

УДК 541.64:542.954

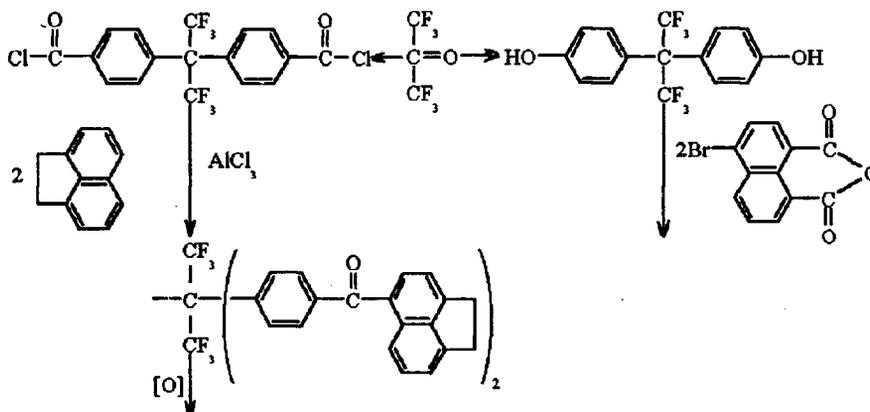
© 1992 г. З. Я. Едлинский, А. Л. Русанов, Е. Г. Булычева

**БИС-(НАФТАЛЕВЫЕ АНГИДРИДЫ), СОДЕРЖАЩИЕ ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫЕ ГРУППЫ, И ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Арилендикето- и арилендиокси-бис-(нафталевые ангидриды), содержащие центральные гексафторизопропилиденные группировки, получены в результате ряда последовательных превращений продуктов конденсации гексафторацетона с фенолом и толуолом. Взаимодействием синтезированных бис-(нафталевых ангидридов) с бис-(*o*-фенилендиаминами) в условиях каталитической полициклоконденсации в среде *m*-крезола получены полинафтоиленбензимидазолы, сочетающие растворимость в кислотных и фенольных растворителях с высокими термо- и огнестойкостью.

Введение гексафторизопропилиденных группировок в макромолекулы конденсационных полимеров является эффективным способом повышения растворимости, огнестойкости и термоокислительной стабильности последних [1, 2]. Исходя из этих предпосылок, были синтезированы арилендикето- и арилендиокси-бис-(нафталевые ангидриды), содержащие гексафторизопропилиденные центральные группировки. Взаимодействием этих диангидридов с бис-(*o*-фенилендиаминами) получены полинафтоиленбензимидазолы, характеризующиеся комплексом перечисленных свойств.

Синтез бис-(нафталевых ангидридов) проводили путем ряда последовательных превращений продуктов конденсации гексафторацетона с фенолом [3] и толуолом [4] в соответствии со схемой



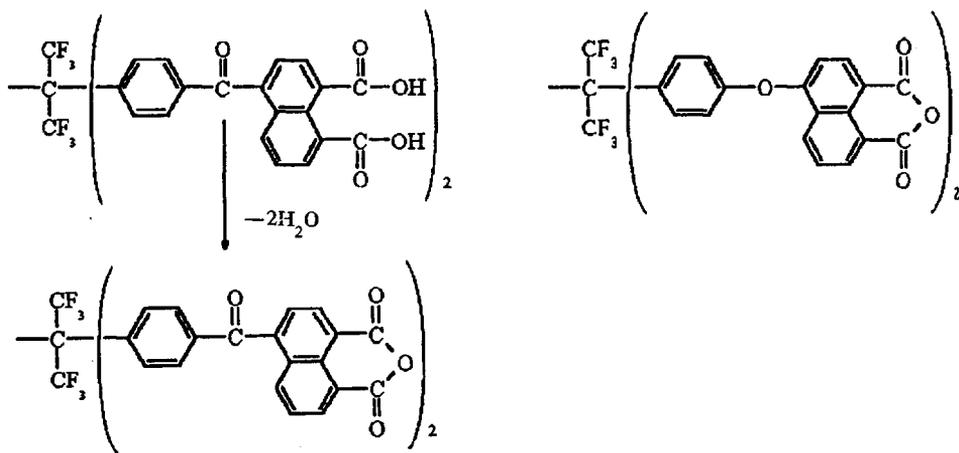
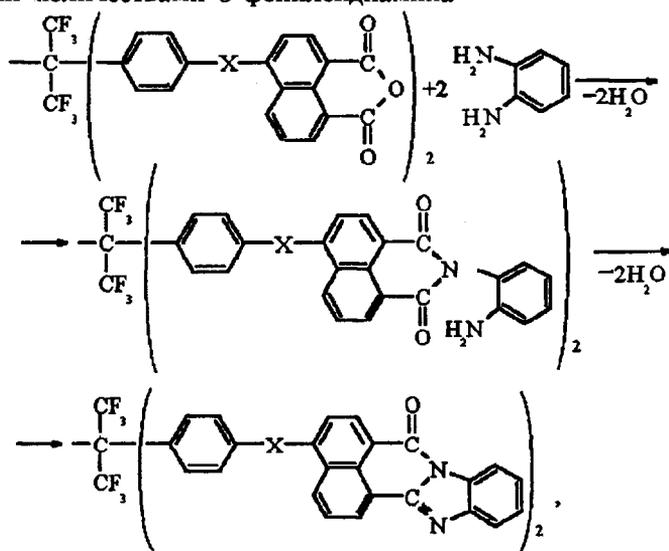


Схема 1

Строение продуктов, приведенных на схеме 1, было подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа (табл. 1). В частности, в ИК-спектрах обоих *бис*-(нафталевых ангидридов) содержатся максимумы поглощения в областях 1100—1350 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям С—F [5], а также дуплеты в областях 1738—1745 и 1780—1785 см<sup>-1</sup>, характерные для карбонильных групп шестичленных ангидридных циклов [6]. Кроме того, в ИК-спектрах *бис*-(нафталевых ангидридов) имеются максимумы поглощения, обусловленные наличием в их молекулах «мостиковых» группировок: 1260 см<sup>-1</sup> (—О—) [5] и 1670 см<sup>-1</sup> (—C—диарилкетона) [5].



Синтезу полимеров предшествовал синтез модельных соединений — продуктов взаимодействия *бис*-(нафталевых ангидридов) с двукратными молярными количествами *о*-фенилендиамина



где —X— = —O— или  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ .

Схема 2

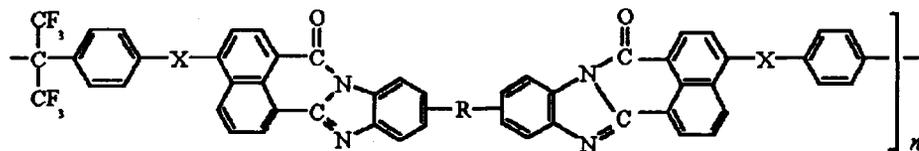
Таблица 1

Некоторые характеристики бис-(нафталевых ангидридов) и промежуточных продуктов

Соединение	$T_{пл}^{\circ}$	Элементный анализ *, %			Выход, %
		С	Н	Ф	
	117-118	—	—	—	—
	263-264	—	—	—	71
	97,5-98,5	—	—	—	—
	175-176	$\frac{74,27}{74,08}$	$\frac{3,89}{3,94}$	$\frac{16,95}{17,15}$	96
	288-290	$\frac{65,48}{65,43}$	$\frac{2,46}{2,41}$	$\frac{15,10}{15,14}$	96

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

## Некоторые характеристики гексафторизопропиленсодержащих полинафтоилбензимидазолов общей формулы



-X-	-R-	$\eta_{\text{прив}}(\text{H}_2\text{SO}_4, 25^\circ), \text{ дл/г}$	$T_{\text{раз-мягч}}$	Температура 10%-ной потери массы (ТГА, воздух)	Кислотный индекс	Механические характеристики при 25°		Электрофизические характеристики		
						$\sigma, \text{ кг/см}^2$	$\varepsilon, \%$	$\rho \cdot 10^{-16}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\rho_s \cdot 10^{-14}, \text{ Ом}$	$\text{tg } \delta (f = 50 \text{ Гц}, 20^\circ)$
-O-	-O-	1,11	$\frac{362}{350}$	500	56	1180	6,0	2	3	0,0013
-O-	-	1,80	$\frac{397}{390}$	500	58	1210	6,0	8	5	0,0016
-O-	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{-C-} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$	0,83	$\frac{405}{386}$	510	62	970	4,0	3	4	0,0014
$\begin{array}{c} \text{-C-} \\    \\ \text{O} \end{array}$	-O-	1,80	$\frac{\text{---}}{360}$	545	60	1080	13,0	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{-C-} \\    \\ \text{O} \end{array}$	-	1,64	$\frac{\text{---}}{395}$	560	64	1170	10,0	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{-C-} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{-C-} \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$	0,88	$\frac{\text{---}}{355}$	560	67	1020	9,0	-	-	-

Примечание. Температура размягчения определена методом ДСК (в числителе) и термомеханическим методом (в знаменателе).

Синтез модельных соединений осуществляли высокотемпературной (до 200°) циклоконденсацией в *m*-крезоле с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора [7]. Строение полученных *бис*-нафтоиленбензимидазолов было подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии, а также элементного анализа [7].

В частности, в ИК-спектрах *бис*-нафтоиленбензимидазолов содержатся указанные выше максимумы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям С—F гексафторизопропилиденовых групп, С—О—С в диарилэфирах и —С=О в диарилкетонах, а также максимумы поглощения в области

1705—1710 см<sup>-1</sup>, характерные для карбонильных групп нафтоиленбензимидазольного цикла [8].

Для поликонденсации с синтезированными *бис*-(нафталевыми ангидридами) использовали 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид, характеризующийся наибольшей основностью и, следовательно, нуклеофильностью, в ряду ароматической *бис*-(*o*-фенилендиаминов) [10], а также 3,3'-диаминобензидин и 2,2'-*бис*-(3,4-диаминофенил)гексафторпропан.

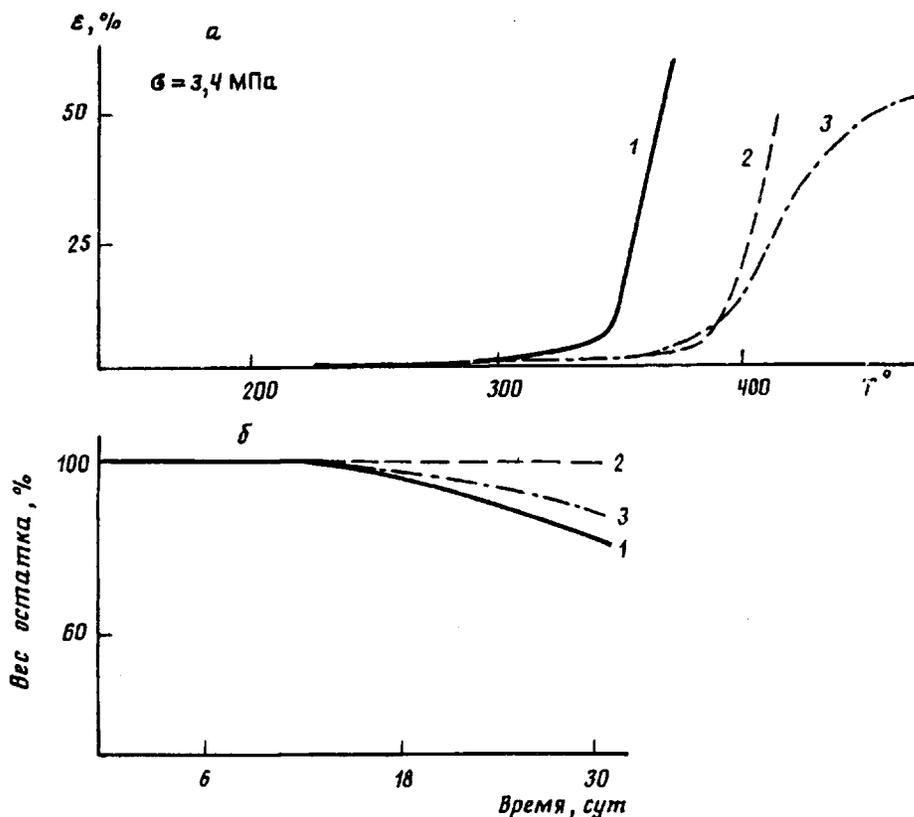
Высокотемпературная полициклоконденсация в *m*-крезоле с применением бензойной кислоты в качестве катализатора оказалась эффективным процессом применительно к получению высокомолекулярных полинафтоиленбензимидазолов (табл. 2).

Строение синтезированных полимеров было подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии. В ИК-спектрах полинафтоиленбензимидазолов содержатся максимумы поглощения в области 1710—1715 см<sup>-1</sup>, обусловленные поглощением карбонильных групп нафтоиленбензимидазольного цикла, а также полосы поглощения в областях 1440—1475 см<sup>-1</sup> (дуплет) и 1600 см<sup>-1</sup>, характерные для связи С=N нафтоиленбензимидазольного цикла. В спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения, характерные для концевых ангидридных и аминогрупп, а также незациклизованных перикарбоксильных и *o*-аминонафтилимидных структур.

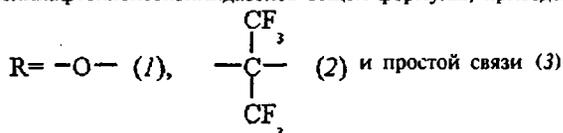
Все синтезированные полимеры растворились в сильных кислотных и фенольных растворителях (*m*-крезол, смесь фенола с тетрахлорэтаном), вероятно, это связано с наличием в нафтоиленбензимидазольных циклах «пиридиновых» атомов азота, взаимодействующих с протогенными растворителями [11], а также с наличием в рассматриваемых макромолекулах большого числа «шарнирных» групп. Сопоставление растворимости гексафторизопропилиденсодержащих полинафтоиленбензимидазолов с растворимостью полимеров тех же классов на основе других арилендикето- и арилендиокси-*бис*-(нафталевых ангидридов) показало, что введение гексафторизопропилиденовых фрагментов приводит лишь к количественному, но не к качественному улучшению растворимости. Вероятно, это обусловлено сравнительно невысоким содержанием гексафторизопропилиденовых группировок в макромолекулах полимеров.

Этим же обстоятельством может быть объяснено и сравнительно небольшое увеличение огнестойкости синтезированных полимеров — их кислородные индексы, лежащие в пределах 56—67, лишь незначительно превышали кислородные индексы аналогичных полигетероариленов, свободных от гексафторизопропилиденовых групп (45—54).

Теплостойкость синтезированных полинафтоиленбензимидазолов изучали с применением методов ДСК и термомеханического анализа на порошках и пленках. Полученные результаты приведены в табл. 2. Как видно, температуры размягчения полинафтоиленбензимидазолов лежат в пределах 350—405°. Интересно отметить, что в ряду полимеров на основе арилендиокси-*бис*-(нафталевых ангидридов) отмечается некоторое отклонение от обычных зависимостей [1, 2]: полинафтоиленбензимидазол на основе 2,2'-*бис*-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана имеет температуру размягчения, практически совпадающую с температурой размягчения полимера на основе



Термомеханические кривые пленок (а) и кривые изотермического ТГА (воздух, 280°) (б) полинафтоиленбензимидазолов общей формулы, приведенной в табл. 2, при значениях  $X = O$ ;



3,3'-диаминобензидина (табл. 2; рисунок, а) и существенно превышающую температуру размягчения полимера на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида.

Термостойкость полинафтоиленбензимидазолов изучали методами динамического и изотермического ТГА на воздухе. Согласно данным, приведенным в табл. 2, температуры потери 10% исходной массы полимеров, найденные с применением метода динамического ТГА на воздухе, составляли 500—560°, причем основные различия были связаны с использованием арилендиокси- или арилендикето-бис-(нафталевых ангидридов).

Согласно данным изотермического ТГА на воздухе при 280° (рисунок, б), наибольшей термостойкостью в этих условиях характеризуются полимеры на основе 2,2'-бис-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана, что находится в соответствии с данными работ [1, 2].

Высокие вязкостные характеристики гексафторизопропилиденсодержащих полинафтоиленбензимидазолов в сочетании с растворимостью в органических растворителях позволили получить на их основе прозрачные прочные пленки, механические и электрофизические характеристики которых приведены в табл. 2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Кнунянц И. Л., Русанов А. Л., Лившиц Б. Р.//Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 489.
2. Cassidy P. S., Aminabhavi T. M., Farley J. M.//J. Macromol. Sci., Phys. 1989. V. 29. № 2/3. P. 365.
3. Кнунянц И. Л., Чень Цинь-Юнь, Гамбарян Н. П.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 4. С. 686.
4. Лившиц Б. Р., Дымищ Т. Х., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1966. Т. 11. № 4. С. 469.
5. Беллами Л.//Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 469 с.
6. Brown V. R., Todd A. R.//J. Chem. Soc. 1954. № 4. P. 1280.
7. Русанов А. Л., Булычева Е. Г., Берлин А. М., Адърхаева Ф. И.//Химия гетероцикл. соединений. 1991. № 5. С. 649.
8. Arient J., Dvorak J., Kokes P. Pat. 108794 ĀSSR//Chem. Abstrs. 1964. V. 61. № 8448.
9. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Берлин А. М., Адърхаева Ф. И.//Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 68.
10. Балятинская Л. Н., Милев Ю. Ф., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Кереселидзе М. К., Табидзе Р. С.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 862.
11. Berry G. C., Fox T. G.//J. Macromol. Sci., Chem. 1969. V. 3. № 6. P. 1125.
12. Korshak V. V., Rusanov A. L., Yedlinski Z., Raubach H., Palivoda A., Vocharov S. S., Bulychева E. G., Berlin A. M., Shifrina Z. B., Batirov I., Shalikian M. O.//Acta Polymerica. 1991. V. 42. № 2/3. S. 53.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Москва

Поступила в редакцию  
26.02.92

Z. Ya. Edlinskii, A. L. Rusanov, Ye. G. Bulychева

### **BIS-(NAPHTHALICE ANHYDRIDES) CONTAINING HEXAFLUOROISOPROPYLIDENE GROUPS AND POLYNAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLES ON THEIR BASE**

#### **S u m m a r y**

Arylenediketo- and arylenedioxy-bis-(naphthalic anhydrides) containing central hexafluoroisopropylidene groups have been synthesized as a result of some subsequent transformations of products of condensation of hexafluoroacetone with phenol and toluene. Polynaphthoylene benzimidazoles characterized by solubility in acidic and phenol solvents and high thermal and flame resistance are prepared by catalytic polycyclocondensation of obtained bis-(naphthalic anhydrides) with bis-(*o*-phenylenediamines) in *m*-cresol medium.