

УДК 541.64.542.954

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОАНИЗОЛА

© 1993 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, А. М. Трушкин*, С. А. Шевелев**, М. Д. Дутов**,
О. В. Серушкина**, А. М. Андриевский**

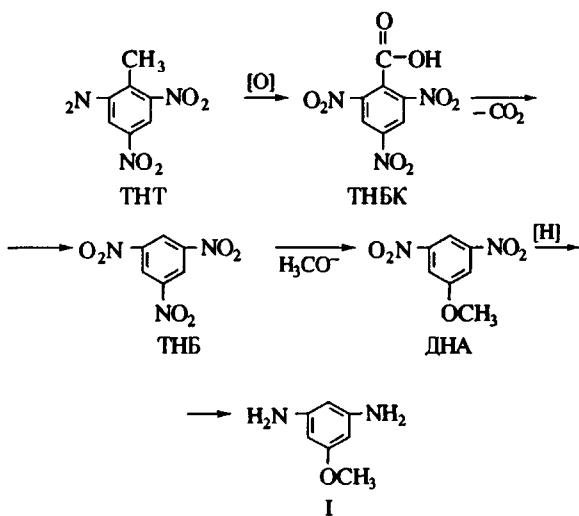
*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский проспект, 47

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Взаимодействием 3,5-диаминоанизола с диангидридами ряда ароматических тетракарбоновых кислот получены ароматические полиимиды, содержащие метоксильные заместители. Изучено влияние строения синтезированных полиимидов на их основные характеристики, и в частности на их растворимость в органических растворителях.

Введение метоксильных заместителей в макромолекулы ПИ приводит к некоторому улучшению растворимости последних в органических растворителях [1], однако это направление не получило значительного развития, что, в частности, связано с проблематичностью получения метоксизамещенных исходных соединений для синтеза ПИ. В рамках настоящего исследования мы предприняли попытку синтеза ПИ на основе 3,5-диаминоанизола (I), являющегося продуктом простых превращений 2,4,6-тринитротолуола (THT) в соответствии со схемой, включающей окисление метильной группы в THT с образованием 2,4,6-тринитробензойной кислоты (TNBK), декарбоксилирование последней до 1,3,5-тринитробензола (TNB), замещение одной нитрогруппы в TNB на метоксильный заместитель с образованием динитроанизола (ДНА) и восстановление его до соединения I:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

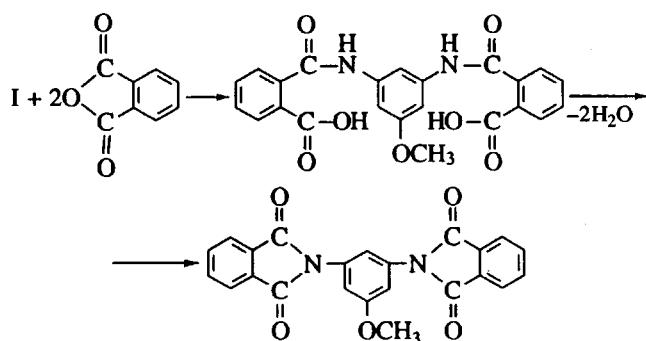
THT получали согласно работе [2]. ДНА синтезировали в соответствии с методикой [3]. Стро-

ение продукта подтверждено данными ЯМР¹H, ЯМР¹³C, ЯМР¹⁵N, ЯМР¹⁷O, ИК-, УФ-, масс-спектроскопии, а также сравнением температуры плавления ДНА с литературными данными [3]. ЯМР: ¹H(CD₃H, δ, м. д.): 4.02(с.) – 3H(CH₃), 8.07(д) – 2H(H₍₂₎), 8.55(ш) – 1H(H₍₄₎); ¹³C(CD₃H, δ, м. д.): 56.8(кв, 145.9 Гц) – CH₃; 110.7(д. т., 178.0 Гц 4.8 Гц) – C₍₄₎; 114.7(д. т., 169.3 Гц, 4.8 Гц) – C₍₂₎; 149.2(с.) – C_(3,5)–NO₂; 160.9(с.) – C₍₁₎–O; ¹⁵N(CD₃H, м. д., от CH₃NO₂): –17.85(с.) – NO₂; ¹⁷O(CD₃H, м. д., от D₂O): 65.15(с.) O–C; 580.09(с.) O–N; ИК-спектр: 3110 с. (νC–H_{ap}), 1590 ср. (δCH_{ap}) 1535 о. с. (ν_{as}NO₂), 1458 ср. (δ_{as}CH₃), 1350 о. с. (ν_sNO₂), 1272 с. (ν_{as}C–O), 1040 с. (ν_sC–O). УФ-спектр: 206 нм (ε = 21893), 246 нм (ε = 14201), 338 нм (ε = 2806). Масс-спектр: 198(M⁺), 152, 122, 106, 105, 91, 78, 63, 58. T_{пл} = 105 - 106°C по лит. данным [3] T_{пл} = 104 - 106°C.

Синтез соединений I осуществлялся восстановлением ДНА в соответствии со следующей методикой. К раствору 4.02 г (0.02 моля) 3,5-ДНА в 40 мл метанола при 30 - 40°C в среде инертного газа приливали 8.12 г (0.16 моля) гидразин-гидрата, затем при этой же температуре и перемешивании приливали порциями в течение 30 мин суспензию никеля Рэнья (полученного из 1.34 г Ni/Al сплава 30/70 [4]) в метаноле. После добавления всего катализатора постепенно повышали температуру до кипения и кипятили с обратным холодильником при перемешивании 1 ч. Катализатор отфильтровывали, метанол упаривали под вакуумом, остаток перегоняли в вакууме при ~140°C (20 Па). Выход 85 - 90%, T_{пл} = 79 - 80°C (литературная T_{пл} = 66°C [5]). ЯМР: ¹H(DMCO – d₆, δ, м. д.): 4.55(с.) – 3H(CH₃); 4.67(ущ. с.) – 4H(NH₂); 5.40(д.) – 2H(H₍₂₎); 5.43(т.) – 1H(H₍₄₎); ¹³C(DMCO – d₆, δ, м. д.): 54.2(кв, 143.3 Гц) – CH₃; 89.3(д. т. 157.0 Гц, 5.0 Гц) – C₍₂₎; 93.4(д. т. 154.4 Гц, 5.7 Гц) – C₍₄₎; 149.8(с.) – C–NH₂; 161.0(с.) – C–O; ¹⁵N(CD₃H, м. д. от CH₃NO₂): –325.68(с.) – NH₂; ¹⁷O(CD₃H, м. д. от D₂O): 50.25(с.): O–C. ИК-спектр: 3420 с.,

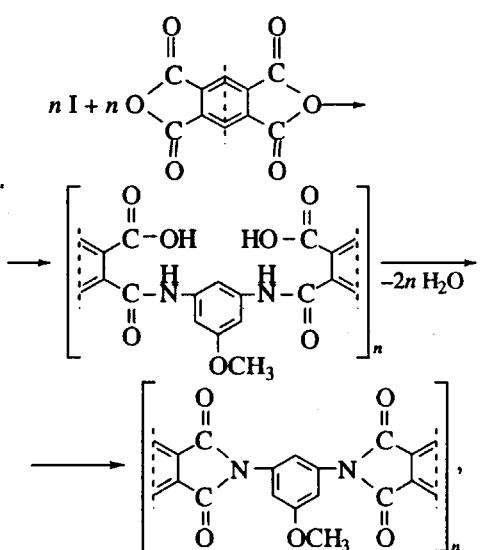
3400 с., 3320 с., 3370 с., 3200 ср. ш. (ν NH₂), 1600 с. ш. (δ NH₂); 1460 с. (δ_{as} CH₃); 1370 ср. (δ_s CH₃); 1190 с. (ν_{as} C—O); 1160 с. (τ NH₂): 1050 с. (ν_s C—O); 940 с. (ω NH₂). УФ-спектр: 220 нм ($\epsilon = 41717$). Масс-спектр: 138(M⁺), 121, 119.81, 80.78, 69, 67.54.

Синтезу полимеров предшествовало получение модельного соединения — продукта взаимодействия соединения I с двукратным молярным количеством фталевого ангидрида:

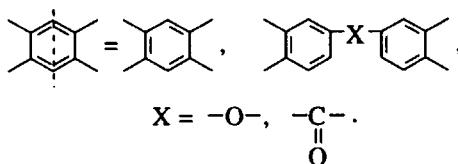


Первую стадию процесса осуществляли в N-метил-2-пирролидоне (МП) при 25°C; имидизацию проводили добавлением в реакционный раствор катализического комплекса пиридин: уксусный ангидрид с последующим нагреванием смеси до кипения (120°C) в течение 4 ч. Продукт очищали перекристаллизацией из хлороформа. Выход 3,5-ди(N-фталимида)анизола 83%: $T_m = 301 - 302^\circ\text{C}$. Строение продукта было подтверждено данными ИК спектроскопии (максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 cm^{-1} , характерные для различных фрагментов фталимидного цикла), а также данными элементного анализа. Вычислено, %: C 69.34, H 3.51, N 7.03. $C_{23}H_{14}N_2O_5$. Найдено, %: C 69.01, H 3.42, N 6.90.

Синтез ПИ осуществляли взаимодействием соединения I с диангидридами пиromеллитовой (ПМДА), 3,3', 4,4'-бензофенонетракарбоновой (БЗФ) и 3,3', 4,4'-дефинилоксидетракарбоновой (ДФО) кислот в соответствии со схемой



где



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения ПИ использовали наиболее распространенные методы их синтеза [6 - 8]: низкотемпературную поликонденсацию I с диангидридами в амидных растворителях с последующей термической имидизацией образующихся полиг(о-карбокси)амидов (ПКА); низкотемпературную поликонденсацию I с диангидридами в амидных растворителях с последующей каталитической имидизацией образующихся ПКА с использованием в качестве катализатора комплекса пиридина: уксусный ангидрид 1 : 1; высокотемпературную (160 - 180°C) поликонденсацию I с диангидридами в среде *m*-крезола с использованием хинолина, изохинолина или бензойной кислоты в качестве катализатора.

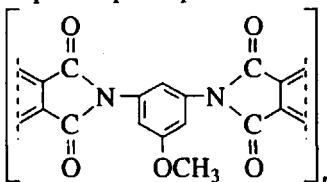
Взаимодействие соединения I с диангидридами в амидных растворителях, и в первую очередь в МП осуществляли при комнатной температуре: процесс протекал в гомогенных условиях и приводил к получению ПКА со сравнительно высокими значениями приведенных вязкостей растворов (табл. 1).

В связи с тем, что, согласно работе [6], катализическая имидизация приводит к образованию ПИ с лучшей растворимостью, основное внимание было удалено именно этому процессу. Катализическую имидизацию ПКА осуществляли путем прибавления катализического комплекса в реакционный раствор форполимера и последующего перемешивания смеси при температуре кипения в течение нескольких часов. Во всех случаях имидизация сопровождалась высаджением полимеров из реакционных растворов в виде набухшей гелеобразной массы. Высаджение полимеров из реакционных растворов не препятствовало протеканию циклизационного процесса до высоких степеней превращения о-карбоксиамидных фрагментов в имидные.

В ИК-спектрах всех ПИ содержались максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 cm^{-1} , характерные для отдельных фрагментов пятичленных имидных циклов, и отсутствовали максимумы поглощения, свойственные амидным связям и карбоксильным группам.

Полипиromеллитимид на основе соединения I не размягчается до температуры деструкции. Температура размягчения ПИ на основе БЗФ и ДФО составляет соответственно 300 и 310°C (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые характеристики ПИ общей формулы



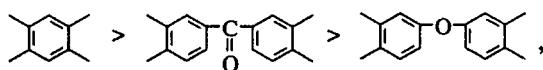
	$\eta_{\text{пп}}$ (0.5%, 25°C), дл/г	$T_{\text{размгч}}$, °C	$T_{10\% \text{ ДТГА}}$ (воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин)	Растворимость		
				МП	<i>m</i> -крезол	ТХЭ : фенол
	1.12*	—	400	н.р.	н.р.	н.р.
	0.83*	310	400	н.р.	н.р.	н.р.
	0.89*	300	440	н.р.	р.	р.
	0.82** 0.47***					

* Вязкость растворов ПКА в МП.

** Вязкость ПИ, полученных катализитической имидизацией ПКА с применением комплекса пиридин : уксусный ангидрид; вязкость измерена в смеси ТХЭ : фенол.

*** Вязкость раствора ПИ (в смеси ТХЭ : фенол); ПИ синтезированы высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле

Таким образом, теплостойкость синтезированных ПИ в зависимости от строения кислотного компонента уменьшается в ряду



находящемся в согласии с существующими представлениями о взаимосвязи строения и теплостойкости полимеров [9].

Изучение термостойкости синтезированных ПИ с применением метода ДТГА (воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин) показало, что в этих условиях температуры потери 10% исходной массы, выбранные в качестве критерия термостойкости, мало зависят от строения ПИ (табл. 1). Все ПИ теряли 10% исходной массы при 400°C; возможно, относительно невысокая термостойкость ПИ связана с наличием в них метоксигрупп.

Все синтезированные ПИ не растворяются в амидных растворителях, включая МП. Кроме того, ПИ на основе соединения I и диангидрида ДФО растворим в *m*-крезоле и смеси ТХЭ : фенол = 3 : 1, тогда как ПИ на основе ПМДА и БЗФ не растворяются в этих фенольных растворителях.

По-видимому, введение "шарнирных" групп оказывает более существенное влияние на растворимость полимеров, чем увеличение количества метоксильных заместителей на единицу длины макромолекулярной цепи.

Растворимость ПИ на основе ДФО в фенольных растворителях позволила получить из растворов этого полимера в *m*-крезоле и смеси ТХЭ : фенол почти бесцветные пленки, обладаю-

щие при 25°C разрывной прочностью 114 МПа и разрывным удлинением 9%.

Попытка осуществления синтеза ПИ на основе ДФО в условиях высокотемпературной поликонденсации в *m*-крезоле позволила провести этот синтез в гомогенных условиях, однако вязкость раствора полимера в *m*-крезоле была существенно ниже вязкости соответствующего ПИ (табл. 1), полученного катализитической циклизацией ПКА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris F.W., Lanier L.H. // Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seyvour R.B. New York; San-Francisco; London: Acad. Press, 1977. P. 193.
2. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. С. 416.
3. Izzo P.T. // J. Organ.Chem. 1959. V. 24. No. 12. P. 2026.
4. Органикум. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 370.
5. Albert A. // J.Chem.Soc. 1947. No. 2. P. 244.
6. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 307.
7. Takekoshi T. // Adv. Polym.Sci. 1990. V. 94. P. 3.
8. Sroog C.E. // Prog.Polym.Sci. 1991. V. 16. P. 561.
9. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1970. С. 419.

3,5-Diaminoanisole-Based Polyimides

A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, A. M. Trushkin^{†*}, S. A. Shevelev**,
M. D. Dutov**, O. V. Serushkina**, and A. M. Andrievskii**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28,
Moscow, 117813 Russia

**Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 47,
Moscow, 117333 Russia

Abstract – Aromatic polyimides containing methoxy substituents were synthesized by reacting 3,5-diaminoanisole with dianhydrides of some aromatic tetracarboxylic acids. Major characteristics of the polyimides synthesized, particularly their solubility in organic solvents, were examined as dependent on their structure.