

УДК 541.64:542.954:547.553

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА

© 1996 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*,
Т. С. Шевелева*, А. А. Аскадский*, К. А. Бычко*, С. А. Шевелев**,
М. Д. Дутов**, И. А. Вацадзе**, О. В. Серушкина**

* 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
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 19.11.95 г.

В результате взаимодействия 3,5-диаминодифенилоксида с диангидридами ряда ароматических тетракарбоновых кислот получены ароматические полииимида, содержащие феноксидные заместители. Изучено влияние строения синтезированных полимеров на их растворимость, величину температур стеклования и разложения.

Ранее некоторыми из нас были описаны метоксизамещенные полииимида (МЗПИ) на основе 3,5-диаминоанизола [1] – продукта, полученного из дешевого и доступного 2,4,6-тринитротолуола [2]. Основными недостатками МЗПИ являются плохая растворимость их в органических растворителях и сравнительно невысокая термостойкость [1].

С целью поиска структур полииимидов, базирующихся на 2,4,6-тринитротолуоле и обладающих лучшей растворимостью и повышенной термостойкостью по сравнению с МЗПИ, мы провели расчет свойств ряда ПИ по ЭВМ-программе, разработанной А.Ф. Клинских и А.А. Аскадским на базе подхода, изложенного в работе [3].

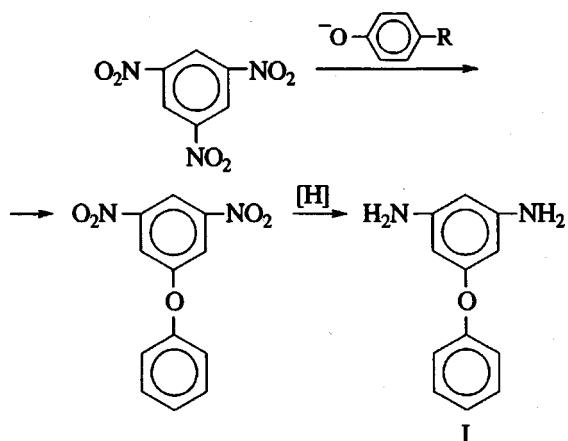
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов для МЗПИ и соответствующих феноксизамещенных полииимидов, а также имеющиеся экспериментальные данные приведены в табл. 1. Как видно, ПИ, содержащие феноксидные заместители (ФЗПИ), должны иметь несколько более высокие температуры стеклования, чем МЗПИ, причем различия составляют (в зависимости от химического строения ПИ) от 6 до 23°C.

Температура начала интенсивной термической деструкции для ФЗПИ также выше, чем для МЗПИ, и это различие лежит в пределах 21–30°C. Остальные свойства, в том числе и параметр растворимости, изменяются не столь существенно, исключая мольный объем, что вполне объясни-

мо, так как молекулярная масса ФЗПИ выше, чем МЗПИ.

Более высокие расчетные термические характеристики ФЗПИ, а также возможность легкого замещения одной нитрогруппы в 1,3,5-тринитробензоле, производном 2,4,6-тринитротолуола, на феноксидный остаток [4] предопределили наш интерес к получению 3,5-диаминодифенилоксида (I). Этот не описанный ранее диамин был получен обработкой 1,3,5-тринитробензола фенолом в условиях реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения с последующим восстановлением полученного таким образом 3,5-динитродифенилоксида до соединения I



ФЗПИ на основе соединения I и диангидридов ряда ароматических тетракарбоновых кислот

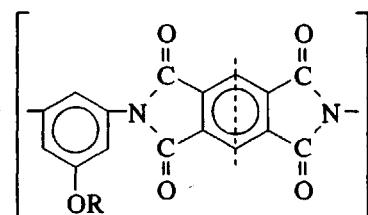
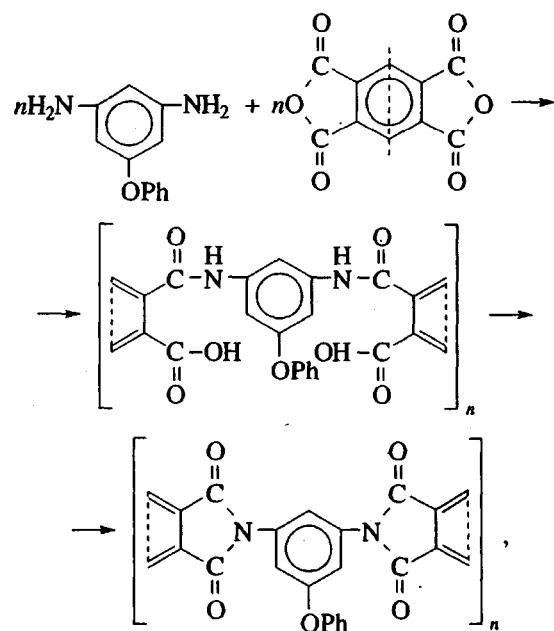


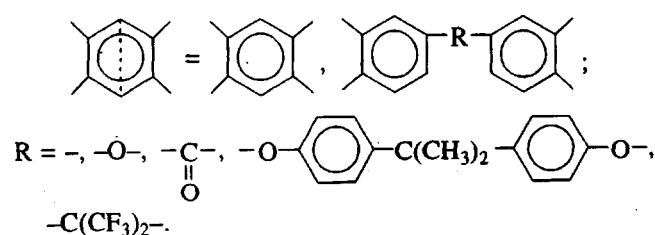
Таблица 1. Расчетные и экспериментальные данные для полииimidов формулы

Фрагмент диангидрида		-R	ММ повторяющегося звена полимера	Мольный объем, см³/моль	Плотность, кг/м³	Параметр растворимости, Дж⁰.⁵/см¹⁵	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{разл}, ^\circ\text{C}$
							расчет/эксперимент	
		-CH₃ -C₆H₅	320 382	222 273	1444 1398	48.28 47.15	430/- 407/380	415/400 445/490
		-CH₃ -C₆H₅	424 486	305 358	1393 1365	47.15 46.40	274/310 280/270	425/400 447/470
		-CH₃ -C₆H₅	412 474	296 348	1392 1364	46.06 45.48	242/300 253/250	442/400 463/480

синтезировали в соответствии со схемой



где



Синтез ФЗПИ осуществляли двумя методами: одностадийным процессом в *m*-крезоле с исполь-

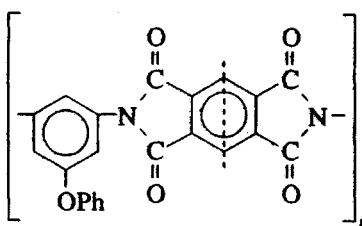
зованием хинолина в качестве катализатора [5] и двустадийным процессом, включающим синтез поли(*o*-карбокси)амидов при комнатной температуре в N-метил-2-пирролидоне (МП) с последующей имидизацией полученных поликарбоксиамидов непосредственно в реакционных растворах (смесях) с применением катализитического комплекса пиридин-уксусный ангидрид (1 : 1) [6].

При одностадийном синтезе ФЗПИ в *m*-крезоле реакции (в зависимости от природы используемого диангидрида) протекали гомогенно или гетерогенно и приводили, особенно при гомогенном протекании процессов, к получению высокомолекулярных ФЗПИ с высокими степенями циклизации (табл. 2).

При реализации двустадийных процессов первые стадии реакций, т.е. взаимодействие соединения I с диангидридами ряда ароматических кислот в МП при комнатной температуре, во всех случаях протекали гомогенно. На вторых стадиях процессов образующиеся ПИ в зависимости от природы используемого диангидрида оставались в реакционных растворах или высаждались из них.

Строение синтезированных ФЗПИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектрах всех ФЗПИ содержались максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 cm^{-1} , характерные для имидных циклов, третичных атомов азота, карбонильных групп фталимидных циклов, а также максимумы поглощения в области 1240 cm^{-1} , относящиеся к диарилэфирным фрагментам. В ИК-спектрах большинства ФЗПИ отсутствовали максимумы поглощения, свойственные незациклизованным фрагментам, что

Таблица 2. Некоторые свойства полиимидов формулы



Фрагмент диангидрида	Реакционная среда	$\eta_{\text{пр}}^{25}$ (0.5%-ный раствор в МП), дл/г	$M \times 10^{-3}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
	МП	0.66*	—	380	490	100
	МП	0.83	48	245	480	100
	<i>m</i> -Крезол	0.94**	—	250	480	98
	МП	0.35	15	270	470	95
	<i>m</i> -Крезол	0.63**	—	250	470	100
	МП	0.30	44	200	480	95
	<i>m</i> -Крезол	0.17	—	210	450	95
	МП	0.70	—	265	450–460	98
	<i>m</i> -Крезол	0.66	—	260	450–460	85

* η полiamидокислоты.

** В смеси трихлорэтан : фенол = 3 : 1.

свидетельствует о высоких степенях циклизации этих систем.

Полученные ФЗПИ характеризуются несколько лучшей растворимостью по сравнению с МЗПИ и незамещенными аналогами: за исключением полимера на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты, который не растворим в органических растворителях, все ФЗПИ хорошо растворимы не только в фенольных растворителях, но и в МП.

Проведем сопоставление критерия растворимости, предложенного в работе [7], для метокси- и феноксизамещенных ПИ. Этот критерий выглядит следующим образом:

$$\mu \leq 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}) \quad (1)$$

Здесь $\mu = \delta_n^2 / \delta_p^2$, δ_n , δ_p – параметры растворимости полимера и растворителя,

$$\Phi = \frac{(V_n V_p)^{1/3}}{(V_n^{1/3} + V_p^{1/3})^2}$$

(V_n и V_p – соответственно мольные объемы полимера и растворителя),

$$a = \gamma_{\text{пп}} / \gamma_p$$

(γ_p – поверхностное натяжение растворителя, $\gamma_{\text{пп}}$ – межфазное натяжение, вычисляемое по формуле

$$\gamma_{\text{пп}} = \gamma_p + \gamma_n - 2\Phi(\gamma_p \gamma_n)^{1/2}$$

(γ_n – поверхностная энергия полимера).

Рассмотрим применение этого критерия к МЗПИ и ФЗПИ на основе диангидрида дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (ДФО).

Расчеты, проведенные с помощью ЭВМ-программы, показали, что для ФЗПИ на основе ДФО $\delta_n = 45.48$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$, $\gamma_n = 44.56 \times 10^{-3}$ $\text{Дж}/\text{м}^2$, $V_n = 348 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для МЗПИ на основе того же диангидрида $\delta_p = 46.06$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$, $\gamma_p = 45.54 \times 10^{-3}$ $\text{Дж}/\text{м}^2$, $V_p = 296 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для МП в результате расчетов, проведенных по той же программе, получаем следующие значения параметров: $\delta_p = 47.70$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$, $\gamma_p = 43.3 \times 10^{-3}$ $\text{Дж}/\text{м}^2$, $V_p = 103 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Подстановка этих величин в критерий (1) приводит к неравенствам $0.91 < 1.19$ (для ФЗПИ) и $0.93 < 1.21$ (для МЗПИ).

Согласно этим результатам, оба полимера должны растворяться в МП, что и наблюдается на практике. Однако эксперименты показывают, что процесс растворения МЗПИ проходит труднее и за большее время.

Теперь сравним критерий растворимости для ФЗПИ на основе диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана (II) и ДФО. Расчеты, проведенные для соединения II, показали, что неравенство, согласно критерию (1), выглядит следующим образом: $0.812 < 1.218$, и это означает, что ПИ на основе соединения II должен лучше растворяться, чем ПИ на основе ДФО. Эксперимент показал, что это наблюдается на практике.

Действительно, полимер на основе соединения II растворяется в 2 раза быстрее в МП, чем ФЗПИ на основе ДФО. Кроме того, полимер на основе соединения II растворяется в более широком круге растворителей (тетрагидрофуран, циклогексанон, хлорированные растворители, бутиrolактон и т.д.).

ФЗПИ на основе ДФО, бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (БЗФ) и соединения II образуют прозрачные пленки из раствора в МП. Так, пленка ФЗПИ на основе ДФО с $M = 4.8 \times 10^4$ имеет прочность на разрыв 108 МПа и разрывное удлинение 8%.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, T_c синтезированных полимеров лежат в пределах 200–380°C, что находится в удовлетворительном согласии с расчетами, а также со строением диангидридов ряда ароматических тетракарбоновых кислот.

Вычисленная температура начала потерь в массе также совпадает с экспериментальными значениями с обычной для таких расчетов точностью. Сравнение экспериментальных температур начала интенсивной термической деструкции для МЗПИ и ФЗПИ показывает, что в соответствии с расчетами термическая устойчивость ФЗПИ несколько выше, чем для МЗПИ.

Достаточно широкий интервал между температурами разложения и стеклования ФЗПИ позволил получить прессованные образцы полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 3,5-динитродифенилоксида

К смеси 2.35 г (0.025 моля) фенола, 20 мл диметилсульфоксида и 0.0125 моля поташа при 80°C приливают раствор 5.33 г (0.025 моля) 1,3,5-тринитробензола в 5 мл диметилсульфоксида, нагрето-

го до 80°C, выдерживают при этой температуре 3 ч и выливают в 125 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат. Выход 3,5-динитродифенилоксида 6.2 г (95%). $T_{пл} = 119\text{--}120.5^\circ\text{C}$. ИК-спектр: 1540 ($\nu_{as}\text{NO}_2$), 1345 ($\nu_s\text{NO}_2$), 1250 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{C--O}$). Масс-спектр: 260 cm^{-1} (M^+).

Найдено, %: C 55.80, H 3.20, N 10.90.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$
вычислено, %: C 55.39, H 3.10, N 10.77.

Синтез 3,5-диаминодифенилоксида

К смеси 6.5 г (0.025 моля) 3,5-динитродифенилоксида, 6.5 мл метанола и 9.7 мл (0.2 моля) гидразингидрата при 35–40°C приливают порциями суспензию 0.65 г никеля Рэнса в метаноле. Температуру повышают до 64°C, выдерживают 1 ч, после чего отфильтровывают катализатор, упаривают спирт, остаток перегоняют в вакууме и получают 4.8 г (96%) соединения I. $T_{пл} = 92\text{--}93^\circ\text{C}$. ИК-спектр: 3440, 3360, 3210 (νNH_2), 1630 (δNH_2), 1200 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{C--O}$). Масс-спектр 200 (M^+).

Найдено, %: C 72.20, H 6.10, N 13.81.

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_1$
вычислено, %: C 71.98, H 6.04, N 13.99.

Синтез ФЗПИ двустадийным методом

В трехгорлую колбу помещают 1 г соединения I в 8 мл МП. После растворения диамина постепенно при перемешивании присыпают 1.5 г ДФО. Перемешивание продолжают в течение 4–5 ч, после чего в образовавшийся вязкий раствор добавляют 0.8 мл пиридина и 0.9 мл уксусного ангидрида и нагревают при 100°C в течение 4 ч. Реакционный раствор оставался прозрачным и вязким в течение всего времени синтеза. По истечении 4 ч нагревания реакционную массу выливают в метanol, отфильтровывают, промывают метанолом в аппарате Сокслета в течение 10 ч, сушат при 70°C/10 Па. Выход полимера количественный.

ФЗПИ на основе пиromеллитовой кислоты, БЗФ, диангидрида А и соединения II получали аналогично.

Свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

Синтез ФЗПИ одностадийным методом

В трехгорлой колбе при перемешивании в токе аргона растворяют 1 г соединения I в 125 мл мкрезола, добавляют 0.03 мл хинолина, затем присыпают 1.61 г БЗФ и нагревают реакционную массу при 160°C в течение 4 ч. По истечении 4 ч охлажденную реакционную массу выливают в аце-

тон, промывали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 10 ч, сушили. Выход полимера количественный.

ФЗПИ на основе пиromеллитовой кислоты, ДФО, диангидрида А, соединения II получали аналогично.

Свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

Определение температуры стеклования

T_c определяли двумя методами. По первому методу снимали термомеханические кривые на порошкообразных образцах при пенетрации Пуансона $d = 4$ мм при нагрузке на пуансон 100 г, скорость нагревания составляла 3 град/мин. По второму методу определяли кривые релаксации напряжения на монолитных образцах, полученных горячим прессованием. Релаксационные измерения проводили в неизотермических условиях при неизменной начальной деформации, т.е. в неподвижно закрепленных образцах. Измерение осуществляли в условиях одноосного сжатия на прямоугольных образцах размером $3 \times 3 \times 4.5$ мм при скорости подъема температуры 3 град/мин. Начальную деформацию в образцах задавали со скоростью 7.5×10^{-1} мм/мин.

Плотность монолитных образцов полученных полимеров определяли подбором состава двух жидкостей, в смеси которых полимер находится внутри жидкости. Плотность такой смеси жидкостей, равную плотности полимера, определяли с помощью набора денситров с точностью до 0.001 г/см³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Трушкин А.М., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Андреевский А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 883.
2. Тартаковский В.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Шахнес А.Х., Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Андреевский А.М. // Конверсия. 1994. № 11. С. 7.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
4. Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Королев М.А., Русанов А.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 393.
5. Выгодский Я.С., Панкратов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 10. С. 1864.
6. Sherman F.B., Vygodskii Ya.S. // Applied Polymer Analysis / Ed. by Mitchell J. New York: Hanser Publ., 1991. Pt. II. P. 259.
7. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матевосян М.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.

Synthesis and Characterization of 3,5-Diaminodiphenyloxide Based Phenoxy-Substituted Polyimides

A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, M. P. Prigozhina*, T. S. Sheveleva*, A. A. Askadskii*, K. A. Bychko*, S. A. Shevelev**, M. D. Dutov**, I. A. Vatsadze**, and O. V. Serushkina**

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

**Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

Abstract—Aromatic polyimides containing phenoxy substituents were obtained via interaction between 3,5-diaminodiphenyloxide and dianhydrides of some aromatic tetracarboxylic acids. The relationship between the structure of synthesized polymers and their solubility, glass transition temperature, and decomposition temperature was studied.