

УДК 541.64:542.954:547.553

НОВЫЕ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ И ПОЛИИМИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1997 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*, Т. С. Шевелева*, А. А. Еськов*, С. А. Шевелев**, М. Д. Дутов**, И. А. Вацадзе**

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

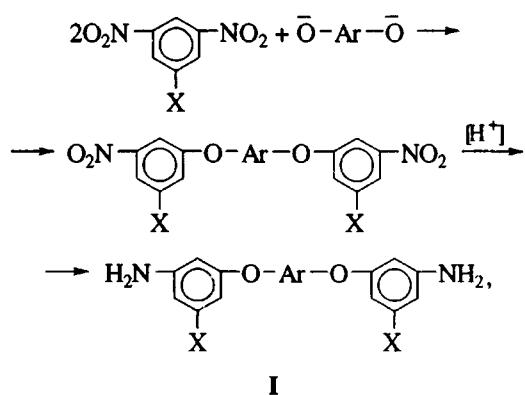
**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 30.01.97 г.

Принята в печать 22.04.97 г.

Синтезированы новые ароматические диамины, содержащие феноксидные заместители – производные 2,4,6-тринитротолуола. Взаимодействием этих диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот получены феноксизамещенные полииимида. Изучено влияние строения синтезированных полимеров на их основные характеристики. Найдено, что все полииимида, особенно полииимида на основе диангидридов, содержащих "шарнирные" группы, имеют большой интервал между температурами стеклования и деструкции при сохранении высокой термостойкости. Большинство полимеров хорошо растворимы в органических растворителях.

Ранее некоторыми из нас [1–3], а также другими исследователями [4, 5] был осуществлен синтез ароматических диаминов, содержащих не менее двух простых эфирных связей и *m*-фениленовых фрагментов в молекулах

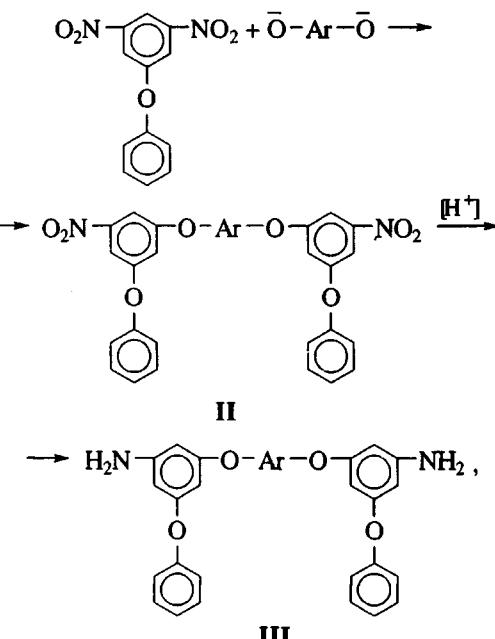


где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$,
 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-$, $\text{X} = \text{H}, \text{CF}_3$.

На основе этих диаминов синтезированы ПИ с улучшенной перерабатываемостью в изделия. В продолжение этих исследований мы предприняли синтез аналогичных диаминов, содержащих феноксидные заместители, с использованием в качестве исходного продукта 3,5-динитродифенилоксида – производного 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) [6–8], а также ПИ на их основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Феноксизамещенные диамины синтезированы согласно работе [9] в соответствии со схемой

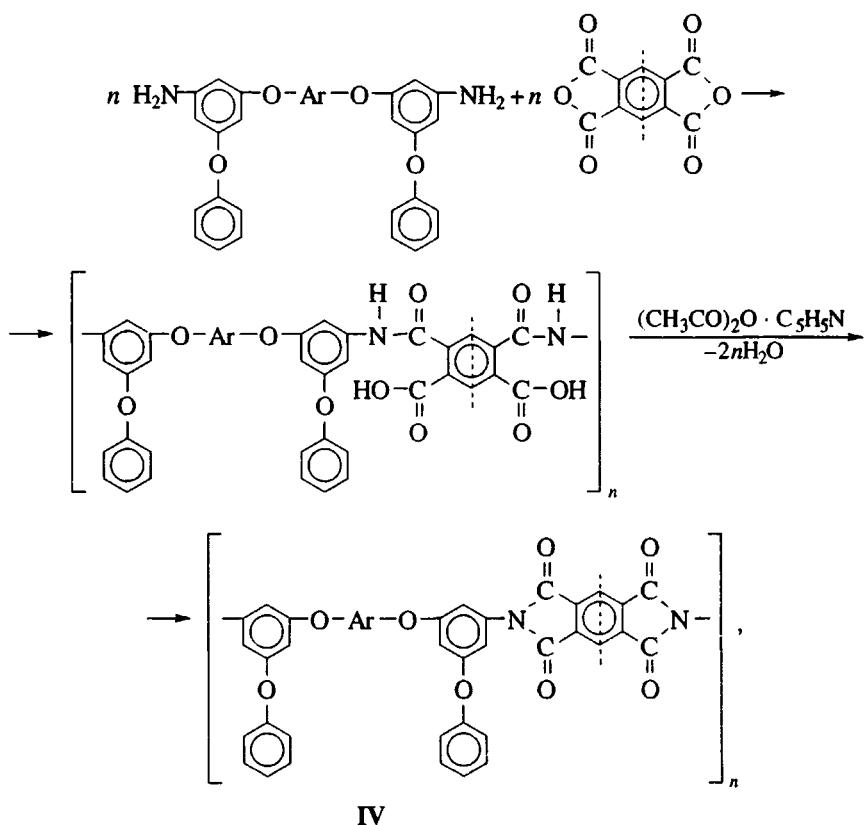


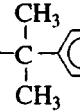
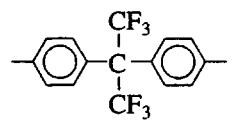
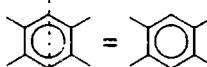
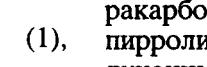
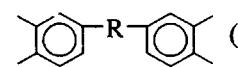
где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$ (IIa, IIIa), $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$ (IIb, IIIb), $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-$ (IIc, IIId).

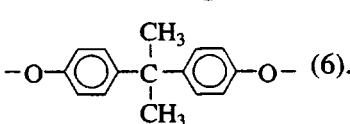
Промежуточные динитросоединения Па–Пв были получены с выходом 54–62%, а целевые диамины Ша–Шв – с выходом 73–86%. Их свойства приведены в табл. 1.

Строение динитро- и диаминосоединений было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В частности, в ИК-спектрах всех динитросоединений содержатся макси-

мумы поглощения в областях 1250 и 1350, 1530 см⁻¹, соответствующие колебаниям простых эфирных связей и нитрогрупп, а в спектрах всех диаминов – максимумы поглощения в областях 1250 (простые эфирные связи) и 3400 см⁻¹ (первичные аминогруппы). ПИ на основе полученных диаминов синтезировали в соответствии со схемой



где Ar =  (IVa),  (IVб),  (IVв);  =  (1),  (2–6) при

R = –(2), –O– (3), –C(=O)– (4), –C(=O)CF₃– (5),
 (6).

Синтез ПИ осуществляли двухстадийным методом, включающим на первой стадии взаимодействие диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот (ДАТК) в среде N-метилпирролидона (МП) с последующей циклизацией полученных таким образом поли(*o*-карбокси)амидов (ПКА) непосредственно в реакционных растворах (смесях) с применением катализитического комплекса пиридин : уксусный ангидрид.

Реакция полициклизации ПКА на основе бис-(3-амино-5-фенокси)дифенилового эфира гидрохинона и пиromеллитового диангидрида протекала гетерогенно, тогда как все остальные процессы синтеза ПКА и ПИ – гомогенно. В результате этих процессов получали ПИ, строение которых было подтверждено наличием в их ИК-спектрах максимумов поглощения в областях 720, 1380,

Таблица 1. Выходы и температуры плавления динитро- и диаминосоединений¹

Соединение	$T_{\text{пп}}$, °C	Выход, %	ЯМР ^1H , м. д. (растворитель)
IIa	149–150	62	7.58 (дд, 2H), 7.54 (дд, 2H), 7.14 (тм, 4H), 6.99 (тм, 2H), 6.93 (дм, 4H), 6.90 (дд, 2H), 6.79 (с, 4H). (Бензол-d ₆ + CDCl ₃)
IIIa	141–142	83	7.35 (т, 2H), 7.30 (д, 4H), 7.25 (с, 4H), 6.34 (м, 2H), 6.30 (м, 4H), 4.6 (дд, H), 3.95 (уш. с, 4H). (CDCl ₃)
IIб	110	54	7.47 (т, 2H), 7.43 (т, 2H), 7.41 (т, 4H), 7.45–7.37 (м, 8H), 7.28–7.11 (м, 10H), 7.10 (т, 2H). (Ацетон-d ₆)
IIIб	150	83	7.36 (т, 4H), 7.21 (д, 4H), 7.10 (т, 2H), 7.02 (д, 4H), 6.3 (д, 4H), 5.95 (м, 4H), 5.74 (уш. с, 2H), 5.33 (уш. с, H), 1.63 (с, 6H). (ДМСО-d ₆)
IIв	58	60	7.57 (т, 2H), 7.47 (т, 2H), 7.45–7.37 (м, 8H), 7.28–7.11 (м, 10H), 7.10 (т, 2H). (ДМСО-d ₆)
IIIв	133	86	7.45–7.25 (м, 8H), 7.20–7.00 (м, 10H), 6.10 (м, 4H), 5.86 (м, 2H), 5.40 (уш. с, 4H). (ДМСО-d ₆)

1720 и 1780 см⁻¹, приписываемых фталимидным циклам, третичным атомам азота и карбонильным группам во фталимидных циклах соответственно. Некоторые характеристики синтезированных ПИ приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что практически всем синтезированным ПИ присуще сочетание хорошей растворимости в органических растворителях с большими интервалами между температурами стеклования и деструкции, что в комплексе предопределяет возможность их переработки в изделия.

В ряду синтезированных ПИ наибольший интерес представляют полимеры на основе *bis*-(3-амино-5-фенокси)дифенилового эфира гидрохинона, который базируется на доступном гидрохиноне и не привносит в целевые полимеры термически нестабильных изопропилиденовых групп. Правда, полипиромеллитимид на основе этого диамина не растворяется ни в одном из опробованных растворителей, однако переход к ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида сопровождается образованием полимера, растворимого в МП и хлорированных углеводородах. Даже весьма высокомолекулярные ПИ на основе этого диамина и простейшего ДАТК, содержащих в качестве "шарнирных" групп простые эфирные и карбонильные группы, растворяются в МП и ТГФ. Из растворов указанных полимеров в МП были получены прочные, практически бесцветные пленки.

Использование в качестве сомономеров для этого диамина диангидридов 2,2-*bis*-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана и 2,2-*bis*-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана приводит к образо-

ванию ПИ, растворимых в амидных (МП, ДМФА, ДМАА), фенольных (*m*-крезол, смесь фенол–тетрахлорэтан), хлорированных углеводородных (CHCl₃, CCl₄) растворителях, ТГФ, а также в

Таблица 2. Некоторые характеристики ПИ общей формулы IV

Полиимид	$\eta_{\text{пп}}$ (МП), дL/g	$T_{\text{размягч}}^*$, °C	$T_{10\%}^{**}$, °C
IVa-1	–	210	520
IVa-2	0.37	213	550
IVa-3	0.67***	170	520
IVa-4	1.00****	190	520
IVa-5	0.95	188	500
IVa-6	0.65	205	470
IVб-1	0.42	195	470
IVб-4	0.59	165	500
IVб-3	0.50	165	490
IVв-1	0.22	200	500
IVв-4	0.34	197	480
IVв-3	0.26	182	510

* Определена термомеханическим методом.

** Определена методом ТГА на воздухе, скорость подъема температуры 4.5 град/мин.

*** $M = 4.7 \times 10^4$.

**** 7.7×10^4 (седиментация).

циклогексаноне и бутиrolактоне, т.е. в растворителях, совершенно не типичных для ПИ.

Переход к диаминам, полученным из бисфенола А, и особенно из бисфенола AF (диамин III^в), сопровождается дальнейшим улучшением растворимости ПИ. При использовании диамина III^в даже полипиромеллитимид растворим во всех опробованных растворителях, включая циклогексанон и бутиrolактон. ПИ на основе диамина III^в относятся, вероятно, к ПИ с наибольшей растворимостью в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения II^а

Смесь 6.6 г (0.06 моля) гидрохинона и 16.56 г (0.12 моля) K₂CO₃ в 100 мл МП нагревали до 150°C, добавляли 31.2 г (0.12 моля) 1-фенокси-3,5-динитробензола в 50 мл МП. Смесь перемешивали при 150°C в течение 7 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в 750 мл холодной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом и сушили. Продукт перекристаллизовывали из смеси толуол : гептан = 1 : 1. Выход 31.33 г (62%). T_{пл} = 149–150°C.

Найдено, %: C 67.00; H 3.76; N 5.00.

Для C₃₀H₂₀N₂O₈

вычислено, %: C 67.24; H 3.76; N 5.23.

Синтез соединения III^а

Смесь 18 г (0.03 моля) бис-(3-нитро-5-фенокси)дифенилового эфира гидрохинона, 8.4 г активированного угля, 0.34 г FeCl₃ · 6H₂O, 16 мл гидразингидрата в 300 мл метанола кипятили в течение 14 ч. Реакционную смесь отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход 10.82 г (68%). T_{пл} = 141–142°C.

Найдено, %: C 75.36; H 4.96; N 5.63.

Для C₃₀H₂₄N₂O₄

вычислено, %: C 75.70; H 5.08; N 5.90.

Общая методика синтеза соединений II^б и II^в

0.01 моля бисфенола А или бисфенола AF смешивали с 0.02 моля K₂CO₃ в 10 мл МП и прибавляли раствор 0.02 моля 1-фенокси-3,5-динитробензола в 15 мл МП. Смесь перемешивали при 150°C до исчерпания исходного 1-фенокси-3,5-динитробензола (TCX, гексан : CHCl₃ = 3 : 2), после чего

выливали реакционную массу в 125 мл холодной воды. Выпавший осадок отделяли, промывали раствором разбавленной HCl (10%), водой и метанолом, сушили в эксикаторе над P₂O₅. Полученное вещество растворяли в CCl₄ и пропускали через колонку с 10 г силикагеля. После упаривания растворителя остаток перекристаллизовывали из метанола.

Общая методика синтеза соединений II^б и II^в

К смеси 0.03 моля динитросоединений II^б и II^в в 500 мл метанола прибавляли 7.5 г активированного угля, 0.3 г FeCl₃ · 6H₂O и 14.56 мл (0.3 моля) гидразингидрата, нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре 6 (а) и 4 ч (б). Реакционную массу фильтровали горячей, растворитель упаривали, а остаток перекристаллизовывали из метанола.

Синтез ПИ осуществляли по аналогии с работами [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвелашивили 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.
2. Матвелашивили Г.С., Власов В.М., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.
3. Русанов А.Л., Шифрина З.Б., Колосова Т.Н., Казакова Г.В., Матвелашивили Г.С., Власов В.М., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1900.
4. Yoshikawa Y., Yamagushi K., Sugimoto K., Tomabe Y., Yamagushi A. Eur. pat. 192480 // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. 208599w.
5. Havens S.J., Hergenrother P.M. // High Perform. Polymers. 1993. V. 5. № 1. P. 15.
6. 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.
7. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2060.
8. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.V., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // React. Polymers. 1996. V. 30. P. 279.
9. Русанов А.Л., Комарова Д.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Соломатина А.И., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. Пат 2072350 С1 Россия // Б.И. 1997. № 3.

New Phenoxy-substituted Aromatic Diamines and Related Polyimides

**A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, M. P. Prigozhina*, T. S. Sheveleva*, A. A. Es'kov*,
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, 117913 Russia*

Abstract—New aromatic diamines containing phenoxide substituents—derivatives of 2,4,6-trinitrotoluene—were synthesized. The reaction of these diamines with aromatic tetracarboxylic dianhydrides yielded phenoxy-substituted polyimides. The effect of the structure of the synthesized polymers on their major characteristics was studied. It was found that all polyimides, especially polyimides based on dianhydrides containing hinge groups, show large differences between the glass transition and degradation temperatures, whereas high thermal stability of these polymers remains invariable. The majority of polymers are well soluble in organic solvents.