

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ

© 1996 г. Е. Г. Булычева\*, Л. Б. Елшина\*, А. А. Аскадский\*, А. Л. Русанов\*,  
Ю. Е. Дорошенко\*\*, Т. А. Беспалова\*\*, В. М. Власов\*\*\*, О. Ю. Рогожникова\*\*\*

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

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Москва, Миусская пл., 9

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

Поступила в редакцию 02.10.95 г.

Синтезирован ряд полинафтилимидов на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и специфических диаминов, определяющих наличие больших интервалов между температурами размягчения и деструкции, а также растворимость в органических растворителях целевых полимеров.

Полинафтилимиды (ПНИ) привлекли в последние годы значительное внимание исследователей [1]. Обычно ПНИ получают взаимодействием ароматических диаминов (АДА) с бис-нафтальевыми ангидридами (БНА) [1]; в ряду последних наиболее доступным и распространенным является диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (I) [2], обладающий к тому же наибольшей электрофильной реакционной способностью в ряду БНА [3, 4]. Следует, однако, отметить, что ПНИ на основе диангидрида I и обычных АДА, таких, как *m*- и *n*-фенилендиамины, бензидин, 4,4'-диаминодифенилметан, и т.д. не растворяются в органических растворителях, а температуры их размягчения близки к температурам деструкции, что затрудняет их переработку в изделия. В то же время использование применительно к синтезу ПНИ двустадийного процесса с возможным выделением преполимерных хорошо растворимых поли(карбокси)амидов затруднено вследствие легкости образования шестичленных нафтилимидных циклов. Таким образом, для получения на основе диангидрида I ПНИ, перерабатываемых в изделия, следует использовать специфические диамины, определяющие наличие больших интервалов между температурами размягчения и деструкции целевых ПНИ, а также растворимость последних в органических растворителях.

С целью определения оптимальных структур ПНИ нами был проведен компьютерный расчет температур стеклования и деструкции [5] полимеров на основе диангидрида I и различных диаминов на базе подхода, описанного в работе [5]. Результаты приведены в таблице.

Анализ данных, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что ПНИ на основе диангидрида I и 4,4'-диаминодифенилоксида (II) [6] характеризуется  $T_c$  более высокой, нежели температура его деструкции, что делает практически невозможной переработку данного полимера методами прессования или литья.

Более благоприятное соотношение между температурами стеклования ( $370^\circ\text{C}$ ) и деструкции ( $470^\circ\text{C}$ ) наблюдается в случае ПНИ на основе диангидрида I и 4,4'-диамино(дифенилового эфира резорцина) (III). ПНИ с наибольшими интервалами

Некоторые свойства ПНИ на основе соединения I и различных АДА

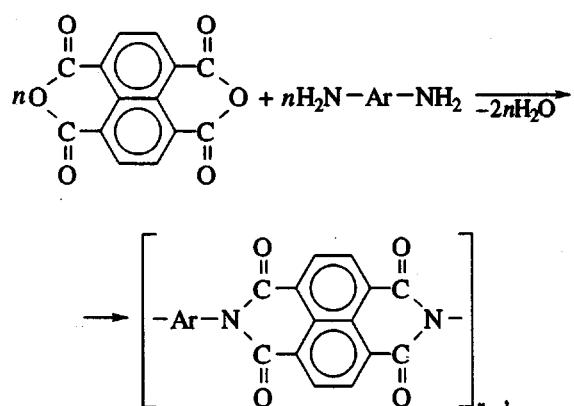
№ Полимер. II	АДА	$\eta_{\text{пр}}$ , дL/г	$T_c$ , °C		$T_{\text{дестр}}$ , °C	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	II	—	560	562 (396)	520	460 (450)
2	III	2.71	410	370 (273)	500	470 (467)
3	IV	3.94	350	350 (279)	445	470 (470)
4	V	4.26	290	300 (234)	450	470 (451)
5	VI	0.41	270	260 (202)	440	470 (470)

Примечание. В скобках приведены полученные на основе компьютерного расчета значения соответствующих параметров для полипиромеллитимидов на основе тех же АДА.

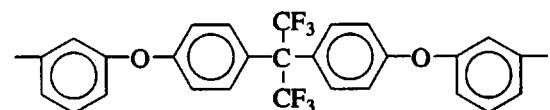
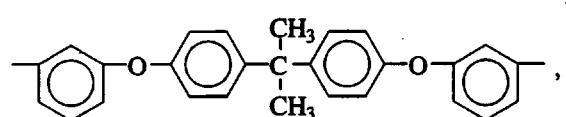
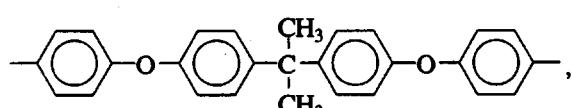
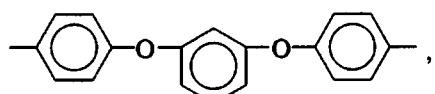
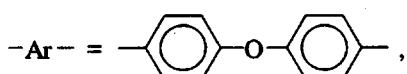
ми между температурами стеклования и деструкции могут быть получены на диангидриде I и четырехъядерных бис-(феноксиаминах)-2,2-бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]пропане (IV), 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропане (V), 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)-фенил]гексафтторпропане (VI).

При анализе проведенных расчетов в качестве объектов исследования были выбраны ПНИ на основе диангидрида I и диаминов IV-VI.

ПНИ получали в соответствии со схемой



где



Синтез осуществляли в условиях высокотемпературной поликлоконденсации в феноле с использованием бензойной кислоты и азотистых гетероциклов в качестве катализаторов.

В зависимости от структуры используемого АДА реакции синтеза протекали гомогенно или гетерогенно, но во всех случаях приводили к образованию ПНИ, не содержащих, согласно данным ИК-спектроскопии, незациклизованных фрагментов. В ИК-спектрах всех полимеров содержались максимумы поглощения в областях 1680, 1720 и 1250  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для карбони-

лов нафтилимидных циклов и диарилэфирных связей соответственно. ПНИ на основе соединений II и III не растворяются в органических растворителях или обладают ограниченной растворимостью лишь в фенольных растворителях (*m*-крезол, смесь тетрахлорэтана с фенолом). Полимер на основе диамина III по данным РСА является кристаллическим.

Прогнозировать ограниченную растворимость этих ПНИ (таблица, полимеры 1 и 2) можно было еще в процессе синтеза, так как поликонденсация протекала гомогенно только на стадии растворения исходных мономеров, затем реакционная система очень быстро становилась гетерогенной и до окончания синтеза визуально отмечалось лишь углубление окраски. За ходом процесса наблюдали по характеру реакционной системы, а его окончание определяли визуально по прозрачности осадителя.

В случае соединений IV-VI поликонденсация протекала в гомогенных условиях с образованием хорошо зациклизованных и в ряде случаев весьма высокомолекулярных продуктов; так, полимер 4 имел  $\eta_{\text{пп}} = 4.26 \text{ дL/g}$ , а его ММ, определенная методом седиментации, равна  $14.5 \times 10^4$ .

ПНИ на основе диаминов V и VI хорошо растворялись в фенольных растворителях (*m*-крезол, смесь тетрахлорэтана с фенолом), а также в таких растворителях как N-метил-2-пирролидон, ДМАА, ДМФА,  $\text{CHCl}_3$ , ТГФ. Хорошая растворимость этих ПНИ обусловлена как их химическим строением, так и фазовым состоянием – полимеры аморфны.

Существенный интерес представляет сравнение ПНИ с полипиромеллитимидаами на основе тех же АДА. В таблице приведены расчетные данные свойств полипиромеллитимидов в сравнении со свойствами ПНИ; как видно, во всех случаях расчетные значения температур термодеструкции для ПНИ несколько выше, чем для полипиромеллитимидов, а по расчетным температурам стеклования ПНИ во всех случаях превосходят соответствующие полипиромеллитимиды.

Интересно отметить, что полипиромеллитимиды на основе соединений V и VI не растворяются в органических растворителях независимо от метода их получения [7, 8]. Столь значительные различия в растворимости ПНИ и полипиромеллитимидов объясняются, по-видимому, кристалличностью последних.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения: I:  $T_{\text{пл}} = 440^\circ\text{C}$  ( $440^\circ\text{C}$  [9]); II:  $T_{\text{пл}} = 186-187^\circ\text{C}$  ( $190-192^\circ\text{C}$  [10]); III:  $T_{\text{пл}} = 114-115^\circ\text{C}$  ( $115-116^\circ\text{C}$  [11]); IV:  $T_{\text{пл}} = 123-124.5^\circ\text{C}$  ( $123-124^\circ\text{C}$  [12]).

Бензойная кислота:  $T_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$  ( $122^\circ\text{C}$  [10]).

Тетрахорогетан:  $T_{\text{кип}} = 207^\circ\text{C}$  ( $207^\circ\text{C}$  [10]).

Хлороформ:  $T_{\text{кип}} = 60^\circ\text{C}$  ( $61.5^\circ\text{C}$  [10]).

Фенол (ч. д. а.) производства Новомосковского научно-производственного объединения "Оргсинтез":  $T_{\text{кип}} = 182^\circ\text{C}$  ( $182^\circ\text{C}$  [9]). Все эти соединения использовали без предварительной очистки. ДМАА и N-метил-2-пирролидон очищали перегонкой,  $T_{\text{кип}} = 164^\circ\text{C}$  ( $164.5^\circ\text{C}$  [10]) и  $202^\circ\text{C}$  ( $202-204^\circ\text{C}$  [10]), соответственно. ТГФ выдерживали над KOH и очищали перегонкой,  $T_{\text{кип}} = 67^\circ\text{C}$  ( $67^\circ\text{C}$  [10]). м-Крезол очищали перегонкой над натрием,  $T_{\text{кип}} = 203^\circ\text{C}$  ( $203^\circ\text{C}$  [10]), ДМФА — перегонкой над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $T_{\text{кип}} = 153^\circ\text{C}$  ( $153^\circ\text{C}$  [10]). Соединение V получали по методике [7],  $T_{\text{пл}} = 107-108^\circ\text{C}$  ( $106-108^\circ\text{C}$  [13]), а соединение VI — по методике [8],  $T_{\text{пл}} = 137-139^\circ\text{C}$  [8].

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капилляром для ввода аргона, загружали по 0.01 моля соответствующего диамина, диангидрида I, бензойной кислоты, а также 30 мл предварительно расплавленного фенола.

Температуру поднимали ступенчато от 70 до  $130^\circ\text{C}$  (таблица, полимеры 3–5), до  $160^\circ\text{C}$  (полимеры 1, 2). Полученный продукт осаждали ацетоном, экстрагировали в аппарате Сокслета, сушили в вакууме.

### ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Температуру стеклования синтезированных ПИ оценивали термомеханическим методом на исходных порошкообразных образцах при скорости нагревания 12 град/мин, а также из кривых релаксации при скорости роста температуры 3 град/мин [14].

Термическую устойчивость полученных полимеров определяли с помощью термогравиметри-

ческого анализа, который проводили на дериватографе фирмы МОМ. Скорость нагревания 5 град/мин. За температуру начала интенсивной термической деструкции принимали температуру, соответствующую точке пересечения касательной к двум ветвям кривой ТГА.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Батиров И., Коршак В.В. // Пласт. массы. 1985. № 4. С. 6.
2. Западинский Б.И., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 11. С. 2037.
3. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 815.
4. Rusanov A.L. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 111. P. 116.
5. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
6. Плонка З.Ю., Альбрехт В.М. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 12. С. 2117.
7. Матвелашили Г.С., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Власов В.М., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 631.
8. 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.
9. Стилл Д.К. // Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
10. Aldrich: Catalog Handbook of Fine Chemicals. 1989–1990.
11. Котон М.М., Жукова Т.Н., Флоринский Ф.С., Киселева Т.М., Лайус Л.А., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 43.
12. Выгодский Я.С., Кузнецов В.Л., Пряхина Т.А., Стрелкова Т.В., Чурочкина Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1621.
13. Yoshikawa Y., Yamaguchi K., Sugimoto K., Tanabe Y., Yamaguchi A. Eur. pat. 192480 // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. 208599w.
14. Аскадский А.А. // Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968.

## New Polynaphthylimides

E. G. Bulycheva\*, L. B. Elshina\*, A. A. Askadskii\*, A. L. Rusanov\*,  
Yu. E. Doroshenko\*\*, T. A. Bespalova\*\*, V. M. Vlasov\*\*\*, and O. Yu. Rogozhnikova\*\*\*

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

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

\*\*\*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. akademika Lavrent'eva 3, Novosibirsk, 630090 Russia

**Abstract**—A series of poly(naphthylimide)s was prepared on the basis of dianhydride of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid and specific diamines, which are responsible for the larger difference between the softening and degradation temperatures and the solubility of the target polymers in organic solvents.