

УДК 541.64.542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ С НАФТИЛИМИДНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 1995 г. А. Л. Рusanов, З. Б. Шифрина

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

Поступила в редакцию 22.02.94 г.

Полинафтилимииды, содержащие нафтилимиидные и (*n*-фенокси)нафтилимиидные боковые группы, были получены взаимодействием новых ароматических тетрааминов – *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]ариленов – с эквимолярным количеством диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и двукратным молярным количеством нафталевого ангидрида. Структура и свойства конечных полинафтилимиидов зависят от природы мономеров и последовательности введения их в реакционную смесь. Полученные полинафтилимииды сочетают хорошую растворимость в органических растворителях, высокие температуры стеклования и хорошую термостабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические полииимидаe, растворимые в органических растворителях, представляют большой интерес [1 - 3]. Обычно их получают на основе ароматических диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих "мостиковые" группы, такие как гексафторизопропилиденовая группа [4, 5], кардовые группы [6] или объемные боковые группы, такие как фенильная [7] или трифторметильная [8]. Другим путем для получения растворимых полииимидаe является реакция *бис*-(*o*-фенилендиамино) с эквимолярным количеством диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и двукратным молярным количеством ангидридов ароматических дикарбоновых кислот [9 - 13] (схема 1). Полииимидаe, содержащие N-фталимидные боковые группы, растворимы в диполярных аprotонных растворителях, таких как ДМФА, DMAA и N-метилпирролидон (МП). Некоторые из них имеют молекулярные массы, достаточные для получения прочных и эластичных пленок. Вместе с тем оба представленных на схеме метода (А и Б), имеют ряд существенных недостатков.

Так, первой стадией синтеза этих полимеров по методу А является низкотемпературная поликонденсация *бис*-(*o*-фенилендиамино) и *бис*-фталевых ангидридов. Аминогруппы, находящиеся в положения 3,3'- и 4,4'-*бис*-(*o*-фенилендиамино), имеют различную основность и, следовательно, реакционную способность [14]; тем не менее это не позволяет избежать гелеобразования при получении поли(*o*-амино-*o*'-карбокси)амидаe без использования специальных методик, таких как добавление растворов диангидридов к растворам *бис*-(*o*-фенилендиамино) и уменьшение скоро-

сти введения диангидрида на конечной стадии синтеза поли(*o*-амино-*o*'-карбокси)амидаe [10 - 13, 15 - 17]. Это приводит к понижению молекулярной массы. С другой стороны, аминогруппы в *бис*-(*o*-амино-*o*'-карбокси)амидаe, полученных на первой стадии синтеза полииимидаe методом Б, низкоосновны [12, 13]; это усложняет образование полимеров с высокими молекулярными массами. Кроме того, *бис*-(*o*-фенилендиамино) не могут быть использованы в качестве исходных соединений для синтеза полинафтилимиидов с нафтилимиидными боковыми группами из-за образования нафтоиленбензимидазольных циклов в результате циклодегидратации *o*-аминонафтилимиидов (схема 2). Поскольку полинафтилимииды имеют важные преимущества перед обычными пятичленными полииимидаe [18, 19], представляется особенно интересным получить эти полимеры, растворимые в органических растворителях. Вот почему в продолжение исследований в данной области нами был разработан новый класс ароматических тетрааминов – *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]арилены. Указанные соединения были использованы для получения полинафтилимиидов с объемными подвесками, содержащими нафтилимиидные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]бензофенон и *бис*-[3-амино-4-*n*-аминофенокси]дифенилсульфон получены как описано в работах [20 - 22].

Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДАНТК) синтезирован по методике [23].

Полинафтилимииды с N-нафтилимиидными боковыми группами. В четырехгорлую колбу

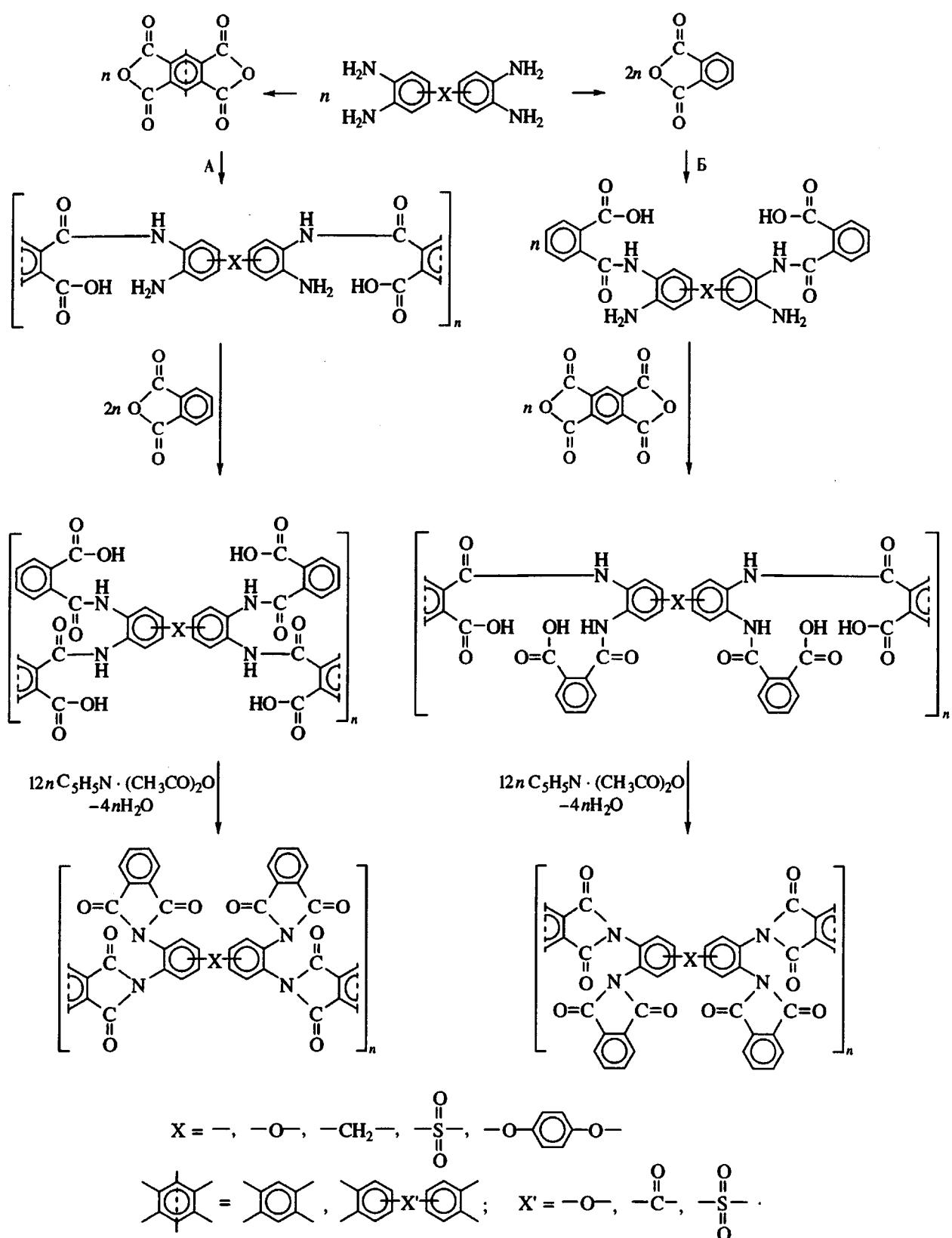


Схема 1

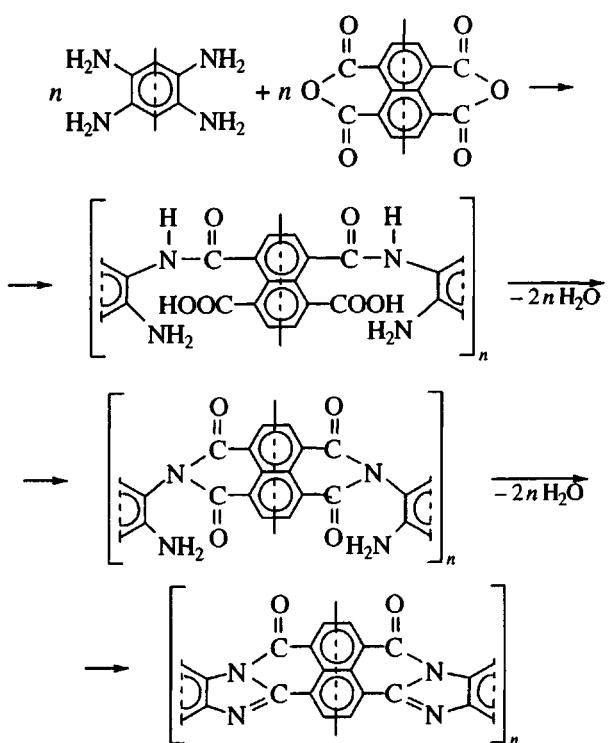


Схема 2

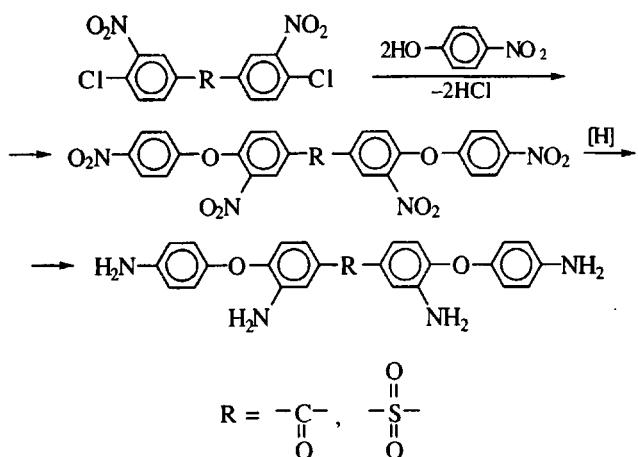


Схема 3

объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и холодильником, помещали 0.01 моля бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]арилена, 0.014 моля бензойной кислоты и 50 мл свежеперегнанного *m*-крезола. Смесь нагревали до 120°C и в образовавшийся раствор при перемешивании в течение 1 ч порциями добавляли 0.01 моля ДАНТК. После этого температуру поднимали до 170°C и реакционную смесь перемешивали при этой температуре 4 ч. Затем к реакционной смеси добавляли 0.02 моля нафталевого ангидрида, после чего пе-

ремешивали при 170°C еще 5 ч. После окончания реакции смесь охлаждали до 70°C и выливали в 500 мл метанола. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом и высушивали при 120°C/267 Па.

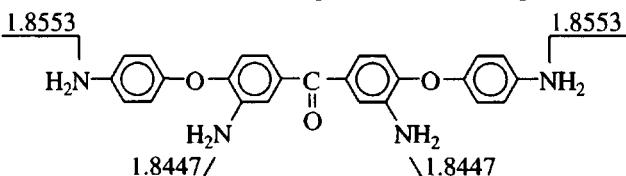
Полинафтилимиды с N-(*n*-фенокси)нафтилимидиными боковыми группами. В четырехгорлую колбу объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и холодильником, помещали 0.01 моля бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]арилена, 0.02 моля нафталевого ангидрида, 0.014 моля бензойной кислоты и 50 мл *m*-крезола. Реакционную смесь нагревали в токе инертного газа при перемешивании до 170°C и перемешивали 5 ч; после охлаждения до 100°C было добавлено порциями 0.01 моля ДАНТК. Затем реакционную смесь вновь нагревали до 170°C и перемешивали еще 5 ч. После завершения реакции продукт выливали в 500 мл метанола. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом и высушивали при 120°C/267 Па.

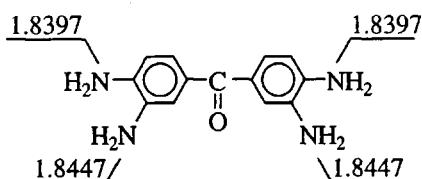
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и исследование
бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]ариленов

Бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]бензофенон и бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]дифенилсульфон были получены взаимодействием 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенона [24] и 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфона [25] с *n*-нитрофенолом в молярном соотношении 1 : 2 с последующим восстановлением тетранитросоединений (схема 3). Характеристики бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]ариленов и промежуточных соединений, полученных при их синтезе приведены в табл. 1.

Расчет значений электронных плотностей на атомах азота аминогрупп (табл. 1) показал, что в обоих тетрааминах аминогруппы, находящиеся в *n*-феноксидных фрагментах молекул, более основны, чем аминогруппы, находящиеся в 3,3'-положении внутреннего ароматического кольца. Сравнение молекулярных диаграмм (метод Пари-зера-Парра-Попла) бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]бензофенона и 3,3'4,4'-тетрааминобензофенона показало, что различия в электронных плотностях между атомами азота аминогрупп в положениях 3,3' и 4,4' более существенны в случае бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]бензофенона.





Кроме того, необходимо отметить, что амино-группы в *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]бензофеноне более основны, чем соответствующие аминогруппы в *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]дифенилсульфоне. Это хорошо согласуется со значениями констант ионизации, рассчитанными с использованием метода потенциометрического титрования (табл. 2).

Эти заключения были подтверждены спектрами ЯМР ^{13}C , согласно которым взаимодействие *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]дифенилсульфона с двукратным молярным количеством нафталевого ангидрида приводило к образованию смеси продуктов, состоящей на 90% из 3,3'-диамино-4,4'-ди(*N*-фталимидофенокси)дифенилсульфона [22].

*Синтез и исследование полинафтилимидов, содержащих N-нафтилимидные и N-(*n*-фенокси)нафтилимидные боковые группы*

Бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]арилены были использованы для получения полинафтилимидов, содержащих N-нафтилимидные и N-(*n*-фенокси)нафтилимидные боковые группы. Эти полимеры были получены взаимодействием тетрааминов с эквимолярным количеством ДАНТК и нафталевым ангидридом в молярном соотношении 1 : 2, как показано на схеме 4.

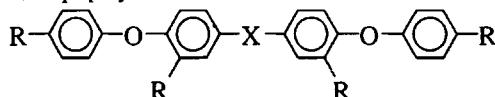
Синтезы полинафтилимидов были проведены в фенольных растворителях (*m*-крезол, фенол) с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. Все реакции приводили к образованию замещенных полинафтилимидов с количественными выходами. В соответствии со схемой 4 (метод А), взаимодействие между *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]ариленами и ДАНТК было проведено на первой стадии поликонденсационного процесса. Реакция протекала при 170°C и приводила в основном к образованию высокомолекулярных полинафтилимидов, содержащих свободные первичные аминогруппы, расположенные в *ортос*-положении к эфирной связи основной макромолекулярной цепи. На второй стадии эти аминогруппы были обработаны нафталевым ангидридом, и реакция продолжалась при той же температуре еще 5 ч; в результате получали *o*-(N-нафтилимид)замещенные полинафтилимиды. Структура полимеров была подтверждена данными ИК-спектроскопии, показавшими отсутствие незациклизованных фрагментов в поли-

мере. Основные свойства полинафтилимидов, содержащих N-нафтилимидные боковые группы, представлены в табл. 3.

В отличие от незамещенных полинафтилимидов [18] полимеры, полученные в настоящем исследовании, растворимы в *m*-крезоле, тетрахлорэтане и МП и нерастворимы в хлороформе. Вязкость растворов этих полимеров в *m*-крезоле достаточно высока (0.90 - 1.35 дL/g) и соответствует молекулярным массам от 50000 до 64000 (метод Арчибальда) [26]. Температуры размягчения полимеров находятся в области 350 - 360°C; 10%-ной потере массы соответствует область 510 - 530°C.

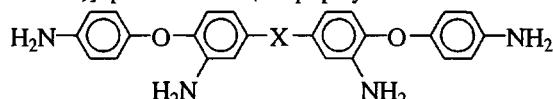
В соответствии со схемой 4 (метод Б) реакция между *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]ариленами и нафталевым ангидридом является первой стадией образования полинафтилимida. Реакцию проводили при 170°C в течение 5 ч, в результате получали *бис*-[3-амино-4-(N-нафтилимидофенокси)]арилены. Последующая реакция этих соединений с ДАНТК при 170°C в течение 5 ч вела к образованию полинафтилимидов с N-(*n*-фенокси)нафтилимидными *o*-заместителями.

Таблица 1. Свойства *бис*-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)]ариленов и *бис*-[3-нитро-4-(*n*-нитрофенокси)]ариленов общей формулы



-X-	-R	$T_{\text{пл}}$, °C	Выход, %	Электронная плотность	
				N-p	N-m
-CO-	-NO ₂	171 - 173	32.6		
-CO-	-NH ₂	193 - 194	22.0	1.8533	1.8447
-SO ₂ -	-NO ₂	219 - 220	62.0		
-SO ₂ -	-NH ₂	195 - 197	70.0	1.8525	1.8435

Таблица 2. Константы ионизации *бис*-[3-амино-4(*n*-аминофенокси)]ариленов общей формулы



-X-	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pK _{a4}
-CO-	6.55	5.42	3.62	2.95
-SO ₂ -	4.65	3.90	3.10	2.60

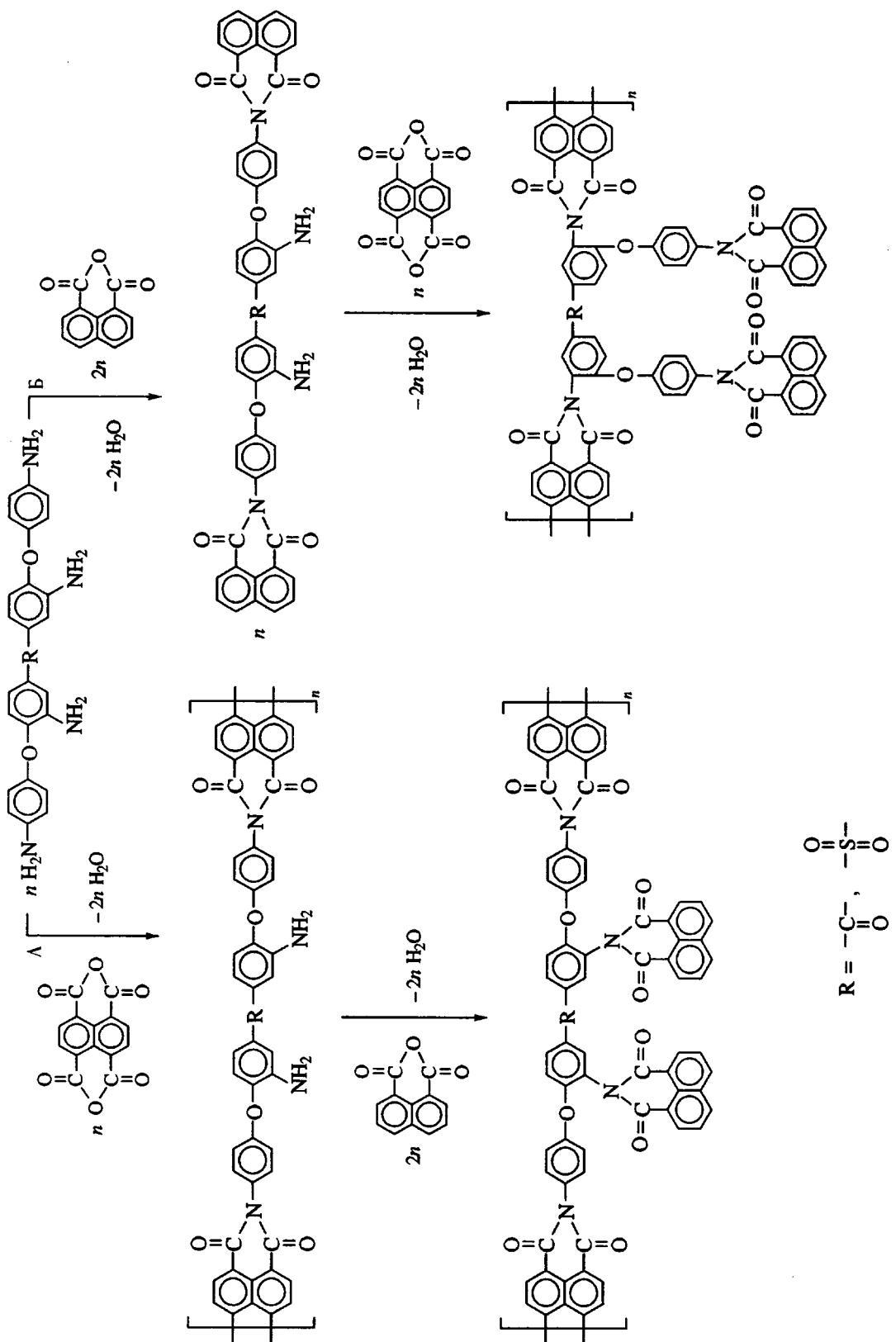


Схема 4

Таблица 3. Некоторые свойства N-нафтилимид- и N-(n-фенокси)нафтилимидзамещенных полинафтилимидов

$-R-$	$\eta_{\text{прив}} (25^\circ\text{C}, m\text{-крезол}), \text{дл/г}$	$M_w \times 10^{-3}$	$T_{\text{размягч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10^*}, ^\circ\text{C}$
-CO-	1.35	64	350	530
-SO ₂ -	0.90	50	360	510
-CO-	0.38	26	330	515
-SO ₂ -	0.14	22	350	500

Примечание. NI =

* Температура 10%-ной потери массы.

Структура полиметров была подтверждена данными ИК-спектроскопии, показавшими отсутствие незациклизованных фрагментов в полимерах.

Основные свойства полинафтилимидов, содержащих N-(n-фенокси)нафтилимидные боковые группы, также представлены в табл. 3. Все полинафтилимиды растворимы в *m*-крезоле, тетрахлорэтане, МП, а также частично в хлороформе. Улучшенная растворимость полимеров, по-видимому, обусловлена несимметричностью молекул полимеров, наличием объемных боковых групп и относительно низкими молекулярными массами (22000 - 26000, метод Арчибальда). Эти полимеры обладают высокими температурами размягчения (330 - 350°C) и разложения (500 - 515°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris F.W., Lanier L.H. Structure-Solubility Relationships in Polymers. New York.: Acad. Press, 1977.
2. St. Clair T.L. Polyimides. Glasgow; London: Blackie, 1990.
3. Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S., Korshak V.V., Spirina T.N. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. S. 3.
4. Коршак В.В., Кнуянц И.Л., Русанов А.Л., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 489.
5. Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J.M. // J. Macromol. Sci., Revs Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. № 2/3. P. 365.
6. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci., Revs Macromol. Chem. Phys. 1974. V. 11. № 1. P. 45.
7. Harris F.W., Hsu S.L.-C. // High Performance Polymers. 1989. V. 1. № 1. P. 3.
8. Gerber M.K., Pratt J.R., St. Clair A.K. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 340.
9. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 10. С. 2418.
10. Korshak V.V., Rusanov A.L., Kazarava R.D. // IUPAC Symp. Macromol. Chem. Budapest, 1969. Prepr. P. 1/59.
11. Коршак В.В., Русанов А.Л., Кацарава Р.Д., Ниязи Ф.Ф., Батиров И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 722.
12. Korshak V.V., Rusanov A.L., Batirov I., Kazarava R.D., Niyazi F.F. // Faserforsch. und Textiltechn. 1978. B. 29. № 11/12. S. 649.
13. Коршак В.В., Русанов А.Л., Ярошенко И.В. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 9.
14. Бочвар Д.А., Станкевич И.В., Коршак В.В., Русанов А.Л. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. С. 95.

15. Bell V.L., Pezdirtz G.F. // J. Polym. Sci. B. 1965. V. 3. № 3. P. 977.
16. Colson J.G., Michel R.H., Paufler R.V. // J. Polym. Sci. A. 1966. V. 4. № 4. P. 59.
17. Телешов Э.Н., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. № 6. С. 1347.
18. Русанов А.Л., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
19. Выгодский Я.С., Панкратов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 10. С. 1864.
20. Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Марголитадзе Ю.Н., Шифрина З.Б., Лившиц Б.Р., Лекае Т.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 367.
21. Нестеров В.Н., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Коршак В.В., Русанов А.Л., Шифрина З.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 1. С. 75.
22. Шифрина З.Б., Русанов А.Л., Урман Я.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 2. С. 296.
23. Arient J., Slosar J., Nerad Z., Habada M. Pat. N111 511. CSSR 1964.
24. Backeberg O.G., Marais J.L.C. // J. Chem. Soc. 1945. V. 54. № 11. P. 803.
25. Ulman F., Korset J. // Ber. 1907. V. 40. P. 641.
26. Van-Holde K.E., Baldwin R.L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 734.

Soluble Polynaphthylimides Containing Pendent Naphthylimide Groups

A. L. Rusanov, Z. B. Shifrina

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 117812 Russia

Abstract – Polynaphthylimides containing naphthylimide and (*p*-phenoxy) naphthylimide side groups were obtained by the interaction of new aromatic tetramines, bis[3-amino-4-(*p*-aminophenoxy)]arylenes, with equimolar amount of naphthalene-4,5,8-tetracarboxylic acid dianhydride and twofold molar amount of naphthalic anhydride. Structures and properties of the final polynaphthylimides depend on the nature of starting monomers and subsequent introduction of the monomers to the reaction mixtures. Polynaphthylimides thus obtained demonstrate good solubility in organic solvents, high glass transition temperatures and good stability.