

УДК 541.64:542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ, СПОСОБНЫЕ К ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 1997 г. А. Л. Русанов*, А. П. Краснов*, Е. Г. Булычева*, Л. Б. Ёлшина*, Н. А. Светлова*,
Ю. Е. Дорошенко**

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

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

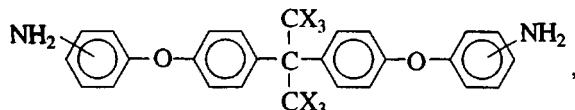
Поступила в редакцию 02.06.97 г.
Принята в печать 07.07.97 г.

Высокотемпературной поликлоконденсацией синтезирован ряд новых полинафтилимидов на основе диаминов и бис-нафтальевых ангидридов различного строения. Исследованы растворимость, тепло- и термостойкость полимеров, а также реологические свойства их расплавов. Показано, что присутствие гексафторизопропилиденовой группировки в диамине и "шарирных" группировок в диангидридном компоненте наилучшим образом влияют на растворимость полинафтилимидов и их способность к переработке литьем под давлением.

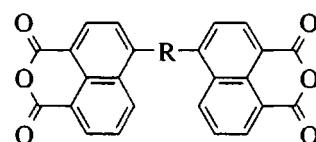
Ранее были синтезированы полинафтилимиды (ПНИ) взаимодействием диангидридов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой [1] или перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой [2] кислот с тетраядерными диаминами – 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропаном и 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]гексафтторпропаном.

Использование подобных диаминов позволило несколько улучшить перерабатываемость ПНИ в изделия за счет улучшения растворимости и некоторого увеличения интервалов между температурами размягчения и деструкции по сравнению с обычными ПНИ [3]. В то же время указанные ПНИ растворялись в весьма ограниченном наборе растворителей [1, 2], а не очень большое различие между температурами размягчения и деструкции препятствовали переработке ПНИ методом литья под давлением.

С целью дальнейшего улучшения перерабатываемости ПНИ были синтезированы полимеры этого типа с использованием тетраядерных диаминов строения



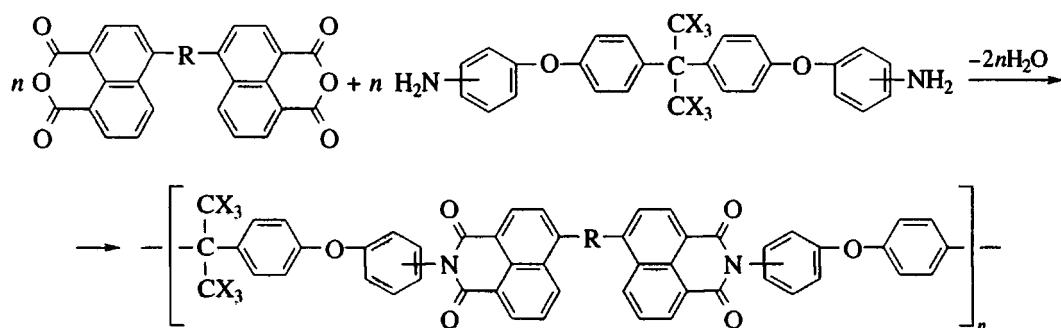
где $X = H$, *пара*-изомер (**Iв**), *мета*-изомер (**IIв**);
 $X = F$, *пара*-изомер (**Iф**), *мета*-изомер (**IIф**) и
бис-нафталевых ангидридов (**BNA**), содержащих
“шарнирные” группировки [4]



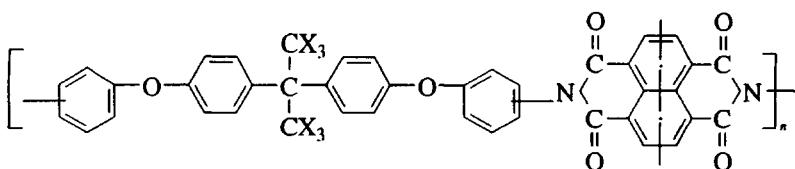
$$\text{Здесь } -R- = -C(=O)-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(=O)- \quad (\text{III}),$$

$$-O-C_6\text{H}_3-C(=O)-C_6\text{H}_3-O- \quad (\text{IV}).$$

Синтез ПНИ осуществляли с применением метода высокотемпературной поликонденсации в фенольных растворителях с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора.



Свойства ПНИ общей формулы



Полимер	Исходные мономеры	Растворимость в растворителях					$\eta_{\text{пр}}(\text{N-МП}), \text{дл/г}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	Температура литья, $^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{сп}}^* \times 10^{-5}, \text{Па с}$
		TXЭ + фенол	N-МП	ДМАА	ДМФА	хлороформ					
1	III + Iв	+	+	-	-	+	3.54**	270	420	-	-
2	III + Iф	+	+	-	-	+	2.08**	290	500	-	-
3	IV + Iв	+	+	-	-	+	0.57**	280	470	-	-
4	III + IIв	+	+	-	-	+	1.27	260	470	-	-
5	III + IIф	+	+	+	+	+	0.52***	260	470	320	8.0
6	IV + IIв	+	+	-	-	+	0.30	250	480	320	2.0
7	IV + IIф	+	+	+	+	+	0.28	250	500	300	2.8
8	V + IIф	+	+	+	+	+	0.41	270	440	390	18

* При температуре литья.

** В смеси TXЭ : фенол = 3 : 1.

*** Синтез с добавкой нафталевого диангидрида (пояснения в тексте).

Реакции синтеза ПНИ с использованием всех тетраядерных диаминов и БНА протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, отдельные характеристики которых приведены в таблице.

Как видно из представленных данных, полимеры на основе диаминов с аминогруппами в *пара*-положении (диамины Iв и Iф) проявляют сходные свойства. Такие полимеры растворимы не только в фенольных растворителях, но и в N-метилпирролидоне, а также в хлороформе.

Замена изопропилиденовой группировки на гексафторизопропилиденовую практически не влияет на характер растворимости ПНИ на основе диаминов Iв и Iф, но значительно расширяет круг растворителей для полимеров, содержащих *мета*-изомерные фрагменты.

Некоторые из полученных полимеров имеют значительную молекулярную массу, достаточную, чтобы получать из их растворов прозрачные, гибкие и прочные пленки.

Влияние изомерного строения звена полимеров на их теплофизические свойства отчетливо проявляется при сравнении изомерных структур. При идентичном химическом составе соответствующих пар полимеров (1 и 4, 2 и 5, 3 и 6 в таблице)

более низкими температурами стеклования характеризуются ПНИ, содержащие *мета*-изомерные фрагменты цепи (полимеры 4–6).

Влияние особенностей химической структуры полимеров на реологические свойства расплавов ПНИ изучали с помощью прибора "Реограф".

Согласно опубликованным данным [5], некоторые ароматические полимеры с $\eta_{\text{пр}} = 0.4\text{--}0.6 \text{ дл/г}$ сочетают хорошие механические свойства с технологичностью при формировании из расплавов. Чтобы получить ПНИ 4 с вязкостью раствора в этом диапазоне, в обычную методику синтеза, согласно которой образовывался полимер с $\eta_{\text{пр}} = 1.27 \text{ дл/г}$, внесли следующие изменения: спустя 8 ч от начала синтеза в реакционную смесь дополнительно вводили 10 мол. % нафталевого ангидрида. Полученный таким способом полимер имел $\eta_{\text{пр}} = 0.52 \text{ дл/г}$.

Изменение химического состава полимера путем замены изопропилиденовой группировки на гексафторизопропилиденовую оказалось влияние на термостойкость всех синтезированных ПНИ. На примере образцов полимеров 4 и 5 (таблица) можно отметить следующее.

Термостойкость полимера 5 повышается с 470 до 490°C , видимо, благодаря более высокой

термоокислительной стабильности фторированной группировки, а его температура размягчения понижается с 260 до 250°C. Таким образом, интервал между температурой размягчения и температурой деструкции расширяется по сравнению с полимером 4 на 30°C.

Эффективная вязкость расплава уменьшается в 4 раза (причем приведенные вязкости растворов образцов полимеров 4 и 5 практически одинаковы и составляют 0.52 и 0.50 дL/g соответственно).

Приемлемой температурой литья для обоих полимеров оказалась 320°C, однако в случае полимера 5 качество экструдата выше. Он представляет собой слaboокрашенный, прозрачный образец, в то время как экструдат полимера 4 – коричневый и непрозрачный.

Аналогичная тенденция, хотя и выраженная в меньшей мере, наблюдалась и на примере полимеров 6 и 7 (таблица). В этом случае достигалось понижение вязкости расплава в 2 раза. Полимер 7 имел невысокую вязкость раствора ($\eta_{sp} = 0.28$ дL/g), вязкость расплава при 300°C составляла 1.4×10^5 Па с. При повторном и последующих определениях вязкости расплава из образцов экструдата 7 были получены более высокие значения, экструдат сохранял прозрачность и гладкую поверхность, но образцы теряли растворимость в ряде органических растворителей (N-метилпирролидон, DMAA, DMFA, хлороформ) и сохраняли ее в H₂SO₄.

Ранее нами на основе фторсодержащего диамина IIф и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (V) был получен и охарактеризован полинафтилимид 8 [1]. При сравнении образца 8 с полимерами 5 и 7 (таблица) можно проследить влияние “шарнирной” группировки в составе диангидридного компонента на температуру литья и вязкость расплава. Ценным качеством ПНИ 8 является высокая температура стеклования (270°C). Из таблицы видно, что полимер 8 обладает текучестью при температуре выше 370°C. Следует, однако, отметить, что даже при 390°C вязкость его расплава довольно значительна ($\eta_{sp} = 1.8 \times 10^6$ Па с), но образуется прозрачный, темно-коричневый экструдат.

Таким образом, введение гексафтормопропиленовой группировки в состав диаминного компонента приводит к образованию ПНИ, являющихся перспективными с точки зрения переработки их в изделия литьем под давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения

- Диангидрид III: $T_{пл} = 434\text{--}436°C$ (434–437°C [6]).
- Диангидрид IV: $T_{пл} = 287\text{--}289°C$ (287–289°C [7]).
- Диамин Iv: $T_{пл} = 123\text{--}124.5°C$ (123–124°C [8]).

Диамин Iф: $T_{пл} = 150\text{--}152°C$ (150–152°C [9]).

Диамин IIв: $T_{пл} = 107\text{--}108°C$ (106–108°C [10]).

Диамин IIф: $T_{пл} = 137\text{--}139°C$ (137–139°C [11]).

Получение полимеров

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капилляром для ввода аргона, помещали по 0.01 моля диамина, диангидрида и бензойной кислоты, а также 30 мл предварительно расплавленного фенола. Температуру поднимали ступенчато от 70 до 120°C. Продолжительность процесса составляла 20 ч. Продукт осаждали в ацетон, экстрагировали в аппарате Сокслета, высушивали в вакууме.

Исследование полимеров

Термическую устойчивость и температуры стеклования оценивали по методике, описанной ранее [1]. Реологические свойства расплавов полимеров исследовали на капиллярном вискозиметре постоянного расхода при скорости сдвига 0.05–0.5 с⁻¹ в диапазоне 280–390°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булычева Е.Г., Ёлишина Л.Б., Аскадский А.А., Рusanov A.L., Дорошенко Ю.Е., Беспалова Т.А., Власов В.М., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т.38. № 9. С. 1598.
2. Булычева Е.Г., Ёлишина Л.Б., Рusanov A.L., Пономарев И.И., Синичкин М.К., Дорошенко Ю.Е., Власов В.М., Рогожникова О.Ю., Никольский О.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 744.
3. Коршак В.В., Рusanov A.L., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
4. Рusanov A.L. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 815.
5. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Самородов А.В., Краснов А.П., Бычко К.А., Казанцева В.В., Лиозов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713.
6. Korshak V.V., Bulycheva E.G., Shifrina Z.B., Berlin A.M., Shalikiani M.O., Butskrikidze B.A., Rusanov A.L., Mironov G.S., Moskvichev Yu.A., Timoshenko G.N., Titov V.I., Jedlinski Z., Palivoda A. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. № 8. S. 460.
7. Bulycheva E., Rusanov A., Skuratova N., Elshina L., Vlasov V., Rogozhnikova O. // Polyimides: Trends in Materials and Applications / Ed by Feger C., Khojasten M.M., Molis S.E. New York, 1996.
8. Выгодский Я.С., Кузнецов В.Л., Пряхина Т.А., Стрелкова Т.В., Чурочкина Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1621.
9. Aldrich N.K. Lau, Lanchi P.Vo. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 26. P. 7294.

10. *Yoshikava Y., Yamaguchi K., Sugimoto K., Tanabe Y., Yamaguchi A.* Eur. pat. 192480 // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. 208599 w.
11. *Матвягашвили Г.С., Власов В.М., Русанов А.Л., Ка-закова Г.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.

Soluble Polynaphthylimides Processable by Injection Molding

A. L. Rusanov*, A. P. Krasnov*, E. G. Bulycheva*, L. B. Elshina*, N. A. Svetlova*, and Yu. E. Doroshenko**

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

** *Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

Abstract—A series of new polynaphthylimides was synthesized on the basis of diamines and bis(naphthalic anhydride)s of various structures by high-temperature polycyclocondensation. The solubility, heat resistance, and thermal stability of the resulting polymers, as well as the rheological properties of their melts, were studied. It was shown that the presence of hexafluoroisopropylidene groups in a diamine component and hinged groups in a dianhydride component markedly improves the solubility of polynaphthylimides and their processibility by injection molding.