

УДК 541.64:542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ бис-(*o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ) – ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ

© 1996 г. М. Л. Кештов, Ю. Н. Маргалитадзе, Л. Х. Плиева, З. Б. Шифрина,
А. Л. Русанов, А. К. Микитаев

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

Поступила в редакцию 05.07.95 г.

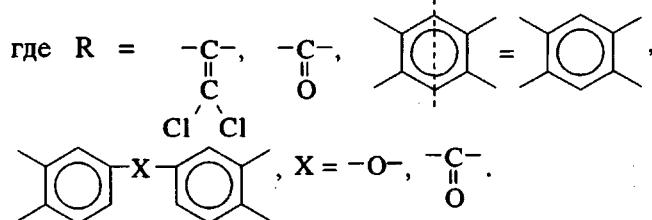
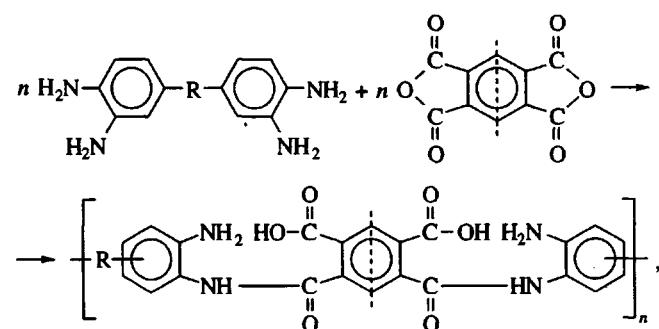
N-Фталимидозамещенные полииимида, растворимые в органических растворителях, получены взаимодействием бис-(*o*-фенилендиамино) – производных хлораля – с бис-(фталевыми ангидридами) с последующим взаимодействием с фталевым ангидридом и каталитической имидизацией полученных таким образом форполимеров. Полииимида сочетают высокие термо- и огнестойкость с хорошей перерабатываемостью и способностью образовывать “сшитые” структуры при нагревании.

Ранее некоторыми из нас [1–4] был предложен способ получения растворимых N-фталимидозамещенных полииимида, основанный на обработке поли(*o*-амино-*o*-карбокси)амида – продуктов мягкого взаимодействия бис-(*o*-фенилендиамино) с бис-(фталевыми ангидридами) – фталевым ангидридом и последующей каталитической имидизации полученных таким образом полии(*o*-карбокси)амида, содержащих (*o*-карбокси)амидные *ортого*-заместители. Продолжая исследования в этой области, мы предприняли попытку синтеза подобных полииимида на основе не исследованных ранее бис-(*o*-фенилендиамино) – 1,1-ди-хлор-2,2-бис-(3,4-диаминофенил)этолена (I) и 3,3',4,4'-тетраминобензофенона (II), являющихся производными хлораля [5, 6].

Синтез соединений I и II был осуществлен по ранее описанным методикам [7–12]. Характеристики соединений I и II соответствовали литературным данным.

Синтезированные бис-(*o*-фенилендиамины) содержат электроноакцепторные “мостиковые” группы, о чем свидетельствуют данные квантово-химических расчетов по методу молекулярных орбиталей [13] и потенциометрического титрования [14] соединений I и II (табл. 1). Тем не менее указанные соединения обладают достаточно высокой нуклеофильной реакционной способностью, позволяющей им вступать в мягкие реакции взаимодействия с бис-(фталевыми ангидридами). Эти реакции осуществляли в среде N-метилпирролидона (МП) при 25°C и медленном добавлении растворов различных бис-(фталевых ангидридов)

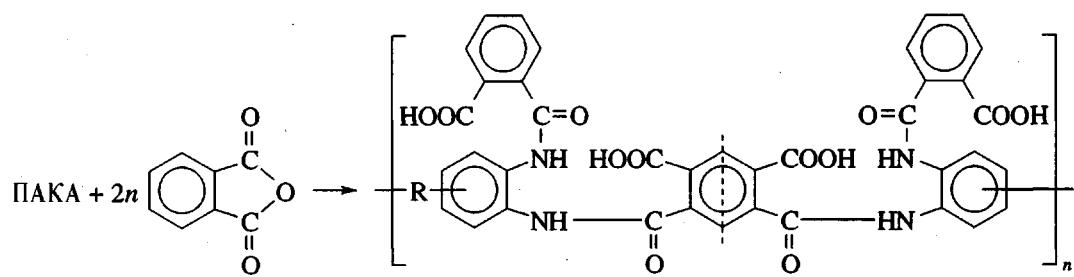
к растворам бис-(*o*-фенилендиамино). Реакции протекали в соответствии со схемой



В результате реакций образовывались высокомолекулярные полностью растворимые полии(*o*-амино-*o*-карбокси)амида (ПАКА) в виде набора изомерных структур.

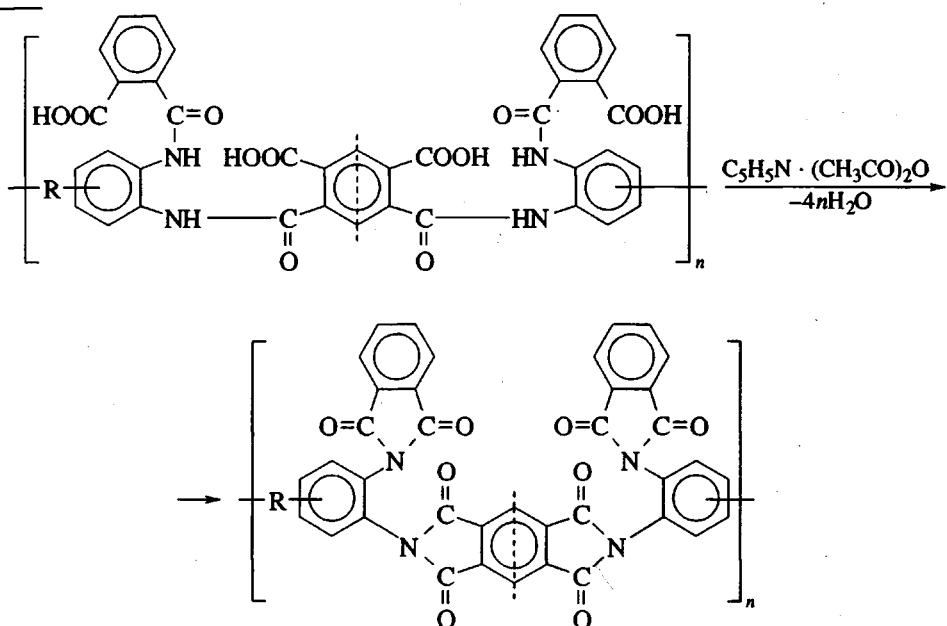
Свободные первичные аминогруппы в ПАКА характеризуются пониженной реакционной способностью [2, 3], однако вступают в реакции с фталевым ангидридом. Эти полимераналогичные превращения были осуществлены обработкой всех синтезированных ПАКА в реакционных растворах фталевым ангидридом при 20–25°C.

В результате полимераналогичных превращений были получены высокомолекулярные (табл. 2) полии(*o*-карбокси)амида, содержащие (*o*-карбокси)амидные *ортого*-заместители.



Полициклогидратацию этих полимеров осуществляли путем добавления к их реакционным растворам избытка катализического комплекса пиридин : уксусный ангидрид (1 : 1) с последующим нагреванием

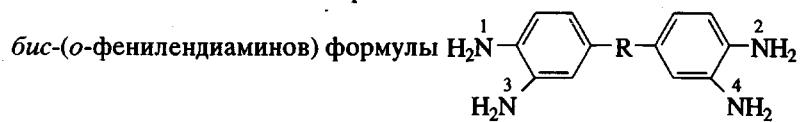
реакционных смесей до кипения при перемешивании в течение 6 ч. Полициклогидратация протекала внутримолекулярно, приводя к образованию полиимидов, содержащих N-фталимидные *o*-заместители



Строение синтезированных полиимидов было подтверждено данными ИК-спектрального анализа. В спектрах полимеров содержатся максимумы поглощения, характерные для фталимидациклов (720 cm^{-1}) и их отдельных фрагментов (1370, 1720, 1780 cm^{-1}), а также для "мостиковых"

групп, входящих в структуру полимеров. ИК-спектрально полиимиды свободны от незациклизованных фрагментов и других "дефектных" групп, хотя наличие в них небольших количеств *o*-ацетамидаильных групп представляются весьма вероятным

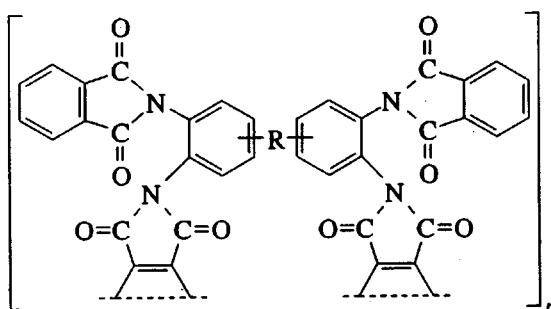
Таблица 1. Величины электронных плотностей на атомах азота аминогрупп (de_{N_i}) и константы ионизации (pK_a)



$-\text{R}-$	$de_{N_1} = de_{N_2}$	$de_{N_3} = de_{N_4}$	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	pK_{a_4}
$-\text{C}(=\text{C}\text{Cl})\text{Cl}$	—	—	5.45	4.85	4.40	3.95
$-\text{C}(=\text{O})\text{O}$	1.8397	1.8417	5.13	4.36	3.05	2.90

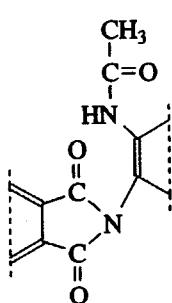
Таблица 2. Некоторые характеристики полиимидов, содержащих N-фталимидные *ортого*-заместители общей

формулы



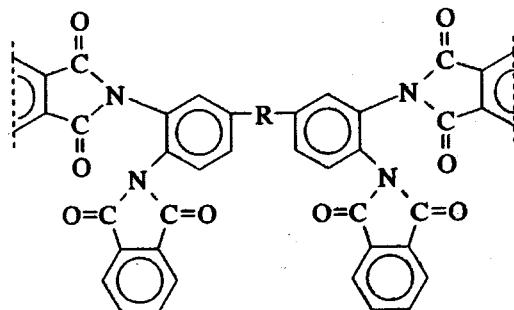
$-\text{R}-$		$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г (МП, 20°C)	$T_{\text{размягч}}$, °C	$T_{10\%}$, °C	КИ
$-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-$		0.45 (0.70)	350	470	36.8
$-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-$		0.61 (0.86)	340	465	34.8
$-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-$		0.51 (0.61)	310	430	34.3
$-\text{C}=\text{O}$		0.54 (0.72)	365	475	34.4
$-\text{C}=\text{O}$		0.47 (0.89)	350	470	33.1
$-\text{C}=\text{O}$		0.41 (0.54)	305	460	31.7

* В скобках указаны $\eta_{\text{прив}}$ полиг(о-карбокси)амидов с (о-карбокси)амидными *ортого*-заместителями.

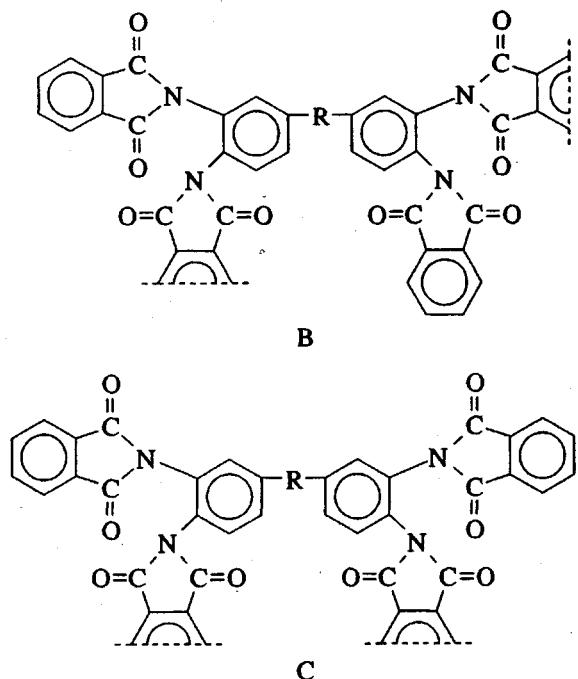


Основным типом разнозначности в этих системах является "изомерная" разнозначность. На основе изложенных выше соображений содержание изомеров

в целевых полиимidaх уменьшается в ряду А > В > С



A



т.е. в молекулах преобладают асимметричные *m*-фениленовые фрагменты. В силу этого обстоятельства, а также вследствие наличия в полиимидах N-фталимидных *ортого*-заместителей и мягких катализитических условий синтеза полиимидов [15] эти полимеры хорошо растворяются в таких органических растворителях, как ДМФА, DMAA, ДМСО, МП, гексаметилфосфортриамид, а также в фенольных растворителях и смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1. При этом полиимиды на основе соединения I растворимы (количественно) лучше, чем полиимиды на основе соединения II, что вероятно, обусловлено положительным влиянием 1,1-дихлорэтиленовых групп [5, 6].

Анализ термических характеристик синтезированных полиимидов (табл. 2) показал, что температуры потери ими 10% начальной массы лежат в сравнительно узком интервале 430–475°C. Здесь отчетливо проявляется меньшая термостойкость полиимидов на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты по сравнению с полимерами на основе диангидридов пиromеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот.

По данным термомеханического анализа полиимиды, содержащие N-фталимидные *ортого*-заместители и полученные на основе 3,3',4,4'-тетрааминонензофенона, несколько превосходят по теплостойкости свои аналоги на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,4-диаминофенил)этилена.

Анализ величин кислородных индексов полиимидов, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что по огнестойкости синтезированные полимеры сопоставимы с традиционными полимерами этого класса, причем полиимиды, содержа-

щие 1,1-дихлорэтиленовые группировки, характеризуются несколько большей огнестойкостью по сравнению с полиимидами, содержащими карбонильные "мостики".

Еще одним достоинством полимеров с 1,1-дихлорэтиленовыми группами является их способность образовывать при повышенных температурах "спитые" полимеры, характеризующиеся нерастворимостью в органических растворителях [11, 16, 17]. Это свойство рассматриваемых полиимидов представляется весьма важным, так как хорошая растворимость полимеров в органических растворителях сообщает им улучшенную перерабатываемость в изделия, однако существенно ограничивает последующее использование этих изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Рusanov A.L. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 10. С. 2418.
2. Коршак В.В., Русанов А.Л., Кацарава Р.Д., Нязи Ф.Ф., Батиров И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 722.
3. Korshak V.V., Rusanov A.L., Batirov I., Kazarawa R.D., Niyazi F.F. // Faserforsch. Textitechn. 1978. B. 29. S. 649.
4. Rusanov A.L., Shifrina Z.B. // High Perform. Polym. 1993. V. 5. P. 107.
5. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 1006.
6. Rusanov A.L. // Progr. Polym. Sci. 1994. V. 19. P. 589.
7. Zeilder O. // Ber. 1874. B. 7. S. 1180.
8. Forrest J., Stephenson O., Waters W. // J. Chem. Soc. 1946. № 5. P. 333.
9. Lesiak T., Nowakowski J. // J. prakt. Chem. 1979. B. 321. № 6. S. 921.
10. Backerberg O.G., Marais J.L.C. // J. Chem. Soc. 1945. V. 54. № 11. P. 803.
11. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Белоносова Н.М., Вахтангшивили Л.В., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Фидлер С.Х. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 80.
12. Montagne P.J. // Ber. 1915. B. 48. S. 1027.
13. Бочвар Д.А., Станкевич И.В., Коршак В.В., Русанов А.Л. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 1. С. 95.
14. Балятинская Л.Н., Миляев Ю.Ф., Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Кереселидзе М.К., Табидзе Р.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 862.
15. Harris F.W., Lanier I.H. // Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 183.
16. Brzozowski Z.K. // Polimery. 1984. V. 29. P. 415.
17. Хараев А.М., Микитаев А.К., Шустров Г.Б., Вологиров А.Л., Дорофеев В.Т., Калмыков К.В., Кореняко В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1325.

Soluble Polyimides Based on *Bis(o-phenylenediamine)s*

**M. L. Keshtov, Yu. N. Margalitadze, L. Kh. Plieva, Z. B. Shifrina,
A. L. Rusanov, and A. K. Mikitaev**

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

Abstract—N-Phthalimido-substituted polyimides soluble in organic solvents were prepared by reaction of bis(*o*-phenylenediamines), which are the best known chloral derivatives, with bis(phthalic anhydride)s followed by the reaction with phthalic anhydride and catalytic imidization of the synthesized prepolymers. Polyimides combine high thermal stability and fire-resistance with good processibility and capability of forming cross-linked structures upon heating.