

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 11, с. 1900–1904

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 2,2-бис-[4-(3-АМИНО-5-ТРИФОРМЕТИЛФЕНОКСИ)ФЕНИЛ]ПРОПАНА

© 1996 г. А. Л. Рusanov*, З. Б. Шифрина*, Т. Н. Колосова*, Г. В. Казакова**,
Г. С. Матвелашивили**, В. М. Власов***, О. Ю. Рогожникова***

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

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

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

Поступила в редакцию 07.09.95 г.

С использованием нового фторсодержащего диамина 2,2-бис-[4-(3-амино-5-трифорторметилфенокси)фенил]пропана синтезированы трифторметилсодержащие полииимида, которые сочетают высокую растворимость в органических растворителях с большими интервалами между температурами размягчения и деструкции.

Введение фтора в полииимиды придает им ряд ценных свойств: низкое влагопоглощение, улучшенные электрофизические характеристики, высокую термостойкость и огнестойкость, оптическую прозрачность и растворимость в органических растворителях [1]. Фтор может быть введен в ароматические диамины и диангидриды тетракарбоновых кислот, используемые в синтезе полииимидов, тремя различными путями с использованием фторароматических фрагментов [2], гексафторизопропилиденовых групп [3, 4] или перфторалкильных боковых групп [1–5].

Трифторметилсодержащие полииимида получали взаимодействием 3,5-диаминобензотрифторида с различными бис-фталевыми ангидридами в ДМАА при комнатной температуре с последующей твердофазной имидизацией полученных поли(о-карбокси)амидов [5]. Полииимида на основе бис-фталевых ангидридов с мостиковыми группировками ($-O-$, $-CO-$, $-C(CF_3)_2-$, SO_2) растворялись в ДМАА и *m*-крезоле, что обусловлено нали-

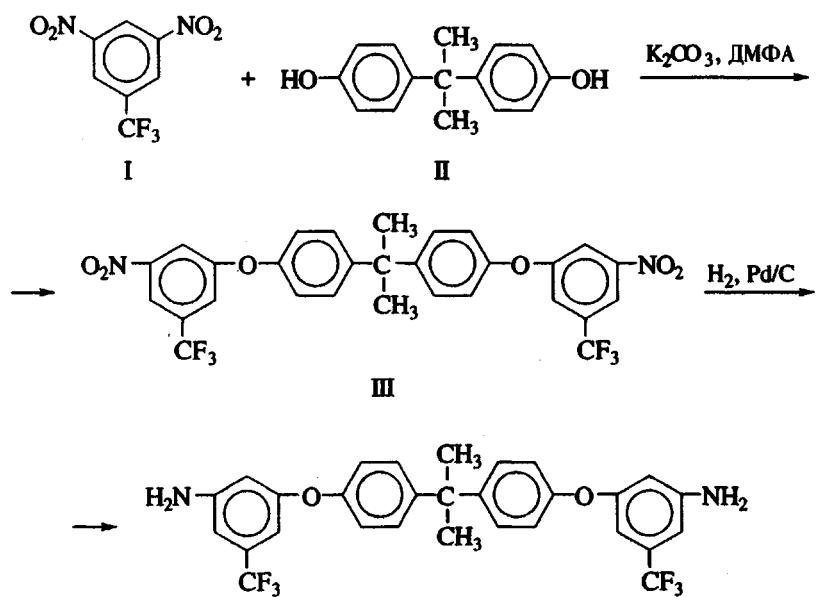
чием в их макромолекуле трифторметильных боковых групп, асимметричных *m*-фениленовых фрагментов и мостиковых группировок [6–8].

С целью улучшения растворимости и перерабатываемости полииимидов с трифторметильными боковыми группами в рамках настоящего исследования были синтезированы полииимида на основе нового диамина 2,2-бис-[4-(3-амино-5-трифорторметилфенокси)фенил]-пропана (IV), содержащего не только *m*-фениленовые фрагменты и трифторметильные заместители, но и простые эфирные связи в сочетании с изопропилиденовыми группами.

Синтез соединения IV проводили по аналогии с работой [9] взаимодействием 3,5-динитробензотрифторида (I) с бисфенолом А (II) в условиях ароматического нуклеофильного нитрозамещения [10, 11] с последующим восстановлением образующегося 2,2-бис-[4-(3-нитро-5-трифторме-

тилфенокси)фенил]пропана (III) в соответствии со схемой

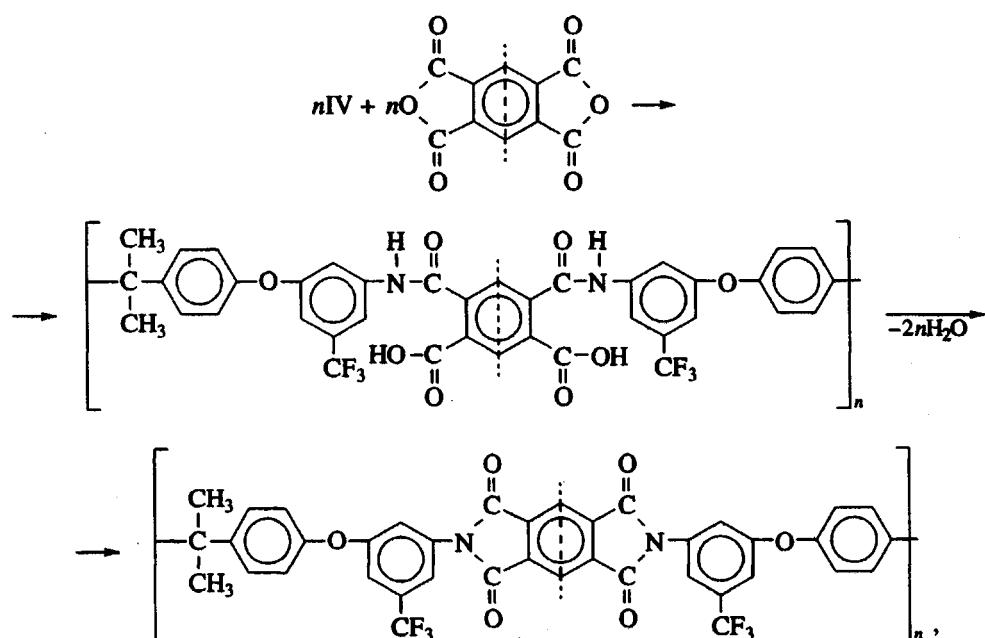
Благодаря наличию в молекулах соединения I электроноакцепторных трифторметильных за-

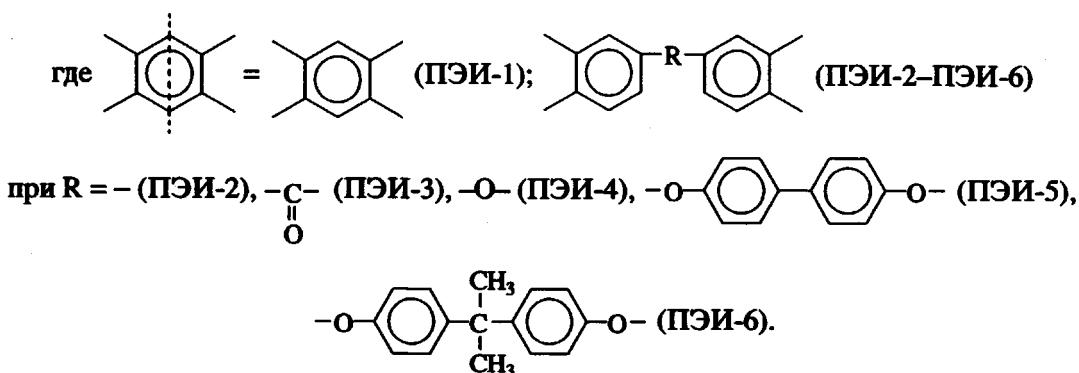


местителей оно легко вступает в реакцию замещения (пониженная температура реакции, большой выход целевого соединения) по сравнению с незамещенным *m*-динитробензолом.

Следует отметить, что попытки синтеза соединения IV, предпринятые независимо от наших исследований [12], привели к образованию продуктов, не поддающихся очистке как на стадии получения соединения III, так и на стадии соединения IV.

Поскольку полиимиды, синтезируемые в растворе, обладают лучшей растворимостью по сравнению с теми же полимерами, полученными твердофазной имидизацией поли(*o*-карбокси)амидов [6], полимеры на основе соединения IV были по аналогии с работами [9, 13] получены в среде N-метил-2-пирролидона (МП) как на стадии синтеза поли(*o*-карбокси)амидов, так и на стадии имидизации.





В отличие от синтеза полиимидов на основе 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропана [9] и 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]гексафторметана [13] все реакции получения полиимидов на основе соединения IV независимо от природы используемого бис-фталевого ангидрида протекали гомогенно, что свидетельствует об улучшении растворимости полиимидов в результате введения в их макромолекулы трифторметильных заместителей. В этих условиях были синтезированы полиимиды с умеренными вязкостными характеристиками (табл. 1) и высокими степенями циклизации.

В ИК-спектрах всех полиимидов содержатся максимумы поглощения в области 1780 и 1720 cm^{-1} , относящиеся к карбонильным группам имидных циклов, 1370–1380 cm^{-1} , характерные для третичного атома азота, и 720 cm^{-1} , свойственные имидному циклу [14]. Кроме того, в ИК-спектрах синтезированных полиимидов наблюдаются максимумы поглощения при 1240 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям диарилэфирных связей и в области 1100–1350 cm^{-1} , соответствующие колебаниям C–F-связей [15]. В то же время в спектрах полиимидов отсутствуют какие-либо полосы, характерные для незациклизованных фрагментов и концевых групп.

Структурные особенности полиимидов на основе соединения IV, т.е. наличие в них изопропилиденовых групп, *m*-фениленовых фрагментов,

простых эфирных связей и трифторметильных заместителей, а также используемый метод синтеза определяют их уникальную растворимость (табл. 1). Большинство синтезированных полиимидов растворялись не только в *m*-крезоле, метиленхлориде, хлороформе, ДМФА, ДМАА и МП, но также в циклогексаноне (ЦГ) и бутиrolактоне (БЛ), т.е. в растворителях, совершенно не типичных для полиимидов.

Структурные элементы и метод синтеза рассматриваемых полиимидов определяют как повышенную растворимость этих систем, так и их сравнительно низкие температуры размягчения (табл. 1), что является одним из необходимых условий улучшенной переработки в изделия прессованием и литьем под давлением.

Сравнение температур стеклования полиимидов на основе соединения IV и 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропана [9] показало, что введение трифторметильных заместителей приводит к некоторому снижению температур стеклования полимеров. Это согласуется с данными, полученными в работе [12].

Изучение сравнительной термостойкости синтезированных полиимидов методом динамического ТГА (табл. 1) показало, что температуры 10%-ной потери исходной массы на воздухе лежат в пределах 487–523°C, причем наименьшая термостабильность присуща полипиромеллитимиду.

Таблица 1. Некоторые характеристики трифторметилсодержащих полиимидов

Полиимид	$\eta_{\text{прив}}$ (МП, 25°C), дл/г	T_c^* , °C	Температура 10%-ной потери массы (ТГА, воздух), °C	Растворители
ПЭИ-1	0.28	198	487	Хлороформ, МП, ДМАА
ПЭИ-2	0.46	193(210)	523	Хлороформ, МП, ДМАА, ДМФА
ПЭИ-3	0.37	190(225)	502	Хлороформ, ДМФА, ДМАА, ЦГ, БЛ, МП
ПЭИ-4	0.31	180(200)	511	Хлороформ, ДМФА, ДМАА, ЦГ, БЛ, МП
ПЭИ-5	0.74	183(200)	514	Хлороформ, ДМФА, ДМАА, ЦГ, МП
ПЭИ-6	1.11	172	509	Хлороформ, ДМФА, ДМАА, ЦГ, МП

* В скобках приведены значения T_c соответствующих полиимидов на основе 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропана.

Наличие в синтезированных полииимидах трифторметильных боковых групп определяет повышенную огнестойкость этих систем. Как видно из представленных данных (табл. 2), наличие CF_3 -групп приводит к увеличению кислородного индекса, температуры самовоспламенения T_{ca} , времени τ_{ca} для самовоспламенения и энергии активации самовоспламенения E_{ca} полимера.

Сравнительно высокие вязкостные характеристики и прекрасная растворимость полииimidов ПЭИ-5 и ПЭИ-6 позволили получить поливом из растворов этих полимеров в хлороформе пленки с разрывной прочностью 110–122 МПа и разрывным удлинением 32–45% при 25°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В работе использовали соединение I с $T_{\text{ш}} = 47$ –48°C, соединение II с $T_{\text{ш}} = 157$ –158°C, поташ, про-каленный в течение 2.5 ч при 200–250°C, ДМФА, осущененный над молекулярными ситами (4 Å) и перегнанный в вакууме.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетках с КВг или в растворе CCl_4 . Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F записывали на приборе UR-200SY фирмы "Bruker" (концентрация раствора 5%, растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС и C_6H_6 соответственно).

2,2-Бис-[4-(3-амино-5-трифторметилфенокси)фенил]пропан (III)

Смесь 23.6 г (0.17 моля) поташа, 20.06 г (0.085 моля) соединения II и 9.576 г (0.042 моля) соединения I в ДМФА (1000 мл) выдерживали при перемешивании и нагревании (110–115°C) в течение 4.5 ч. После охлаждения и фильтрации реакционную смесь выливали в воду (100 мл), экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали 0.1 N HCl, а затем водой, сушили над MgSO_4 . Остаток после удаления растворителя (29.6 г) пропускали через слой окиси алюминия ($d = 60$ мм, $h = 140$ мм; элюент – бензол). Выход 23.6 г (92%). $T_{\text{ш}} = 81$ –83°C.

ИК-спектр (КВг), cm^{-1} : 1550, 1325 (NO_2), 1350 (CF_3), 1240 (C—O—C). ПМР-спектр (δ , м.д.): 8.15 (м, ^4H , 2H); 7.92 (м, ^2H , 2H); 7.56 (м, ^6H , 2H); 7.33 (д, $J = 8.5$ Гц, $^{2,6}\text{H}$, 4H); 7.01 (д, $J = 8.5$ Гц, $^{3,5}\text{H}$, 4H); 1.75 (с, CH_3 , 6H).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м. д.): 98.75 (м, CF_3).

Найдено, %: C 57.23; H 3.36; N 4.50; F 18.90.

Для $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$

вычислено, %: C 57.43; H 3.30; N 4.60; F 18.80.

Таблица 2. Характеристики горючести ПЭИ

Полимер	Кислородный индекс, %	T_{ca} , °C	τ_{ca} , с	E_{ca} , кДж/моль
ПЭИ-4	46.0–47.0	670	52.0	47.0
Аналог ПЭИ-4 без групп CF_3	41.0–42.0	620	48.0	40.0

2,2-Бис-[4-(3-амино-5-трифторметилфенокси)фенил]пропан (IV)

Смесь 60.1 г (0.099 моля) соединения III, 5 г катализатора ИКТ-3-20 (4% Pd) в ДМФА (200 мл) нагревали при перемешивании в стальном автоклаве при 80°C и давлении водорода 10 атм. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали для удаления катализатора. ДМФА отгоняли в вакууме, а остаток (53.4 г) растворяли в небольшом количестве бензола и пропускали через слой окиси алюминия ($d = 60$ мм, $h = 140$ мм; элюент – бензол). После удаления растворителя получали 49.4 г соединения IV. Выход 91%. $T_{\text{ш}} = 114$ –116°C.

ИК-спектр (CCl_4 , 5%), cm^{-1} : 3600 и 3400 (NH_2), 1225 (C—O—C).

ПМР-спектр (δ , м. д.): 7.20 (д, $J = 8.5$ Гц, $^{2,6}\text{H}$, 4H), 6.94 (д, $J = 8.5$ Гц, H, 4H); 6.60 (м, H, 4H); 6.40 (м, H, 2H); 3.88 (с, NH_2 , 4H); 1.69 (с, CH_3 , 6H).

Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м. д.): 98.79 (м, CF_3).

Найдено, %: C 64.06; H 4.29; N 4.91; F 20.94.

Для $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ вычислено, %: C 63.75; H 4.43; N 5.13; F 20.85.

Синтез и исследования полимеров осуществляли по методикам [9, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchanan R.A., Mudhenke R.F., Lin H.C. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 193.
2. Hongham G., Tesoro G., Shaw F. Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1989.
3. Коршак В.В., Кнуянц И.Л., Рusanov A.L., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 489.
4. Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J. // J. Macromol. Sci., Revs Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. № 23. P. 365.
5. Gerber M.K., Pratt J.R., St. Clair A.K., St. Clair T.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 340.
6. Harris F.W., Lanier L.N. Structure-Solubility Relationships in Polymers. New York: Acad. Press, 1977.
7. St. Clair T.L., St. Clair A.K., Smith E.N. Structure-Solubility Relationships in Polymers. New York: Acad. Press, 1977.
8. Vinogradova S.V., Vygodsky Ja.S., Korshak V.V., Spirina T.N. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. № 1. S. 3.

9. *Матвелашили Г.С., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Власов В.М., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 631.
10. *Takekoshi T.* // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 191.
11. *Русанов А.Л., Такекоши Т.* // Успехи химии. 1991. Т. 69. № 7. С. 1449.
12. *Havens S.J., Hergenrother P.M.* // High Performance Polymers. 1993. V. 5. № 1. P. 15.
13. *Матвелашили Г.С., Власов В.М., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.
14. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
15. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963.

New Fluorocontaining Polyimides Based on 2,2-bis[4-(3-amino-5-trifluoromethylphenoxy)phenyl]propane

A. L. Rusanov*, Z. B. Shifrina*, T. N. Kolosova*, G. V. Kazakova, G. S. Matvelashvili***,
V. M. Vlasov***, O. Yu. Rogozhnikova*****

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

** Petrov Institute of Plastics, Perovskiy pr. 35, Moscow, 111112 Russia

*** Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Division,
pr. Ak. Lavrentieva 9, Moscow, Novosibirsk, 630090 Russia

Abstract—New trifluoromethyl-containing polyimides combining good solubility in organic solvents with a large gap between the softening and degradation temperatures were synthesized on the basis of new fluoro-containing diamine 2,2-bis[4-(3-amino-5-trifluoromethylphenoxy)phenyl]propane.