

УДК 541.64:542.954:547.553

## ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 3-АМИНО-5-(4-АМИНОФЕНОКСИ)ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

© 1996 г. А. Л. Русанов\*, Л. Г. Комарова\*, М. П. Пригожина\*, Т. С. Шевелева\*,  
А. А. Аскадский\*, С. А. Шевелев\*\*, М. Д. Дутов\*\*, И. А. Вацадзе\*\*

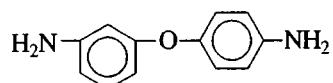
\* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Поступила в редакцию 13.06.96 г.

Взаимодействие 3-амино-5-(4-аминофенокси)дифенилового эфира с диангидридами ряда ароматических тетракарбоновых кислот получены ароматические феноксизамещенные полиимиды. Изучено влияние строения синтезированных полимеров на их основные характеристики. Найдено, что полиимиды на основе диангидридов, содержащих "шарнирные" группы, имеют большие "окна" между температурами стеклования и деструкции при сохранении высокой термостойкости, а некоторые из них хорошо растворимы в органических растворителях. Расчетным и экспериментальным путями показано, что введение феноксидных групп существенно понижает температуру стеклования только в случае полипиромеллитимида. С уменьшением жесткости полиимидной цепи феноксидные заместители перестают влиять на температуру стеклования полимера.

Несимметричный изомер 4,4'-диаминодифенилового эфира (4,4'-ДАДЭ)-3,4'-диаминодифениловый эфир (3,4'-ДАДЭ)



привлек в последние годы значительное внимание исследователей [1–3] по следующим причинам: меньшей токсичностью по сравнению с 4,4'-ДАДЭ [2]; лучшей растворимости ПИ на его основе по сравнению с ПИ на основе 4,4'-ДАДЭ [3]; большими интервалами между температурами стеклования  $T_c$  и деструкции  $T_d$  ПИ на его основе по сравнению с ПИ на основе 4,4'-ДАДЭ [2]; большей эластичностью полиимидных материалов на его основе по сравнению с аналогичными материалами на основе 4,4'-ДАДЭ [2].

С целью дальнейшего улучшения растворимости и увеличения интервалов между  $T_c$  и  $T_d$  ПИ нами была предпринята попытка синтеза феноксизамещенного 3,4'-ДАДЭ, а именно, 3-амино-5-(4-аминофенокси)дифенилового эфира и использования его для получения феноксизамещенных ПИ [4].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3-Амино-5-(4-аминофенокси)дифениловый эфир синтезировали путем обработки 3,5-диаминодифенилового эфира – производного 2,4,6-тринитротолуола [4] – *n*-ацетамидофенолом с последующим гидролизом амидной группы и восстановлением нитрогруппы в соответствии со схемой

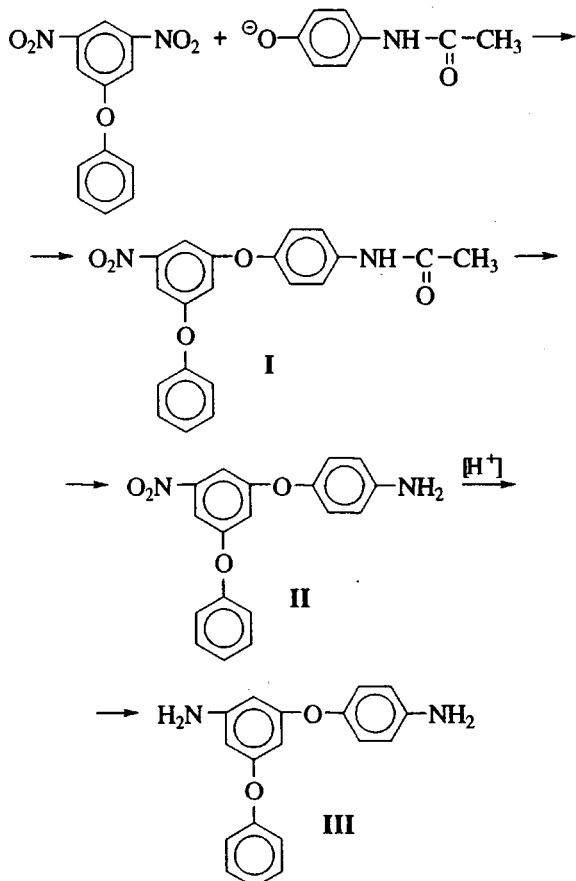


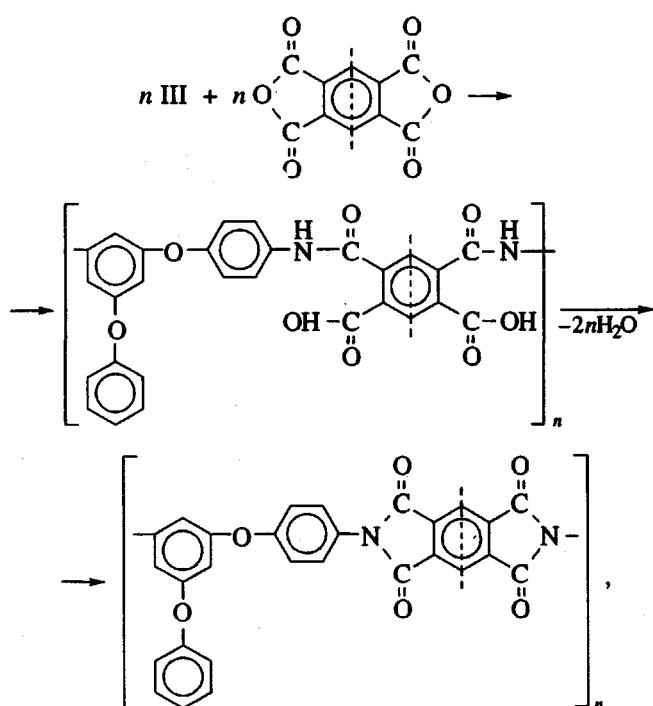
Таблица 1. Некоторые характеристики соединений I–III

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл.}}$ , °C	ЯМР $^1\text{H}$ , м. д. (растворитель)
I	71	146–147	10.06 (уш. с, 1H), 7.66 (д, 2H), 7.47 (т, 2H), 7.33 (т, 2H), 7.26 (т, 1H), 7.16 (д, 2H), 7.12 (д, 2H), 7.02 (т, 1H), 2.05 (с, 3H), (ДМСО- $d_6$ )
II	89	114–115	7.44 (т, 2H), 7.30–7.19 (м, 3H), 7.13 (д, 2H), 6.91 (т, 1H), 6.85 (д, 2H), 5.11 (уш. с, 2H) (ДМСО- $d_6$ )
III	69	79–80	7.36 (т, 2H), 7.09 (т, 1H), 6.99 (д, 2H), 6.74 (д, 2H), 6.56 (д, 2H), 5.81 (д, 2H), 5.66 (т, 1H), 5.24 (уш. с, 2H), 4.90 (уш. с, 2H) (ДМСО- $d_6$ )

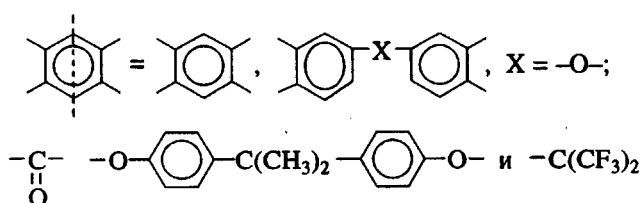
Строение соединения III подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, элементного анализа, а степень чистоты – данными потенциометрического титрования хлорной кислотой в среде нитрометана (99.98%–99.89%).

Свойства соединений I–III приведены в табл. 1.

Синтез ПИ на основе соединения III осуществляли с использованием диангидридов пиromеллитовой (ПМ), 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой (БЗФ) кислот, диангидрида А (ДА), и диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтормолапана (ДФ-6) в соответствии со схемой



где



Двустадийная схема синтеза ПИ включала взаимодействие соединения III с диангидридами тетракарбоновых кислот в N-метилпирролидоне (МП) при комнатной температуре и каталитическую имидизацию образующихся поли(*o*-карбокси)амидов (ПКА) непосредственно в реакционных растворах с применением каталитического комплекса пиридин: уксусный ангидрид (1 : 1).

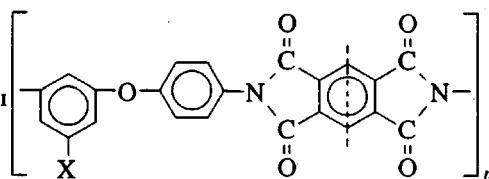
Первая стадия процесса – образование ПКА во всех случаях происходила гомогенно; ход поликлизационного процесса зависел от природы используемых диангидридов. Так, реакции циклизации ПКА на основе ДФО, ДА и ДФ-6 протекали в гомогенных условиях, тогда как циклизация ПКА, полученных на основе ПМ и БЗФ, осуществлялись в условиях осадительной полигетерополиклизации [5].

Строение синтезированных ПИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектрах всех ПИ содержались максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780  $\text{cm}^{-1}$ , свойственные имидным циклам, третичным атомам азота, карбонильным группам фталимидациклов, а также максимумы поглощения в области 1240  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для диарилэфирных фрагментов. В ИК-спектрах всех ПИ отсутствовали максимумы поглощения, характерные для незациклизованных фрагментов, т.е. амидных и карбоксильных групп, что свидетельствует о высоких степенях циклизации целевых ПИ.

Некоторые свойства синтезированных ПИ приведены в табл. 2. Здесь же для выявления влияния введения феноксидных заместителей на  $T_c$  ПИ даны соответствующие характеристики ПИ на основе 3,4'-ДАДЭ.

Анализ данных табл. 2 показал, что ПИ на основе диангидридов, содержащих “шарнирные” группы, характеризуются большими интервалами между  $T_c$  и  $T_d$  (до 310°C). Сопоставление экспериментальных и расчетных  $T_c$  [4, 6] ПИ на основе соединения III и 3,4'-ДАДЭ [7] показало, что введение феноксидных заместителей заметно понижает  $T_c$  лишь полипиromеллитимида. По мере уменьшения жесткости основных цепей макромолекул влияние феноксидных заместителей на

Таблица 2. Некоторые характеристики полиимидов общей формулы



	-X	$\eta_{\text{прив}}(0.5\%, \text{МП}, 25^\circ\text{C})$ , дл/г		$T_c$ , °C		$T_{10\%}^*$ , °C
		ПАК	ПИ	расчет	эксперимент	
	-H			348		
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.32	-	318	278	550
	-H			249		
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.58	0.28	246	230	510
	-H			236		
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.47	0.40	235	235	510
	-H		0.23 [7]	224	227 [7]	491 [7]
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	0.31	225	220	520
	-H			202		
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	0.60	205	215	525

\* Температура 10%-ной потери массы при нагревании на воздухе со скоростью 4.5 град/мин.

$T_c$  нивелируется, а в случае ПИ на основе ДФО и ДА введение феноксидных заместителей приводит к обратному эффекту, т.е. незначительному росту  $T_c$ .

Полипиромеллитимид на основе соединения III не растворяется ни в одном из опробованных органических растворителей (МП, ДМФА, ДМАА, хлороформ, ТГФ, *m*-крезол). ПИ на основе БЗФ и ДА растворимы в *m*-крезоле и МП при нагревании. Наилучшей растворимостью характеризуются ПИ на основе ДФО и ДФ-6: они быстро и полностью растворяются во всех перечисленных растворителях (табл. 3). В целом зависимость растворимости ПИ от строения используемого диангидрида находится в согласии с работами [8, 9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез 3-нитро-5-(4-ацетамидофенокси)-дифенилового эфира (I)

Смесь 15.1 г (0.1 моля) *n*-ацетамидофенола, 13.8 г (0.1 моля) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 200 мл МП и 26 г (0.1 моля) 3,5-динитродифенилового эфира [10] переме-

шивали при 150°C в течение 6 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в 1 л холодной воды. Выпавший осадок перекристаллизовывали из изопропанола. Выход чистого продукта 25.86 г (71%),  $T_{\text{пл}} = 146\text{--}147^\circ\text{C}$ .

Найдено, % C 65.31; H 4.43; N 7.70.

Для C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

вычислено, %: C 65.71; H 4.40; N 7.54.

### Синтез 3-нитро-5-(4-аминофенокси)-дифенилового эфира (II)

10 г соединения I растворяли при нагревании в 150 мл метанола. К раствору добавляли 50 мл концентрированной HCl и смесь кипятили в течение 1.5 ч. При охлаждении осаждался хлоргидрат амина, который отфильтровывали и помещали в 200 мл воды. К этой суспензии при перемешивании добавляли 30%-ный раствор NaOH. При достижении щелочной реакции смеси осаждался ярко-желтый амин, который отфильтровывали и

Таблица 3. Сравнительная растворимость полиимидов на основе 3,4'-ДАДЭ и соединения III, отвечающих общей формуле

	-X	Растворимость* в		
		ДМАА	ДМФА	CHCl <sub>3</sub>
	-H [3]	н. р./н. р./н. р.	н. р./н. р./н. р.	н. р./н. р./н. р.
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p/p/p	p/p/p	p/p/p
	-H [3]	н. р./p/p	н. р./p/p	н. р./p/p
	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p/p/p	p/p/p	p/p/p

\* Время действия растворителей на ПИ 3 ч/1 день/5 дней.

перекристаллизовывали из этанола. Выход 7.9 г (89.9%),  $T_{пл} = 114\text{--}115^{\circ}\text{C}$ .

Найдено, % C 67.14; H 4.38; N 8.70.  
Для C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 67.19; H 4.22; N 8.70.

#### Синтез 3-амино-5-(4-аминофенокси)ди-фенилового эфира (III)

К смеси 20 г (0.062 моля) соединения II, 3 г активированного угля и 0.1 г FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O в 300 мл метанола добавляли 12.42 г (0.248 моля) гидразин-гидрата. Смесь кипятили 5.5 ч и отфильтровывали. От фильтрата отгоняли растворитель, а остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход соединения III 16.33 г (90%),  $T_{пл} = 79\text{--}80^{\circ}\text{C}$ .

Найдено, % C 74.04; H 5.52; N 9.59.  
Для C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 73.81; H 5.41; N 9.39.

#### Синтез ПИ на основе соединения III и ДФО

В терхорлую колбу помещали 3 г соединения III в 28 мл МП. После растворения диамина постепенно при перемешивании присыпали 3.18 г ДФО. Перемешивание продолжали в течение 4–5 ч, после чего в образовавшийся вязкий раствор добавляли 3.9 мл пиридина и 5.2 мл уксусного ангидрида и нагревали при 100°С в течение 4 ч. Реакционный раствор оставался прозрачным и вязким в течение всего времени синтеза. По истечении

4 ч нагревания реакционную массу выливали в метанол, отфильтровывали, промывали метанолом в аппарате Сокслета в течение 10 ч, сушили при 70°C/10 Па. Выход полимера количественный.

ПИ на основе соединения III и ДА и ДФ-6 получали аналогичным способом. В случае использования ПМ и БЗФ после добавления к реакционной смеси пиридина и уксусного ангидрида наблюдалось выделение полимера из раствора. Дальнейший процесс циклизации и выделение ПИ проводили так же, как при использовании ДФО. Свойства указанных соединений приведены в табл. 2 и 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mundhenke R.F., Schwartz W.T. // High Perform. Polym. 1990. V. 2. P. 57.
2. Schwartz W.T., Cacoman M.K., Stults J.S., Dinam F.J. // High Perform. Polym. 1994. V. 6. P. 155.
3. St. Clair T.L. // Polyimides / Ed. by Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M. Glasgow, London: Blackie, 1990. P. 58.
4. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1462.
5. Коршак В.В., Русанова А.Л., Чернихов А.Я., Казакова Г.В., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Лекае Т.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 375.
6. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.

7. Bryant R.G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 517.
8. Harris F.W., Lanier L.H. // Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.B., New York: San-Francisco; London: Acad. Press, 1977. P. 183.
9. St. Clair T.L., St. Clair A.K., Smith E.N. // Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.B., New York: San-Francisco; London: Acad. Press, 1977. P. 199.
10. Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Королев М.А., Рusanov A.L. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 384.

## Polyimides Based on 3-Amino-5-(4-aminophenoxy)diphenyl Ether

A. L. Rusanov\*, L. G. Komarova\*, M. P. Prigozhina\*, T. S. Sheveleva\*,  
A. A. Askadskii\*, S. A. Shevelev\*\*, M. D. Dutov\*\*, and I. A. Vatsadze\*\*

\*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 phenoxy-substituted polyimides were prepared by the reaction of 3-amino-5-(4-aminophenoxy)diphenyl ether with dianhydrides of a number of aromatic tetracarboxylic acids. Effect of the structure of the prepared polymers on their major characteristics was studied. It was found that dianhydride-based polyimides containing hinge groups have large “gaps” between the glass transition and degradation temperatures, whereas high thermal stability remains invariable. Some of these polymers are well soluble in organic solvents. Calculated and experimental data show that, only in the case of polypyromellitimide, introduction of phenoxide groups markedly reduces the glass transition temperature. As the rigidity of polyimide chain decreases, phenoxide substituents cease to affect the glass transition temperature of the polymer.