

УДК 541.64:542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 2,2-бис-[4-(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНОКСИ)ФЕНИЛ]-1,1,1,3,3,3- ГЕКСАФТОРПРОПАНА

© 1995 г. Г. С. Матвелашили*, А. Л. Рusanов**, В. М. Власов***,
Г. В. Казакова*, О. Ю. Рогожникова***

* Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111112 Москва, Перовский пр., 35

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

*** Институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Поступила в редакцию 27.12.94 г.

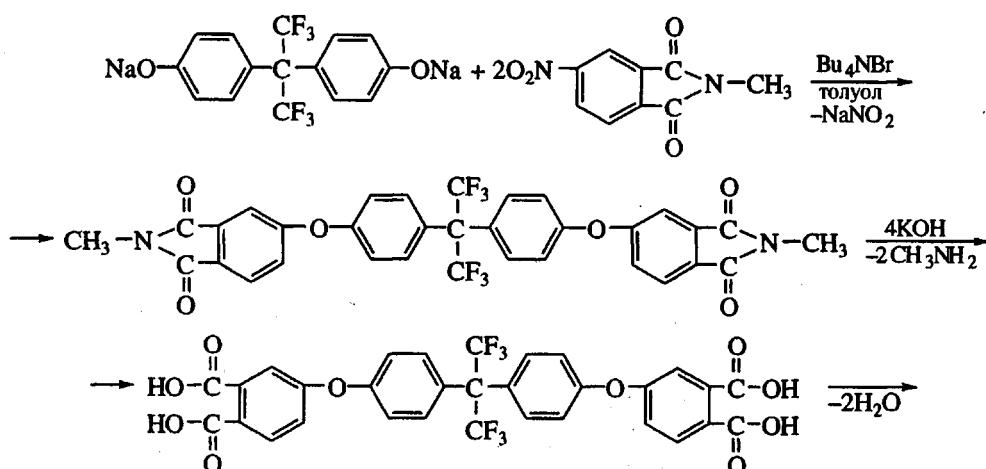
Взаимодействием динатриевой соли 2,2-бис-(4-оксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана с двукратным мольным количеством 4-нитро-N-метилфталимида в условиях ароматического нуклеофильного нитрозамещения получен 2,2-бис-[4-(метилфталимида-4-окси)фенил]-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан, гидролизом и последующей ангидридизацией которого синтезирован диангидрид соответствующей тетракарбоновой кислоты. Поликонденсацией этого диангидрида сmono-, ди-, три- и тетрафенильными ароматическими диаминами в *m*-крезоле получены растворимые ароматические полиимиды с пониженной вязкостью расплава.

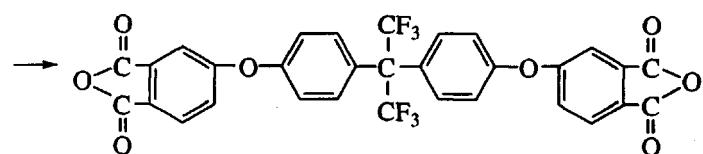
Диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот, содержащие гексафторизопропилиденовые группировки, привлекли значительное внимание исследователей в связи с возможностью получения на их основе полиимидов с повышенными термо- и огнестойкостью, а также улучшенной перерабатываемостью в изделия [1 - 3]. В ряду этих соединений наиболее интересен диангидрид 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, называемый также диангидридом 6F [1 - 3]. Значительно менее исследованы другие гексафторизопропилиденсодержащие диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот, и в частности так называемые

бис-(эфирангидриды), в которых гексафторизопропилиденовые группы отделены от остатков фталевого ангидрида *n*-фениленоксидными фрагментами. Между тем введение в диангидриды подобных фрагментов приводит к значительному повышению гидролитической и химической стойкости целевых полиимидов, а также улучшению перерабатываемости последних [4, 5].

В рамках настоящего исследования нами была предпринята попытка синтеза диангидрида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана (I) и полиимидов на его основе.

Соединение I синтезировали по аналогии с работами [6, 7] в соответствии со схемой

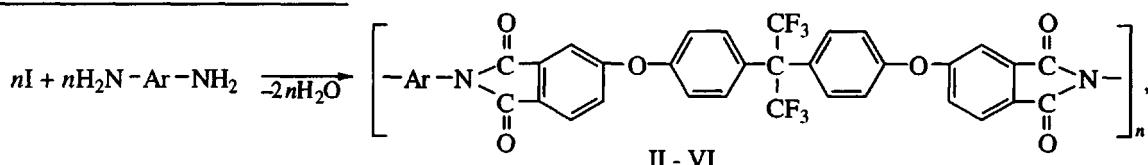


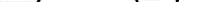


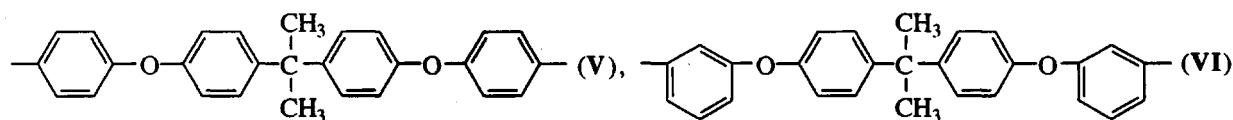
I

Синтез полиимидов осуществляли взаимодействием соединения (I) с ароматическими диамиами – *m*-фенилендиамином, 4,4'-диаминодифенилксидом, 1,3-бис-(4-аминофенокси)-фениленом, 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропаном и

2,2-бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]-пропаном. Синтез проводили методом высокотемпературной катализитической полициклоконденсации в *m*-крезоле с бензойной кислотой аналогично работам [8, 9].



где $\text{Ar} =$  (полиимид II),  (III),  (IV)

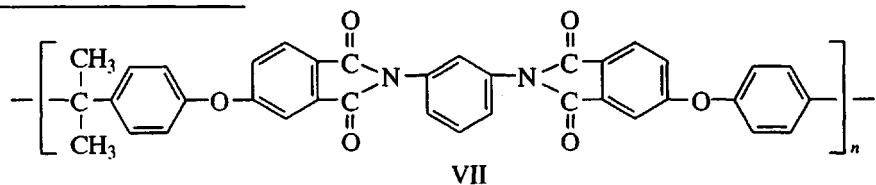


Синтез полиимидов во всех случаях протекал гомогенно и приводил к получению хорошо зациклизованных (согласно данным ИК-анализа) полимеров. В ИК-спектрах всех полимеров содержались максимумы поглощения в области 1780, 1720 cm^{-1} (CO имидного цикла), 1380, 720 cm^{-1} (имидный цикл), 1240 - 1250 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ap}}$) и 1100 - 1350 cm^{-1} (C-F) [10]. В то же время в ИК-спектрах полиимидов отсутствовали максимумы поглощения, соответствующие незациклизованным амидокислотным группам (1660 - 3400 cm^{-1}) [10].

Все синтезированные полиимиды хорошо растворялись не только в *m*-крезоле, но также в хлороформе, метиленхлориде, ДМФА, ДМАА и N-метилпирролидоне (МП). Хорошая растворимость полиимидов обусловлена как методом их

получения, так и наличием гексафторизопропиленовых и простых эфирных групп, а в некоторых из них – дополнительно изопропилиденовых групп и *m*-фениленовых фрагментов, определяющих, согласно работам [11 - 13], повышенную растворимость полиимидов.

Анализ вязкостных характеристик полиимидов, приведенных в табл. 1, указывает на то, что $\eta_{\text{прив}}$ полимеров сравнительно невысоки; в первую очередь это относится к полиимиду на основе *m*-фенилендиамина ($\eta_{\text{прив}} = 0.26 \text{ дL/g}$). Это может быть как следствием сравнительно невысокой ММ полимера, так и следствием высокой гибкости его цепей. Для сравнения отметим, что близкий по структуре полиэфиримид формулы [14, 15]



характеризуется сегментом Куна 18.9 Å [16].

Из растворов полимеров II - VI в МП были отлиты прозрачные бесцветные пленки, деформационно-прочностные характеристики которых приведены в табл. 2.

Анализ данных по температурам размягчения полиимидов, определенным по методу [17] (табл. 1), показывает, что полиимиды II и III размягчаются

при 220°C, а на основе трех других диаминов – при 200°C. Эти результаты находятся в согласии с данными термомеханического анализа рассматриваемых полиимидов. Для сравнения в табл. 1 в скобках приведены температуры размягчения полиимидов, синтезированных на основе тех же диаминов и диангидрида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (VIII). Как видно из

Таблица 1. Некоторые характеристики полиимидов общей формулы

Полиимид	-Ar-	$\eta_{\text{пп}} \text{ при } 25^\circ\text{C}$, дл/г	Темпера- тура, $^\circ\text{C}$		Эффективная вязкость рас- плава (капиллярная вискози- метрия) при 320°C $\eta \times 10^{-3}$ П	
			5%-ной потери массы	размяг- чения	$\dot{\gamma} = 2912 \text{ с}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 728 \text{ с}^{-1}$
II		0.26	500 (508)	200 (220)	0.32*	—
III		0.38	495 (450)	220 (220)	0.16 (1.40)	—
IV		0.35	505 (490)	200 (200)	0.32 (1.20)*	—
V		0.63	505 (445)	200 (180)	2.40	6.50
VI		0.57	500 (445)	200 (190)	1.30 (2.70)	2.10 (3.50)

Примечание. В скобках приведены значения температур и η для аналогичных полиимидов на основе диангидрида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана(VII).

сравнения этих величин, переход от изопропилиденовых групп к гексафтторизопропилиденовым не сопровождается изменением температур размягчения или последние несколько увеличиваются, что находится в согласии с данными работ [9, 18, 19].

Изучение зависимости термостойкости полиимидов от их строения методом динамического ТГА ($\Delta T = 5$ град/мин) на воздухе показало (табл. 1), что температуры, соответствующие 5%-ной потере исходной массы, у всех полиимидов очень близки (497 - 504°C). Переход от полиимидов на основе соединения I к полиимидам на основе диангидрида VIII (значения температур 5%-ной потери массы для них приведены в скобках) сопровождается в большинстве случаев уменьшением термостойкости.

Большие различия в величинах температур размягчения и температур начала термодеструкции синтезированных полимеров создают предпосылку для их успешной переработки методом литьевого прессования и экструзии. В этом случае большое значение имеют величины эффективных вязкостей расплава, которые были определены

применительно к синтезированным полимерам методом капиллярной вискозиметрии [20] при двух скоростях сдвига и температуре 340°C. Полученные величины этого показателя (табл. 1) свидетельствуют о том, что полиимиды на основе соединения I можно рассматривать как потенциальные литьевые материалы, причем в ряде случаев величины эффективных вязкостей расплава для этих систем ниже, чем для соответствующих полиимидов на основе диангидрида VIII (табл. 1, цифры в скобках).

Известно [1, 3], что обычно замена изопропилиденовой группы на гексафтторизопропилиденовую сопровождается увеличением огнестойкости полимеров. Это положение было подтверждено

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и деформационно-прочностные свойства пленок полиимидов V и VI

Полиимид	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	Свойства пленок при 25°C	
		$\sigma_p, \text{ МПа}$	$\epsilon_p, \%$
V	43	625	65
VI	52	623	52

сравнением параметров огнестойкости полиимидов на основе *m*-фенилендиамина и диангидридов I и VIII. Исследование проводили на пленках толщиной 100 мк; результаты приведены ниже.

Полиимид	II	VII
Температура самовоспламенения, °С	750	590
Время самовоспламенения, с	89	36

Как видно, полиимид на основе соединения I превосходит его аналог на основе диангидрида VIII по основным критериям огнестойкости.

Синтез соединения I проводили в соответствии с работами [6, 7]. Выход продукта 86%; $T_{\text{пл}} = 235 - 237^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным 228 - 230°C [7]).

Синтез полиимидов осуществляли согласно работам [8, 9].

Авторы выражают благодарность А.П. Киселеву и Л.Д. Фроловой за проведение реологических испытаний; А.Б. Блюменфельду и А.Л. Вдовиной за исследование термостойкости полимеров; Т.Н. Колловой за изучение огнестойкости; Г.И. Тимофеевой и Л. Лопановой за определение молекулярно-массовых характеристик полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Кунянц И.Л., Рusanov A.L., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 489.
2. Коршак В.В., Рusanov A.L., Маргалитадзе Ю.Н., Табидзе Р.С. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 5.
3. Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J.M. // J. Macromol. Sci. C. 1989. V. 29. № 2/3. P. 365.
4. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. P. 191.
5. Рusanov A.L., Такекоши Т. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
6. Williams F.J. Pat. 3017670 Ger. 1980 // Chem. Abstrs. 1981. V. 94. 121316g.
7. Jones R.J., O'Rell M.K. Pat. 4196277 USA. 1980 // Chem. Abstrs. 1980. V. 93. 221295x.
8. Матвелашили Г.С., Рusanov A.L., Казакова Г.В., Власов В.М., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 631.
9. Власов В.М., Матвелашили Г.С., Рusanov A.L., Казакова Г.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Harris F.W., Lanier L.H. // Structure-Solubility Relationships in Polymer / Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 183.
12. St. Clair T.L., St. Clair A.K. // Structure-Solubility Relationships in Polymer / Ed. by Harres F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 199.
13. Vinogradova S.V., Vygodskiy Ya.S., Korshak V.V., Spirina T. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. № 1. S. 3.
14. Anisimova N.A., Kazakova G.V., Matvelashvili G.S. // Non-Traditional Methods of Polymer Synthesis. Int. School-Seminar for Yang Scientists. Alma-Ata, 1990. P. 120.
15. Matvelashvili G.S., Kazakova G.V., Rusanov A.L., Anisimova N.A., Narkon A.L. // Polycondensation and Related Reactions. Polymers, Properties and Processes. 2-nd AIM Conf. on Advanced Topics in Polymer Science. Gargnano, Italy, 1990. P. 73.
16. Pavlov A.V., Karanyan O.M., Morozov A.G., Marvelashvili G.S., Kazakova G.V., Anisimova N.A. // Polyimides and other High-Performance Polymers. 2-nd Eur. Technical Symp. (STEPI-2). Montpellier, France, 1991. P. 173.
17. Коршак В.В., Рusanov A.L., Киселев А.П., Фролова Л.Д., Чернихов А.Я., Казакова Г.В. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 38.
18. Nakamura S., Saegusa Y., Kuriki M. // Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1990. V. 33. P. 277 // РЖХим. 1992. IC97.
19. Negi Y.S., Suzuki Y.I., Kavamura I., Hagiwara T., Takahashi Y., Lijima M., Kakimoto M.-A., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2281.
20. Киселев А.П., Альмов А.В., Фролова Л.Д., Питерский А.В. // Тез. докл. XV Всесоюз. симпоз. по резологии. Одесса, 1990. С. 101.

Soluble Polyimides Based on Dianhydride of 2,2-Bis[4-(3,4-Dicarboxyphenoxy)phenyl]-1,1,1,3,3-hexafluoro Propane

G. S. Matvelashvili*, A. L. Rusanov**, V. M. Vlasov***, G. V. Kazakova*, and O. Yu. Rogozhnikova***

* Petrov Plastics Institute
Perovskii proezd 35, Moscow, 111112

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

*** Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences
pr. akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia

Abstract – The reaction of disodium salt of 2,2-bis(4-oxyphenyl)-1,1,1,3,3-hexafluoropropane with a two-fold molar amount of 4-nitro-N-methylphthalimide under the conditions ensuring aromatic nucleophilic nitro-substitution produced 2,2-bis[4-(methylphthalimido-4-oxy)phenyl]-1,1,1,3,3-hexafluoropropane. Its hydrolysis and subsequent dehydration yielded dianhydride of the corresponding tetracarboxylic acid. Polycondensation of this dianhydride with mono-, di-, tri-, or tetraphenyl aromatic diamines in *m*-cresol produced soluble aromatic polyimides with low melt viscosity.