеренных температурах [10, 21, 23, 25, 26].

Согласно работам [10, 24–27], нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, вступают в реакции нуклеофильного замещения; в частности, эффективна активация нитрогрупп двумя карбонилами, содержащимися в циклических имидах [26, 28]. Так, N-замещенные 3- и 4-нитрофталимиды были превращены в моно- и бис-эфириимиды путем взаимодействия с различнымиmono- и бис-фенолятами с применением реакции нитрозамещения

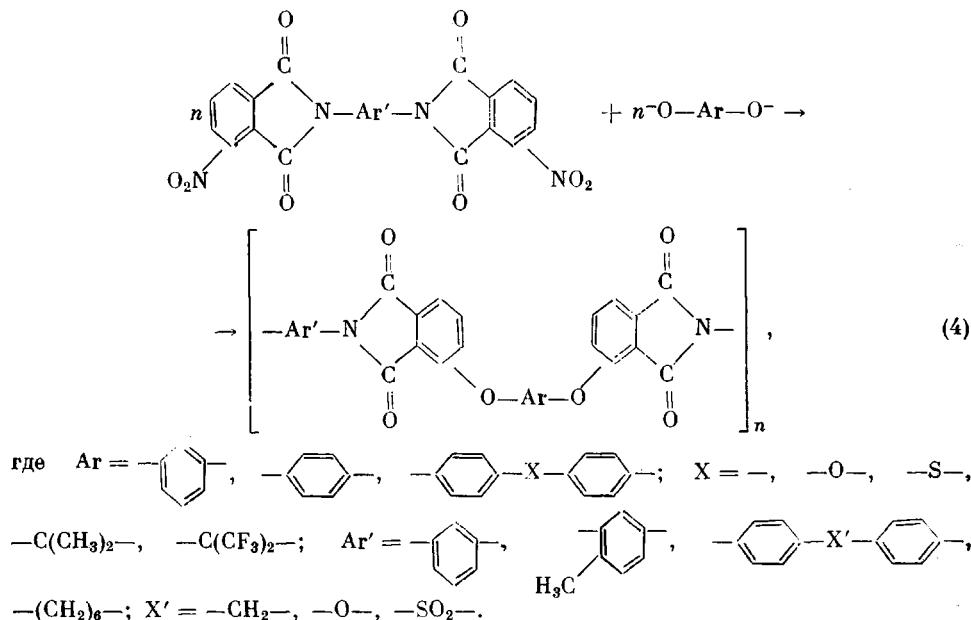


Рассматриваемые реакции нитрозамещения необходимо проводить при полном отсутствии воды, поскольку N-замещенные нитрофталимиды легко дезактивируются в результате гидролиза и раскрытия цикла. Безводные растворы феноксидных солей могут быть получены из гидрида натрия и соответствующих фенолов, либо азеотропной дегидратацией водных феноксидных солей в системе ДМСО – толуол аналогично приемам, применяемым в синтезе полисульфонов [29].

Синтез имидоэфиров осуществляется в мягких температурных условиях (25–60°), протекает достаточно быстро (время реакции варьируется от 5 мин до нескольких часов) и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами (>95 %) [26].

Высокие выходы бис-эфириимидов предопределили возможность распространения реакций, представленных схемой (3), на синтез полимеров, т. е. на получение полиэфириимидов с применением процессов полинитро-

замещения [28, 30–35]



Синтез полиэфиримидов с применением процесса полинитрозамещения проводили в модифицированных условиях [29] при полном отсутствии влаги [31, 32]. Условия синтеза полиэфиримидов на основе динитродифталымимда — производного 4,4'-диаминодифенилметана — приведены в табл. 1 наряду с некоторыми характеристиками полиэфиримидов.

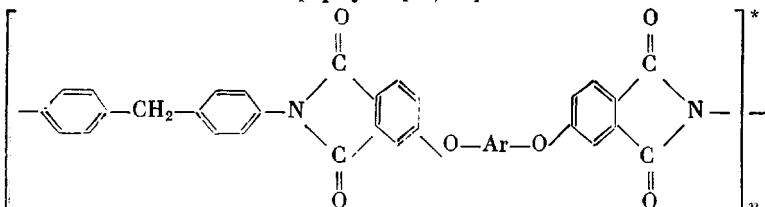
В аналогичных или близких условиях были получены полиэфиримиды на основе других динитрофталымидов; некоторые характеристики синтезированных полимеров представлены в табл. 2 и 3.

В целом реакции полинитрозамещения быстро протекают даже в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных аprotонных растворителей или их смесей с толуолом образуются сравнительно высокомолекулярные полимеры (M_w до $123 \cdot 10^3$, M_n до $23 \cdot 10^3$) [32]. Наиболее часто используемыми растворителями являются ДМСО+толуол и ДМФА, причем выбор растворителя определяется методом получения безводного бисфенолята. Реакционная способность используемых динитродифталымидов определяется в первую очередь положением (3 или 4) нитрогрупп, а не природой остатка Ar; мономеры, содержащие нитрогруппы в положении 3, более реакционноспособны по сравнению с системами, содержащими нитрогруппы в положении 4 [26]. Как следствие, синтез полиэфиримидов с использованием динитрофталымидов, содержащих нитрогруппы в положении 4, проводят при более высоких температурах и в течение большего времени. Фактором, влияющим на скорость реакции, является и скорость растворения мономеров; это определяет возможность образования сравнительно высокомолекулярных полимеров даже при некотором отклонении от эквимолярности мономеров. Низкая растворимость бис-фенолятов (и/или низкая скорость их растворения) могут быть приравнены к медленному дозированию этих мономеров в зону реакции.

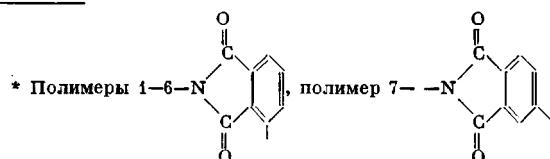
Для повышения растворимости мономеров синтез целесообразно проводить при повышенных температурах, однако в ряде случаев было найдено, что увеличение температуры и продолжительности реакции приводит к получению более низкомолекулярных продуктов [32]; возможно, это — результат протекания побочных реакций с нитрит-ионом [26, 28, 36], выделяющимся в процессе полинитрозамещения. Как следствие, для реакций, протекающих с участием 3,3'-динитрофталымидов, оптимальной температурой является 50° , а для реакций с участием 4,4'-динитрофталымидов — на 10° выше [32].

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики полизифиримидов общей формулы [31, 32]



Поли- мер, №	—Ar—	Условия синтеза			[η], дл/г	Выход, %
		раствори- тель	T°	время, ч		
1	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	40	1,0	0,28	91 **
2	То же	ДМСО/ толуол	40	1,0	0,39	91
3	»	То же	40	22,0	0,56	—
4	»	ДМФА	50	2,0	0,43	—
5	n-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	40	0,5	0,36	98 ***
6	n-C ₆ H ₄ -C(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	50	1,0	0,19	77
7	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ -n	ДМСО/ толуол	60	17,0	0,42	89

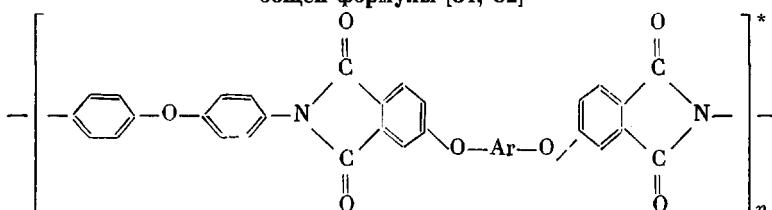


** T_c = 230°, температура начала разложения 380°.

*** Температура начала разложения 400°.

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые характеристики полизифиримидов общей формулы [31, 32]



Поли- мер, №	Ar	Условия синтеза			[η], дл/г	Вы- ход, %	T _c /T _{дестр}
		раство- ритель	T°	Время, ч			
1	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО/ толуол	45	0,25	0,61	97	—
2	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	То же	40	17	0,33	89	226/385
3	μ-C ₆ H ₄	ДМФА	60	1	0,16	100	226/—
4	n-C ₆ H ₄	ДМСО	50	1	0,45	76	237/430
5	n-C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ -n	ДМАА	60	1	0,37	100	234/—
6	n-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -n	ДМФА	60	1	0,80	100	239/400
7	n-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	50	0,8	0,60	95	277/390
8	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО/ толуол	55	14	0,41	94	196/420
9	n-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -n	ДМФА	60	1	0,44	96	215/—

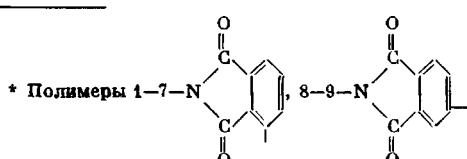
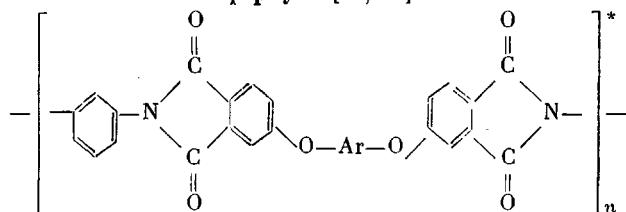


Таблица 3

Условия синтеза и некоторые характеристики полиимидов общей формулы [31, 32]



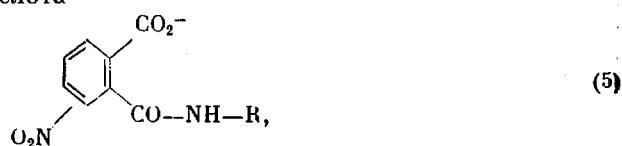
Поли- мер, №	—Ar—	Условия синтеза			[η], дл/г	Вы- ход, %	T _c °
		растворитель	T°	Время, ч			
1		ДМСО/толуол	55	5,25	0,23	87	227
2		ДМАА	60	1	0,16	100	209
3		»	60	1	0,22	95	232
4		ДМФА	70	2,5	0,29	82	227
5		ДМАА	60	1	<0,1	80	-

* Полимеры 1-3- $-N$ , полимеры 4,5- N 

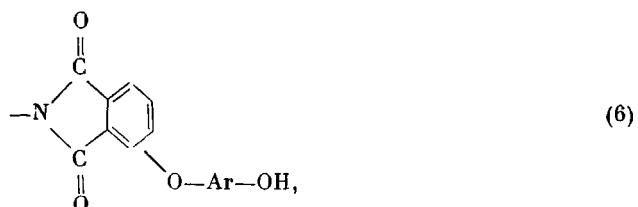
Увеличение концентрации мономеров в общем случае способствует образованию более высокомолекулярных полиэфиримидов, однако при достижении очень высоких (~50%) концентраций скорости растворения исходных веществ уменьшаются — вследствие насыщения и увеличения вязкости,— что также замедляет процесс полинитрозамещения. Наиболее часто используемый концентрационный интервал составляет 20–25% [32].

В ряде случаев после завершения процессов синтеза полиэфиримидов в реакционные смеси вводили феноксид натрия или 4-метилфеноксид натрия с целью замещения концевых нитрогрупп и увеличения термостойкости целевых полимеров. При этом необходим тщательный контроль за ходом процессов с целью уменьшения вклада обменных реакций фенолов с диарилэфирными группами [26], уменьшающих молекулярную массу полимеров.

По аналогии с синтезом моно- и бис-эфириимидов реакции синтеза полиэфириимидов с применением процесса полинитрозамещения особенно чувствительны к наличию влаги в реакционной системе. Влага, оставшаяся после образования бисфенола, а также содержащаяся в реагентах или растворителях, приводит к плохой воспроизводимости результатов и формированию низкомолекулярных полимеров. Влага, оставшаяся в системе, находится в равновесии с бис-фенолятом, что определяет наличие в реакционной смеси гидроксидных ионов. Последние атакуют имидные циклы [37] в мономерах и в образовавшихся полимерах; в результате раскрытия цикла образуется амидокислота

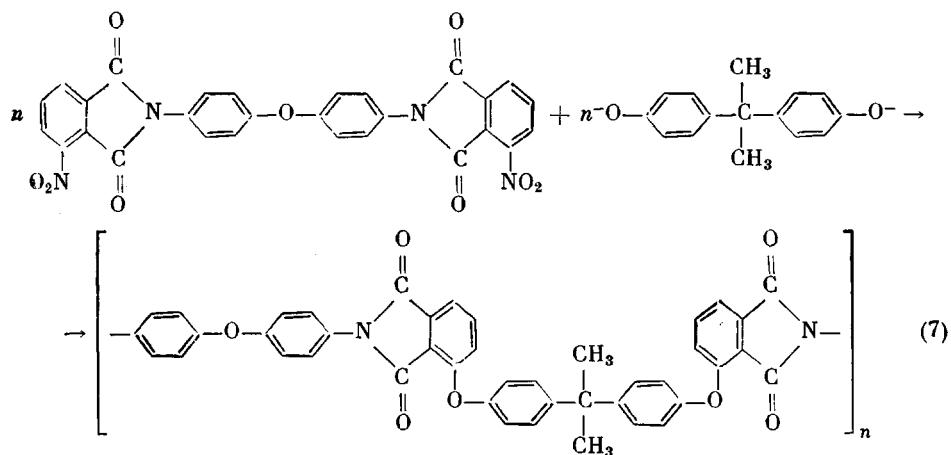


нарушающая стехиометрию в процессе синтеза полимеров и вызывающая остановку роста цепи, поскольку нитрогруппа в ней недостаточно активирована для вступления в реакцию замещения [37]. Наличие гидроксидного иона открывает также возможность образования структур типа



гидроксильная группа в которых уже не ведет себя как нуклеофил.

Влияние влаги на процесс синтеза полизифиримида было продемонстрировано на примере синтеза полимера в соответствии со схемой



путем прибавления контролируемого количества воды в систему. Оказалось, что проведение процесса в максимально сухой системе в среде ДМСО приводит к образованию полимера с $[\eta]$ не меньшей 0,44 дл/г, тогда как добавление 0,03% воды в растворитель (10 мол.% из расчета на реагенты) способствует получению полимера с $[\eta]=0,25$ дл/г, а прибавление 0,09% воды (30 мол.%) — к получению полимера с $[\eta]=0,18$ дл/г [32].

Исследование полизифиримидов с применением гель-проникающей хроматографии показало, что они характеризуются широким ММР, что также может быть связано с присутствием воды в реакционных смесях. Этот же фактор может определять наличие «раскрытых» циклов в цепях и на концах макромолекул, что открывает возможность образования при переработке сильных карбоновых кислот.

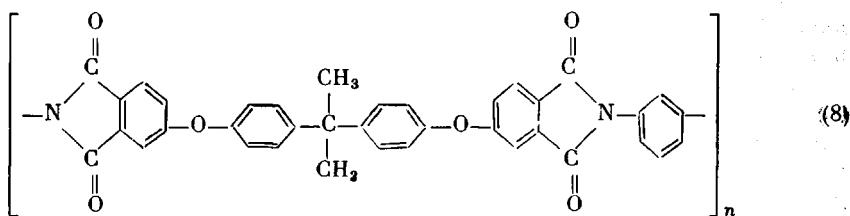
Полизифиримиды в большинстве своем аморфны; это обстоятельство в сочетании с асимметричностью строения их макромолекул и содержанием в последних большого количества простых эфирных связей определяет растворимость полимеров в таких растворителях, как хлорированные углеводороды, фенолы и диполярные аprotонные растворители. Еще одной особенностью полизифиримидов, наглядно иллюстрируемой данными, приведенными в табл. 1–3, является значительное различие между температурами стеклования и деструкции этих полимеров, что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением. Материалы на основе полизифиримидов характеризуются высокими деформационно-прочностными характеристиками. Некоторые характеристики полизифиримидных пленок, полых из растворов, а также литьевых материалов на их основе приведены в табл. 4.

В ряду синтезированных полизифиримидов наибольший интерес с позиций доступности исходных соединений, перерабатываемости, деформационно-прочностных и термических характеристик материалов на его ос-

Таблица 4

Механические характеристики материалов на основе полизефиримидов, полученных реакцией полинитрозамещения [32]

нове представляет полиэфиримид, отвечающий структурной формуле



Этот полизэфиримид, исходными веществами для которого являются 4-нитрофталевый ангидрид, *m*-фенилендиамин и бисфенол A, выпущен фирмой «General Electric» (США) под названием «Ultem®» [10, 34, 38–47]. Некоторые характеристики этого полизэфиримида приведены в табл. 5 «Ultem®» — один из лучших инженерных термопластов, известных на сегодняшний день [40–47]. Его отличительными достоинствами являются хорошая перерабатываемость на стандартном оборудовании [43–47], высокие прочность на разрыв и модуль упругости [34, 38, 40–43, 46, 47], хорошая сохранность механических свойств при повышенных температурах [38, 40, 41, 43, 46, 47], ценные электрические свойства, остающиеся стабильными в широком интервале температур и частот [34, 38, 40, 41, 43, 46, 47]. Материал отличает высокая огнестойкость [38, 40, 41, 43, 44, 46, 47] и низкая плотность дыма. По последнему пока-

зателю он превосходит все известные ненаполненные термопласти [38, 40, 41, 43, 44, 46, 47]. Полиэфиримид устойчив к действию растворителей [41, 45–47] и характеризуется высокой хемостойкостью [38, 46, 47].

Уникальные свойства полиэфиримида «Ultem®», в частности возможность его использования для получения изделий сложной конфигурации, позволяют успешно применять его в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, в аэрокосмической промышленности, в судостроении и на транспорте, в том числе для изготовления деталей

Таблица 5

Свойства полиэфиримида «Ultem®» [10]

Механические свойства	
Напряжение в пределе текучести (предел текучести)	105 МПа
Модуль упругости	3000 МПа
Пределное (разрывное) удлинение	60–80%
Предел прочности при изгибе	145 МПа
Модуль упругости при изгибе	3300 МПа
Предел прочности при сжатии	140 МПа
Модуль упругости при сжатии	2900 МПа
Прочность при ударе по Гарднеру	36 Н·м
Ударная вязкость по Изоду надрезанного образца	50 Дж/м
ненадрезанного образца	1300 Дж/м

Термические свойства	
Температура стеклования	217°
Теплостойкость при нагрузке	
1,85 МПа	200°
0,46 МПа	240°
Кислородный индекс	47
Горючесть по методике UL-94 (вертикальный образец)	V-O при 0,64 мм
Дымовыделение по методике NBS (национальное бюро стандартов)	
D _s за 4 мин	0,7
D _{макс} за 20 мин	30

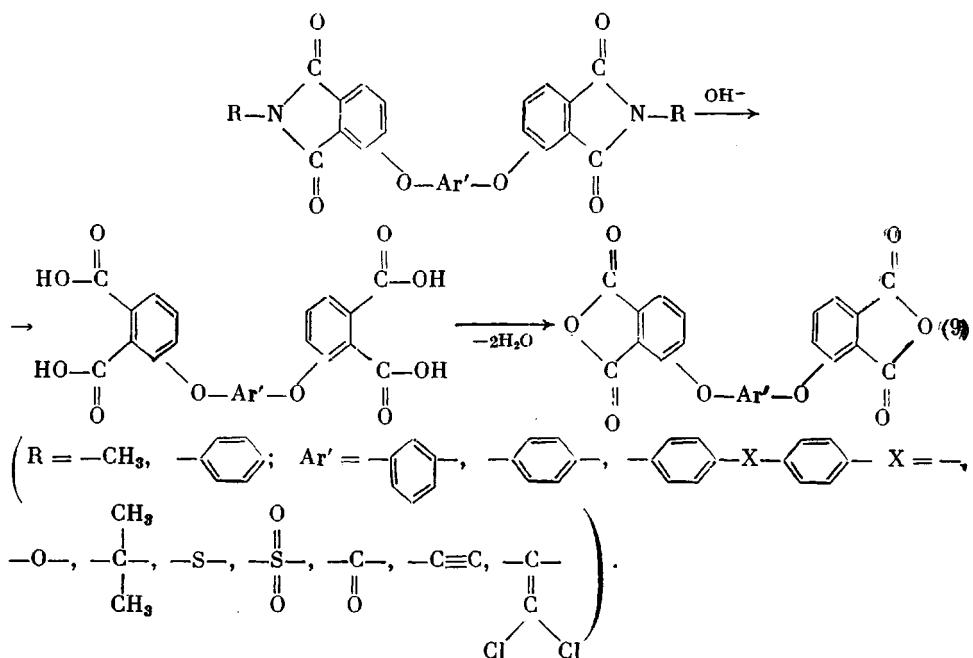
в автомобильной промышленности [38, 41, 46–49]. Кроме того, «Ultem®» и другие полиэфиримиды можно использовать в качестве термостойких kleев [50], покрытий и пленок электронной промышленности [51], пенопластов теплоизоляционного и вибродемпфирующего назначений [52].

Значительный интерес представляют смеси полиэфиримидов с другими гетероцепочечными и гетероциклическими полимерами. Так, на основе ароматических полиамидов и полиэфиримидов были получены композиции с улучшенной ударопрочностью и устойчивостью к действию хлорсодержащих растворителей [53]; предприняты попытки создания смесей полиэфиримидов с полибензимидазолами [54].

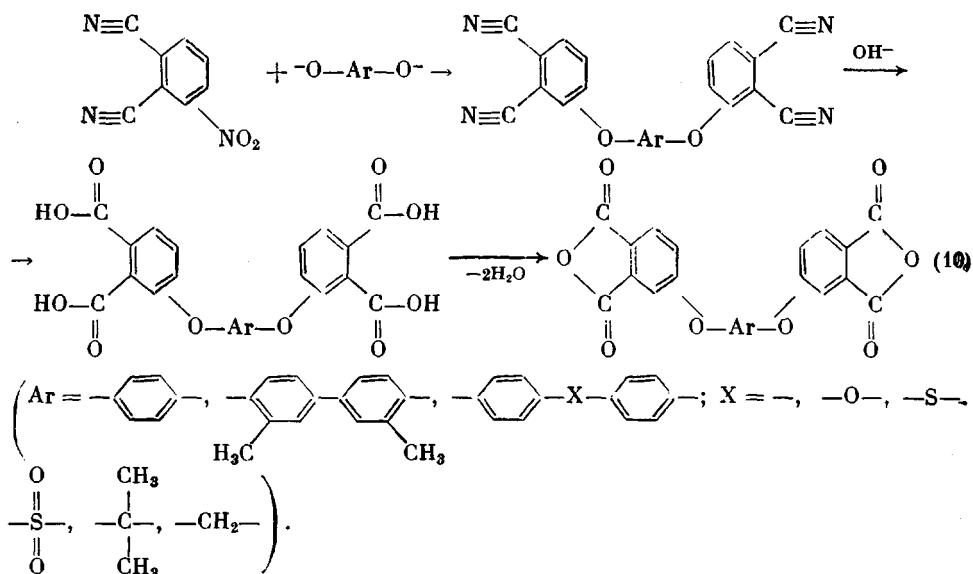
В целом полиэфиримиды привлекли внимание потребителей и, согласно работам [3, 13, 38–49], являются значительным достижением химии и технологии конденсационных полимеров. Следует, однако, отметить, что упомянутая специфика процессов полинитрозамещения существенно осложняет, в соответствии с работой [46], получение полиэфиримидов в широких масштабах и более перспективным представляется синтез этих полимеров по традиционной схеме из диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот [1–9], содержащих простые эфирные связи и полученных с использованием реакций ароматического нуклеофильного нитрозамещения.

В частности, бис-эфиримиды, синтезированные в соответствии с уравнением (3), были подвергнуты гидролизу с образованием бис-фталевых кислот, дегидратация которых привела к бис-фталевым ангидридам, со-

держащим простые эфирные связи [10, 28, 55–59]



Некоторые характеристики синтезированных диангидридов приведены в табл. 6. Диангидриды аналогичного строения синтезированы из ароматических тетранитрилов — продуктов нуклеофильного нитрозамещения 3- и 4-нитрофталонитрилов с фенолятами



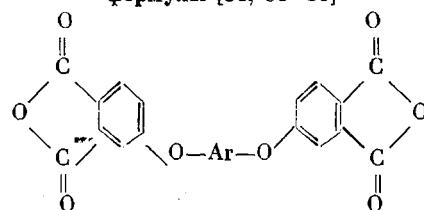
То обстоятельство, что нитрильная группа относится к числу сильнейших активаторов нитрогрупп в реакциях нуклеофильного нитрозамещения [10, 26, 28], определяет протекание взаимодействия 3- и 4-фталодинитрилов с фенолятами в ДМСО уже при комнатной температуре [60–64] с образованием тетранитрилов с высокими выходами; лишь при использовании бисфенола с низкой нуклеофильностью — 4,4'-диоксидифенилсульфона — выход тетранитрила уменьшается до 60 %.

Гидролиз бис-фталодинитрилов, содержащих простые эфирные связи, осуществляется достаточно гладко, приводя к образованию тетракарбоновых кислот с высокими выходами [60, 62, 64].

Еще один синтетический путь к *бис*-фталевым диангидридам, содержащим простые эфирные связи, связан с использованием реакций нитрозамещения и заключается во взаимодействии N-метил-3-(4)-нитрофталylimидов с нитритом или фторидом калия (натрия) в диполярных аprotонных растворителях [36]. Эта реакция осуществляется при температуре, превышающей 140°, и приводит к образованию N,N'-дизамещенных

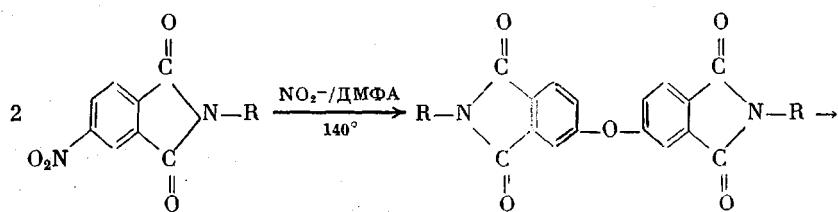
Таблица 6

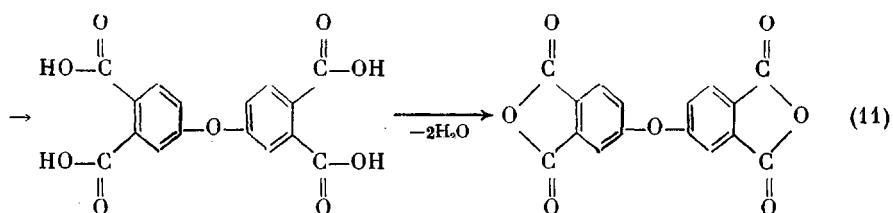
Некоторые характеристики *бис*-фталевых ангидридов общей формулы [31, 55–59]



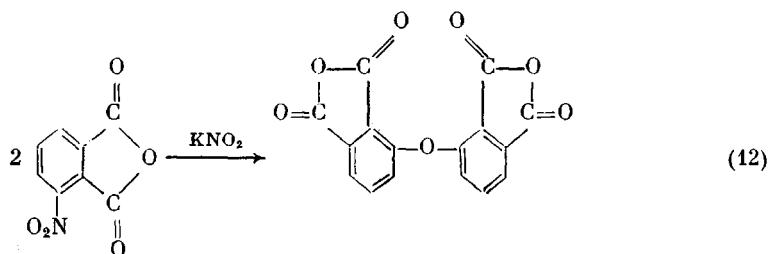
$-\text{Ar}-$	Изомер	Выход, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}$
	3,3' 4,4'	100 89,9	228–229,5 284,5–286
	3,3' 4,4'	98,0 91,2	306–307 265–266
	3,3' 4,4'	88,9 100	280–281 285–286,5
	3,3' 4,4'	98,9 100	254–255,5 238–239
	3,3' 4,4'	97,0 85,0	186,5–187,5 189–190
	3,3' 4,4'	46,6 97,0	257–257,5 189–190
	3,3' 4,4'	57,9 99,6	230,5–231,5 251,5–252
	3,3' 4,4'	59,0 70,5	278–279 215–216
	4,4'	—	217–218

дифталylimидов дифенилоксидтетракарбоновых кислот, которые далее могут быть подвергнуты гидролизу и ангидридизации соответствующих тетракарбоновых кислот в *бис*-фталевые ангидриды. В частности, при использовании в качестве исходного соединения N-метил-4-нитрофталylimida и последующих превращениях продукта реакции был получен хорошо известный [1–7] диангидрид дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты



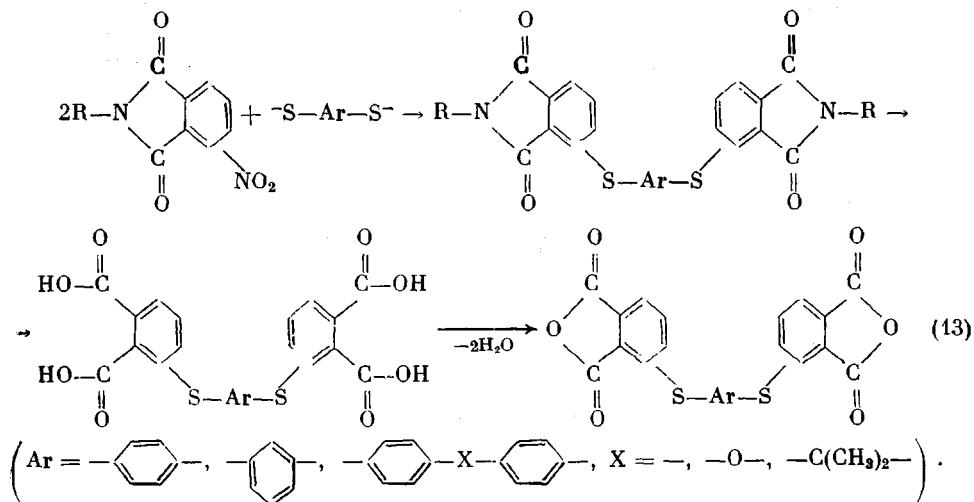


Аналогичные реакции сочетания протекают при взаимодействии расплавленного 3-нитрофталевого ангидрида с каталитическим количеством нитритов щелочных металлов, приводящем к диангидриду дифенилоксид-2,2',3,3'-тетракарбоновой кислоты [65].



В отличие от реакций сочетания 4-нитрофталльимида, применение диполярных аprotонных растворителей в данном случае нецелесообразно, поскольку оно приводит к побочной реакции раскрытия цикла, и, соответственно, дезактивации нитрогруппы. Более обоснованно использование неполярных инертных растворителей типа трихлорбензола, позволяющее избежать сильной экзотермии процесса [65].

В ряду рассмотренных методов синтеза *бис*-фталевых ангидридов, содержащих простые эфирные связи, наибольшее распространение получил процесс, представленный схемой (9) и базирующийся на взаимодействии N-замещенных нитрофталльимидов с солями *бис*-фенолов и последующих превращениях образовавшихся *бис*-имидов, содержащих простые эфирные связи. Аналогичный процесс был положен в основу синтеза диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих тиоэфирные связи [66]. Так, взаимодействием солей *бис*-тиофенолов с N-замещенными нитрофталльимидаами в среде диполярных аprotонных растворителей были получены N,N'-дизамещенные *бис*-фталльимиды, которые подвергались гидролизу с образованием *бис*-фталевых кислот, претерпевающих далее дегидратацию с образованием *бис*-фталевых ангидридов [66].

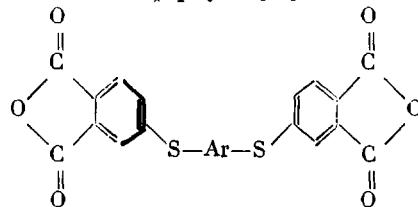


Некоторые характеристики диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих тиоэфирные группы, приведены в табл. 7.

Бис-фталевые ангидриды, содержащие простые эфирные и тиоэфирные «шарниры», существенно отличаются по своим свойствам от наиболее распространенных *бис*-фталевых ангидридов — пиromеллитовой, 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот [67]. Электронодонорный характер эфирных и тиоэфирных «мостиков» определяет низкое сродство этих соединений к электрону [57, 68, 69], и, соответственно, их низкую электрофильтность [68, 69], что проявляется

Таблица 7

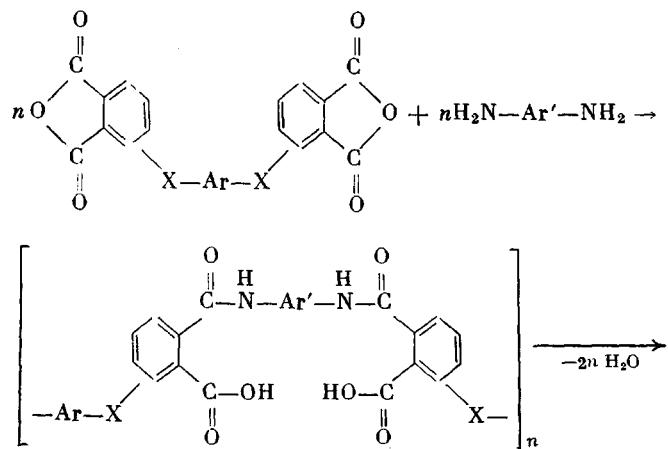
Некоторые характеристики *бис*-фталевых ангидридов общей формулы [66]

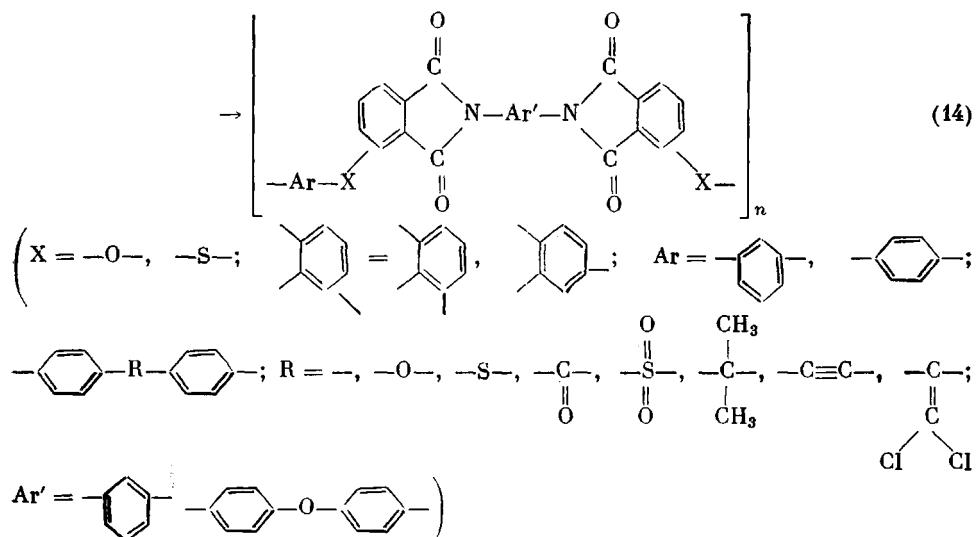


—Ar—	Изомер	Выход, %	T [°] _{пл}
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	3,3	73	307,5-308,5
	4,4	58	240,0-241,5
n-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ - <i>n</i>	3,3	93	227,0-229,0
	4,4	97	261,0-265,0
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	3,3	—	211,5-213,5

как в их устойчивости к гидролизу [10, 28, 57] так и в невысокой активности в реакциях с диаминами [10, 57]. Исходя из установленной ранее взаимосвязи [70] между электрофильтностью диангидридов и гидролитической стойкостью полигетероариленов на их основе, можно утверждать, что пониженная электрофильтность рассматриваемых диангидридов является причиной устойчивости полиэфиримидов к гидролизу.

Синтезированные *бис*-фталевые ангидриды в отличие от наиболее распространенных представителей этого класса мономеров растворимы в обычных органических растворителях; хорошая растворимость диангидридов коррелируется с растворимостью целевых полиимидов в органических растворителях [45]. Последнее обстоятельство предопределило возможность синтеза полиэфиримидов, протекающего в соответствии со схемой





с использованием не только традиционного двустадийного процесса [1–9], но и нетрадиционных методов — высокотемпературной гомогенной поликонденсации в неполярных органических растворителях [71], в фенольных растворителях [72–74] или в условиях полициклоконденсации в расплаве [73, 75]. Образующиеся при этом полимеры характеризуются строением элементарных звеньев, идентичным получаемому при синтезе полиэфиримидов методом полинитрозамещения (схема 4), однако отличаются от последних природой концевых групп [10] и по вязкостным характеристикам. Некоторые свойства полиэфиримидов, синтезированных в фенольных растворителях [72, 74] приведены в табл. 8, а свойства политиоэфиримидов — в табл. 9.

Как видно из данных табл. 8 и 9, полиэфириимида, несмотря на отмеченную ранее пониженную электрофильность исходных для их получения диангидридов, обладают высокими вязкостными характеристиками.

Как показывает сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 2, 3 и 8, практически во всех случаях полиэфиримиды, полученные взаимодействием диаминов с диангидридами, превосходят по вязкостным характеристикам полимеры аналогичного строения, синтезированные с применением реакций полинитрозамещения. Вероятно, это обстоятельство определяет некоторое различие в температурах стеклования полиэфиримидов в пользу систем, получаемых взаимодействием диаминов с диангидридами. Полиэфиримиды, синтезированные взаимодействием диаминов с диангидридами, характеризуются и более высокими температурами деструкции, что, в частности, объясняется отсутствием в них концевых нитрогрупп, отрицательно влияющих на термостойкость полиэфиримидов, полученных с применением процесса полинитрозамещения [31, 32]. Несмотря на высокие вязкостные и, следовательно, молекулярно-массовые характеристики, полиимиды, приведенные в табл. 8, хорошо растворяются в органических растворителях (хлорированных углеводородах и диполярных аprotонных веществах), что в значительной мере определяется аморфностью большинства подобных систем, хотя имеются сообщения и о синтезе кристаллических полиэфиримидов [53, 76, 77], отвечающих [76]

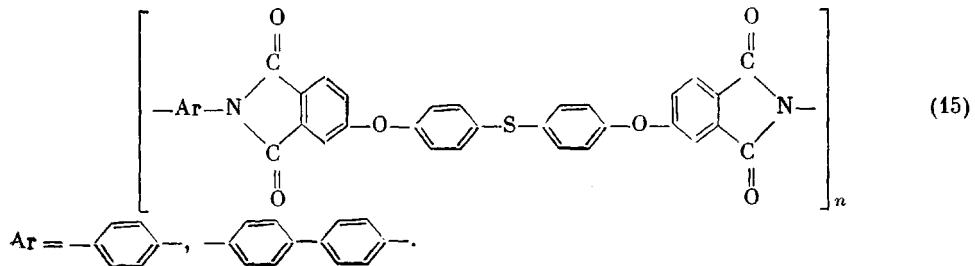
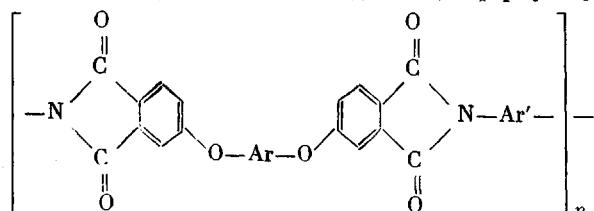
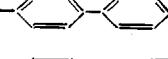
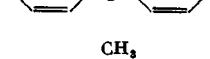
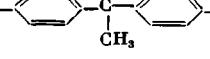
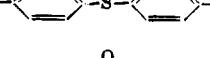
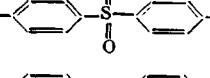
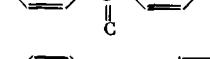
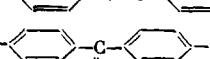
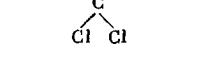


Таблица 8

Некоторые характеристики полиимидов общей формулы [72, 74]



—Ar—	Изомер	[η] (ж-крем- зол, 25°), дл/г	T _c (ДСК) °C	Температура 1%-ной потери в ваке, °C		Растворимость		
				воздух	N ₂	MП	ДМФА	CHCl ₃
Полиимиды на основе <i>m</i> -фенилендиамина (Ar'— <i>m</i> -C ₆ H ₄)								
	3,3' 4,4'	0,57 0,70	241 224	460 500	500 515	p p	p н. р	н. р н. р
	3,3' 4,4'	0,45 0,96	259 255	400 485	480 490	p p	p н. р	ч. р н. р
	3,3' 4,4'	0,56 0,51	275 247	500 480	515 535	p p	p н. р	наб ч. р
	3,3' 4,4'	0,53 1,04	238 227	480 500	480 490	p p	p н. р	р ч. р
	3,3' 4,4'	0,39 0,50	236 215	446 460	470 480	p p	p p	р р
	3,3' 4,4'	0,52 0,45	231 209	470 480	470 490	p p	p н. р	р р
	3,3' 4,4'	0,34 0,70	266 265	440 460	425 500	p p	p п	наб наб
	3,3' 4,4'	0,27 1,35	248 239	490 480	485 510	p p	p н. р	р н. р
	4,4'	—	247	500	545	Нет данных		
	4,4'	0,29	219	470	470	То же		

Полиимиды на основе 4,4'-диаминодифенилоксида (Ar'—*n*-C₆H₄O C₆H₄-*n*)

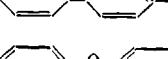
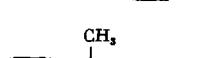
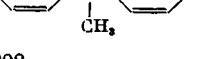
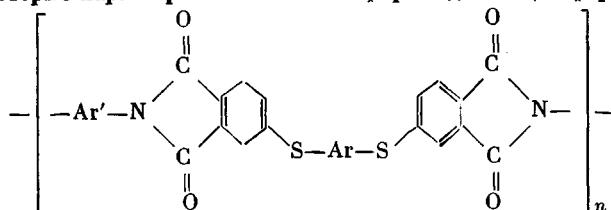
	3,3' 4,4'	0,44 0,67	226 209	490 480	480 520	p наб	p н. р	р н. р
	3,3' 4,4'	2,25 1,71	263 237	475 486	505 553	p p	н. р н. р	н. р наб
	3,3' 4,4'	1,70 0,83	277 229	485 490	510 540	p p	р н. р	р н. р
	3,3' 4,4'	1,92 0,97	239 215	470 480	503 510	p p	р н. р	р р
	3,3' 4,4'	0,66 1,09	235 223	470 480	490 520	p p	р ч. р	р ч. р

Таблица 8 (окончание)

—Ar—	Изомер	[n] (<i>m</i> -Крезол, 25°), дл/г	T_c° , (ДСК)	Temperatura 1%-ной потери в весе, °C		Растворимость		
				воздух	N_2	МП	ДМФА	$CHCl_3$
<chem>*Sc1ccccc1Sc2ccccc2*</chem>	3,3' 4,4'	1,15 1,02	234 212	477 480	477 485	p p	н. р н. р	р н. р
<chem>*Sc1ccccc1S(=O)(=O)c2ccccc2*</chem>	3,3' 4,4'	0,76 1,13	267 260	455 470	458 470	p p	р п	наб наб
<chem>*Sc1ccccc1C(=O)c2ccccc2*</chem>	3,3' 4,4'	2,00 0,33	252 210	480 450	500 510	p p	п. р н. р	р р

Таблица 9

Некоторые характеристики политиоэфиримидов общей формулы [73]

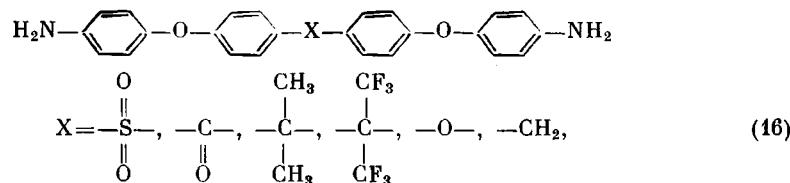


—Ar—		—Ar'—	Способ и условия синтеза	[n], дл/г (<i>m</i> -Крезол, 25° C)	T_c°
<chem>*Sc1ccccc1C(C)C</chem>		<chem>*Sc1ccccc1Sc2ccccc2*</chem>	Расплав, 300°, Вакуум	1,14 *	—
To же		<chem>n-C6H4OC6H4-n</chem>	То же	1,01	—
		<chem>m-C6H4</chem>	<i>m</i> -Крезол + + толуол, кипение	0,67	247
		To же	То же	0,12	—
<chem>*Sc1ccccc1</chem>				0,96	233
<chem>*Sc1ccccc1Oc2ccccc2*</chem>				—	248
<chem>*Sc1ccccc1Cl</chem>		To же		0,17	222
<chem>*Sc1ccccc1Oc2ccccc2*</chem>				0,69	217
<chem>*Sc1ccccc1Oc2ccccc2*</chem>		<chem>*Sc1ccccc1Oc2ccccc2*</chem>	ДМФА N(Et) ₃ 50°	—	216

* Температура начала деструкции при нагревании на воздухе 480° (ТГА).

К достоинствам большинства полиэфиридов, приведенных в табл. 8 и 9, относятся также высокие значения кислородных индексов и коксовых чисел [72, 74].

Тем не менее основным достоинством этих полимеров является наличие большого окна между температурами их размягчения и термодеструкции, что не только позволяет перерабатывать их литьем под давлением и экструзией, но и определяет возможность успешного синтеза в расплаве, положенного, согласно работам [73, 75], в основу технологии получения полиэфирида «Ultem®». Возможность широкого варьирования исходных соединений — диаминов и диангидридов — позволяет всесторонне модифицировать полиэфириды; так, при замене части 2,2-бис[-4-(2,3-дикарбоксифенокси)фенил]-пропана на 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан были получены полиэфириды с лучшей растворимостью и более высокой температурой стеклования [78]; при введении во взаимодействие с 2,2-бис-[4-(2,3-дикарбоксифенокси)фенил]пропаном и родственными ему диангидридами диаминов формулы

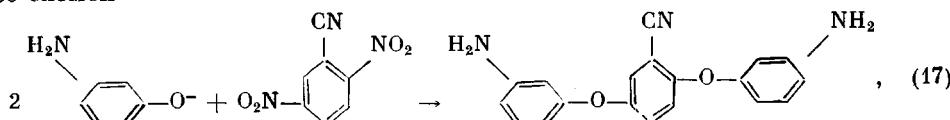


были получены полиэфириды с повышенной термопластичностью [79], а при замене части диамина на *n*-аминофенол образуются олигомерные эфириды с концевыми гидроксильными группами [80], используемые для получения различных блок-сополимеров.

На синтез полиэфиридов с улучшенной перерабатываемостью была направлена и работа [81], в рамках которой осуществлено взаимодействие диангидрида дифенилоксид-2,2',3,3'-тетракарбоновой кислоты с различными диаминами (4,4'-диаминодифенилоксидом, 4,4'-диаминодифенилметаном) в среде галогенированных углеводородов, фенольных растворителей и т. д. Полученные полиииды растворялись в зависимости от структуры в ДМФА, *m*-крезоле и были использованы для получения изоляционных покрытий на проводах.

Сравнительно низкие температуры размягчения полиэфиридов, позитивно отражающиеся на перерабатываемости этих полимеров в изделия, определяют проблематичность их эксплуатации при высоких температурах. В этой связи значительный интерес представляют олиго- или полиэфириды, содержащие группировки, способные образовывать «сшитые» структуры. Типичными группами, определяющими возможность полимеров к отверждению, являются нитрильные и *o*-динитрильные группы [82], введение которых в олиго- и полиэфириды представляет значительный интерес. Как было отмечено выше, нитрильные и *o*-динитрильные группы являются эффективными активаторами ароматических нитрогрупп.

Поскольку фенолятные ионы более нуклеофильны, чем аминные группы, фенолы, содержащие указанные группы, можно вводить во взаимодействие с активированными нитросоединениями, содержащими нитрильные группы, без защиты аминных групп [10, 23, 83]. Взаимодействием аминофенолов с динитробензонитрилами, протекающим в соответствии со схемой



был получен ряд диаминов с простыми эфирными связями. Условия проведения синтеза и некоторые характеристики диаминов приведены в табл. 10.

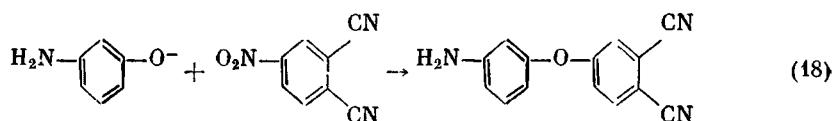
Таблица 10

Реакция нитрозамещения динитробензонитрилов аминофенолами (Растворитель диметилсульфоксид)

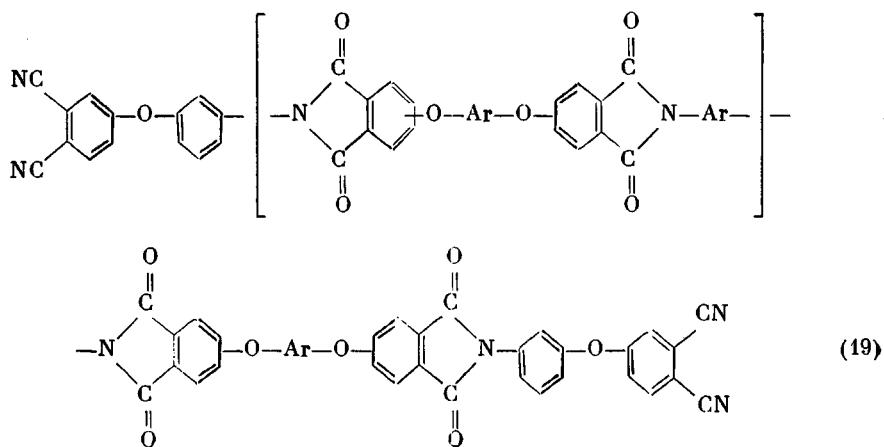
Реагенты		T°	Бис-(аминофенокси)бен- zonитрилы	
Фенолы	бензонитрилы		выход, %	$T^\circ_{пл}$
<i>o</i> -Аминофенол	2,6-Динитробензонитрил	50	88	167–160
<i>m</i> -Аминофенол	То же	115	—	88–90
<i>n</i> -Аминофенол	2,4-Динитробензонитрил	75	94,5	193–195
	2,6-Динитробензонитрил	115	55	211–212

На основе диаминов, полученных по схеме (17) были синтезированы полиамиды с нитрильными заместителями [83]; эти же мономеры могут быть использованы и для синтеза полиимидов, с нитрильными заместителями.

При взаимодействии 3-аминофенола с 4-нитрофталонитрилом был получен 4-(3-аминофенокси)фталонитрил [84].



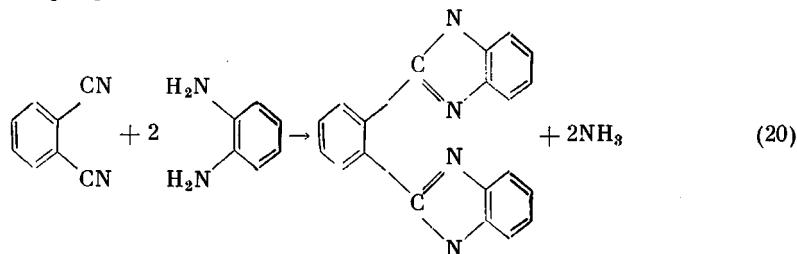
Это соединение было использовано для введения концевых фталонитрильных группировок в термостойкие и хорошо перерабатываемые олигоэфиримиды



Подобные концевые группы можно использовать для спшивания полимеров, поскольку известно [85–89], что 1,2-динитрильные соединения типа сукцинодинитрила, фталодинитрила и тетранитрила пиromеллитовой кислоты вступают в реакцию полициклоконденсации с различными аминами, образуя термостойкие «сшитые» системы.

Олигомеры, содержащие концевые фталодинитрильные группы, были эффективно «сшиты» путем нагревания их при 200–250° в присутствии тетрааминов типа 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона. Частота «шивок» может быть увеличена при введении в смесь определенных количеств бис-фталодинитрилов.

Спиральная структура полимеров является результатом образования в них 1,2-бис-бензимидазольных «узлов»; это положение было подтверждено результатами модельной реакции взаимодействия фталодинитрила с *o*-фе-



Отверженные таким образом поли- и олигоэфиримиды обладают высокими термо- и теплостойкостью в сочетании с хорошей перерабатываемостью в изделия, что открывает перед этими системами перспективы практического использования в зоне температур, недостижимых для немодифицированных полиэфиримидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 211 с.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 310 с.
3. Polyimides: Synthesis, characterization and application. V. 1/Ed. by Mittal K. L., N. Y.; L., 1984. 614 р.
4. Polyimides: Synthesis, characterization and application. V. 2./Ed. by Mittal K. L. N. Y.: L., 1984. 1182 р.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. Новое в области термостойких полимеров. Душанбе, 1986. 103 с.
6. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. 411 с.
7. Бюллера К.-У. Термо- и термостойкие полимеры. М., 1984. 1056 с.
8. Cassidy P. E. Thermally stable polymers. N. Y., 1980. 163 р.
9. Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
10. Takekoshi T. // Polymer J. 1987. V. 19. № 1. Р. 191.
11. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. 417 с.
12. St Clair T. L., St Clair A. K. // Structure-solubility relationships in polymers/Ed by Harris F. W., Seymour R. B. N. Y.; L., 1977. Р. 199.
13. Коршак В. В., Кнунянц И. Л., Русанов А. Л., Лившиц Б. Р. // Успехи химии. 1987. Т. 55. № 3. С. 489.
14. Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н., Табидзе Р. С. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 5.
15. Котон М. М. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 8. С. 1841.
16. Адррова Н. А., Дуброва А. М., Кузнецов Н. П., Котон М. М., Бессонов М. И., Симонова Г. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 710.
17. Котон М. М., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Марычева Т. А., Александрова Е. П., Миронов Г. С., Устинов В. А., Москвичев Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1058.
18. Sazanov Y. N., Florinsky F. S., Koton M. M. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 8. Р. 781.
19. Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2496.
20. Котон М. М. // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1978. С. 46.
21. Gorvin J. H. // Chem. Ind. (London). 1969. V. 36. Р. 1525.
22. De Boer T. J., Dirkx J. P. // The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Pt 1/Ed. by Feuer H. N. Y.; L., 1969. Р. 487.
23. Heath D. R., Wirth J. G. Pat. 3763210 USA.
24. Relles H. M., Orlando C. M., Heath D. R., Schluenz R. W., Manello J. S., Hoff S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 10. Р. 2441.
25. Williams F. J., Relles H. M., Manello J. S., Donahue P. R. // J. Organ. Chem. 1977. V. 42. № 21. Р. 3419.
26. Williams F. J., Donahue P. E. // J. Organ. Chem. 1977. V. 42. № 21. Р. 3414.
27. Williams F. J., Relles H. M., Donahue P. E., Manello J. S. // J. Organ. Chem. 1977. V. 42. № 21. Р. 3425.
28. Takekoshi T., Wirth J. G., Heath D. R., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 10. Р. 3069.
29. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N. // J. Polymer Sci.A-1. 1967. V. 5. № 9. Р. 2375.
30. Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. // NASA Contract. Report CR-145007. 1976.
31. Wirth J. G., Heath D. R. Pat. 3838097 USA.
32. White D. M., Takekoshi T., Williams F. J., Relles H. F., Donahue P. E., Klop-

- ter H. J., Loucks G. R., Manello J. S., Matthews R. O., Schluenz R. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1635.
33. Takekoshi T., Wirth J. G., Heath D. R., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. J. // 177th ACS Meeting. Honolulu, 1979.
34. Johnson R. O., Burlis H. S. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1983. V. 70. P. 129.
35. Mandal B. K., Matti S. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1985. V. 23. № 6. P. 317.
36. Markezich R. L., Zamek O. S. // J. Organ. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3431.
37. Relles H. M., Johnson D. S., Dellacolletta B. A. // J. Organ. Chem. 1980. V. 45. № 8. P. 1374.
38. Floryan D. E., Serfaty I. W. Modern Plastics International. 1982. V. 12. № 6. P. 38.
39. White D. M., Cooper G. D. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3-d ed. N. Y., 1982. V. 18. P. 595.
40. Serfaty I. W. // Engineering Thermoplastics: Properties and Applications/Ed. by Margolis J. M. N. Y. 1985. P. 283.
41. Sederel W. // Kunststoffe. 1986. B. 76. № 10. S. 905.
42. Klunder J. PT/Werkzeugboun. 1987. V. 42. № 2. P. 35.
43. Окамура Мицуясу // Japan. Plast. 1986. V. 37. № 7. P. 71.
44. Floryan D. E., Nelson G. L. // J. Fire Flammability. 1980. V. 11. P. 284.
45. White S. A., Weissman S. R., Kambour R. P. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 7. P. 2675.
46. Fox D. W., Peters E. N. Engineering Thermoplastics: Chemistry and Technology: Applied Polymer Science. 2-nd ed./Ed. by Tess R. W., Poehlein G. W. Washington, 1985. P. 495.
47. Serfaty I. W. // Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. V. 1./Ed by Mittal K. L. N. Y.; L., 1984. P. 149.
48. European Plastics News. 1986. V. 13. № 10. P. 77.
49. Revue General des Caoutchoucs et Plastiques. 1986. № 664. S. 56.
50. Тамаги М., Кавасима С., Сонобэ Д., Ога М., Ямагути А. Заявка 61-143479 Япония // РЖХим. 1987. № 14. 14T258II.
51. St. Clair A. K., St Clair T. L. // Polymer Mater. Sci. and Engng Proc. ACS Div. Polymer Mater.: Sci. and Engng. V. 55. Anaheim, 1986. P. 396.
52. Хоги Ц., Мацуэгю Ю. Заявка 61-126146 Япония // РЖХим. 1987. № 12. 12T274II.
53. Andrems P. S., Onder K. Pat. 4612353 USA.
54. Leung L., Williams D. J., Karasz F. E., Macknight W. J. // Polymer Bull. 1986. V. 16. № 5. P. 457.
55. Heath D. R., Takekoshi T. Pat. 3879428 USA.
56. Quinn C. B., Williams F. J. Pat. 3956322 USA.
57. Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 6. P. 1759.
58. Heath D. R., Takekoshi T. Pat. 3957862 USA.
59. Webb J. L., Mehta B. M. Pat. 4329291 USA.
60. Heath D. R., Wirth J. G. Pat. 3787475 USA.
61. Keller T. M., Griffith J. R. Pat. 4234712 USA.
62. Keller T. M., Griffith J. R. // Resins for Aerospace. ACS Symp. Ser. 1980. V. 132. P. 25.
63. Keller T. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1986. V. 24. № 5. P. 211.
64. Heath D. R., Wirth J. G. Pat. 3869499 USA.
65. Hay A. S., Takekoshi T. Pat. 1467275 Great Britain.
66. Williams F. J. Pat. 3933862 USA.
67. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилле Дж. К., Кэмпбелла Т. В. М., 1976. С. 632.
68. Светличный В. М., Калныньш К. К., Кудрявцев В. В., Коток М. М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 612.
69. Пебалик Д. В., Коток Б. В., Нейланд О. Я., Мазере И. В., Тилика В. Ж., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 6. С. 1379.
70. Korshak V. V., Rusanov A. L. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1981. V. 21. № 2. P. 275.
71. Takekoshi T., Kochanowski J. E. Pat. 3991004 USA.
72. Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. J. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1986. V. 74. P. 93.
73. Williams F. J. Pat. 3933749 USA.
74. Quinn C. B., Williams F. J. Pat. 3944517 USA.
75. Takekoshi T., Kochanowski J. E. Pat. 3803085 USA.
76. St. Clair T. L., St. Clair A. K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 6. P. 1529.
77. Takekoshi T., Anderson P. P. Pat. 4599396 USA.
78. Peters E. N. Pat. 4612361 USA.
79. Эра Сусуму. Заявка 59-168030 Япония // РЖХим. 1986. № 19. 19C439II.
80. Peters E. N. Pat. 4611048 USA.
81. Takekoshi T. Pat. 4048142 USA.
82. Hedberg F. L., Caar R. F., Arnold F. E. // Topoics in Polymer Sci. V. 2/Ed. by Pearce E. M. N. Y., 1977. P. 235.
83. Heath D. R., Wirth J. G. Pat. 3763211 USA.
84. Takekoshi T., Hillig W. B., Mellinger G. A., Kochanowski J. E., Manello J. S.

- Webber M. J., Bulson R. W., Nehrich J. W.* // NASA Contract. Report, NASA CR-145007. 1975.
85. *Packham D. I., Rackley F. A.* // Polymer. 1969. V. 10. № 8. P. 559.
86. *Packham D. I., Haydon J. C.* // Polymer. 1970. V. 11. № 7. P. 385.
87. *Gaymans R. J., Hodd K. A., Holmes-Walker W. A.* // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 400.
88. *Wohrle D.* // Makromolek. Chem. 1972. B. 160. S. 83.
89. *Wohrle D.* // Makromolek. Chem. 1972. B. 160. S. 99.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

NUCLEOPHILIC AROMATIC NITROSUBSTITUTION IN SYNTHESIS OF POLYIMIDES

**Korshak V. V., Rusanov A. L., Kazakova G. V.,
Zabel'nikov N. S., Matvelashvili G. S.**

S u m m a r y

The results of usage of nucleophilic aromatic nitrosubstitution reactions in synthesis of aromatic polyimides containing ether and thioether groups in backbone are discussed. These processes can be used both immediately in synthesis of polymers and to obtained diamines and dianhydrides containing corresponding bridge groups. Polyimides obtained by this way are shown to be characterized by high thermal and heat resistance and improved processing capacity.