

УДК 541.64.542.954

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПЕРИЛЕН-3,4,9,10-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 1997 г. Е. Г. Булычева*, Л. Б. Елшина*, А. Л. Русанов*, И. И. Пономарев*,
М. К. Синичкин*, Ю. Е. Дорошенко**, В. М. Власов***,
О. Ю. Рогожникова***, О. Г. Никольский****

* 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

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

**** Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

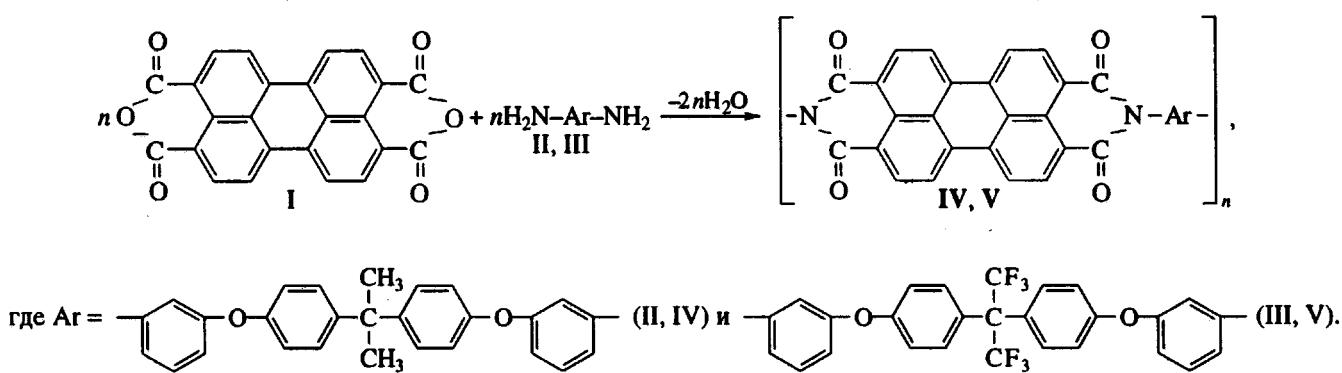
Поступила в редакцию 18.07.96 г.
Принята в печать 16.10.96 г.

Синтезирован ряд полиимидов на основе диангидрида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и диаминов, определяющих растворимость целевых полимеров в органических растворителях.

Диангидрид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (I) является одним из наиболее доступных тетрафункциональных мономеров, производимых в промышленном масштабе [1]. Кроме того, спектрально-люминесцентные свойства красителей на основе диангидрида I позволяют надеяться на возможность получения на его основе полигетероариленов (ПГА), обладающих интересными оптическими и электрофизическими свойствами [2, 3]. Между тем, диангидрид I не получил сколько-нибудь заметного применения в синтезе ПГА (исключение составляют работы [4, 5]), что связано в первую очередь с проблематичностью получения на основе этого мономера ПГА с до-

статочно высокими ММ и способностью к переработке в изделия.

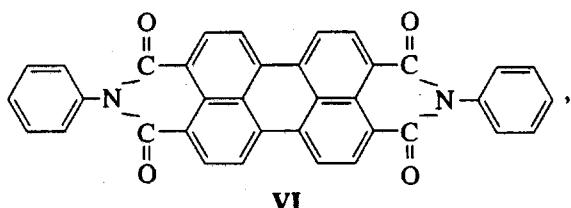
В настоящей работе исследовалась возможность использования диангидрида I в качестве исходного реагента для получения перерабываемых полипериленимидов (ППИ). С этой целью для поликонденсации с диангидридом I применяли 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропан (II) и 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]гексафторпропан (III), успешно использованные нами ранее для синтеза растворимых полиимидов на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты [6].



ППИ получали в среде *n*-хлорфенола при 200–215°C в течение 20 ч. Реакционные системы пред-

ставляли собой вязкие гомогенные системы, окрашенные в насыщенный темно-красный цвет.

Для подтверждения химического строения синтезированных ППИ в аналогичных условиях был получен продукт взаимодействия диангидрида I с анилином



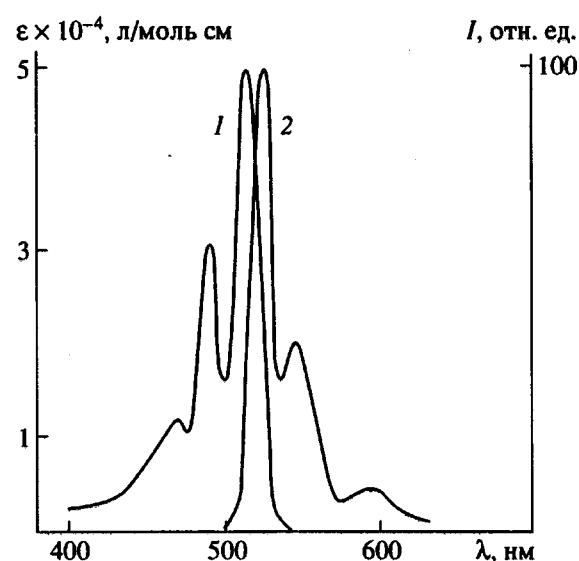
образующийся с количественным выходом. Подробное исследование соединения VI и полимеров IV и V с помощью ИК- и УФ-спектроскопии показало практическую идентичность их спектров в характеристических областях поглощения. В ИК-спектрах как модельного соединения, так и полимеров наблюдаются максимумы поглощения в областях 1680 и 1720 cm^{-1} , соответствующие карбонильным группам шестичленного имидного цикла и полностью отсутствуют полосы поглощения амино- и ангидридных групп, а также промежуточных амидокислотных фрагментов. На рисунке приведены спектры УФ и флуоресценции модельного соединения VI, из которых следует, что это соединение интенсивно поглощает и флуоресцирует в видимой области $>500 \text{ nm}$.

Введение специфических фрагментов (изопропиленовых, гексафтоторизопропиленовых, простых эфирных групп и *m*-фениленовых циклов) в основные цепи ППИ предопределило растворимость синтезированных полимеров в органических растворителях: свежеосажденные полимеры растворялись в *n*-хлорфеноле и смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1).

Пленки, отлитые из реакционных растворов, обладали характерным металлическим (бронзовым) блеском и хорошей адгезией к стеклу. При их термообработке в течение 2 ч в вакууме при 300°C полимеры теряли растворимость в фенольных растворителях, но сохраняли ее в концентрированной серной кислоте.

Некоторые характеристики синтезированных ППИ приведены в табл. 1.

В ходе дальнейшей работы по получению ППИ с улучшенной перерабатываемостью выяснилось, что растворимость в органических растворите-



Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) при 20°C раствора перилендиимида в N-метилпирролидоне.

лях, в частности в *n*-хлорфеноле, может быть присуща также и жесткоцепным ППИ. Так, ППИ на основе 5-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола (VII), полученный в условиях, аналогичных упомянутым выше, растворялся не только в H₂SO₄, но и в *n*-хлорфеноле. Спектры УФ и флуоресценции этого ППИ практически полностью идентичны спектрам модельного соединения.

Этот ППИ, обладая высокими вязкостными показателями, образует весьма прочные и высокомодульные пленки с $\sigma_{\text{разр}} = 315 \text{ МПа}$, $\varepsilon = 8\%$ и $E = 7500 \text{ МПа}$. Столь высокие значения разрывной прочности и модуля упругости полимера VII могут быть приписаны повышенной жесткости его цепей. Расчетное значение сегмента Куна для полимера VII составляет 350 Å, а температура стеклования, согласно данным динамического механического анализа, лежит выше 480°C (табл. 1).

Несомненный интерес представляло собой исследование огнестойкости полученных полиимидов, поскольку конденсированный ароматический периленовый цикл может вносить значительный вклад в образование кокса [7]. Однако при определении кислородного индекса (КИ) гибкоцепных полимеров IV и V выяснилось, что он не

Таблица 1. Некоторые свойства ППИ

ППИ	$\eta_{\text{пп}}$ (H ₂ SO ₄), дL/g	T _c , °C	Температура 5%-ной потери массы, °C	КИ*, %
IV	0.68**	350	400	40/35
V	0.23	300	450	46/-
VII	3.50	>480	500	-/55

* Определяли на образцах в виде брусков (числитель) и пленок (знаменатель).

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

превышает 40 и 46% соответственно. В первом случае относительно невысокий КИ можно объяснить наличием в основной цепи изопропилиденовой группировки, в то время как гексафтоторизопропилиденовая группировка в полимере V значительно повышает огнестойкость полимера. Значительно более высокое значение КИ (55%) полимера VI может быть объяснено присутствием в жесткоцепном полимере термо-, тепло- и огнестойкого бензимидазольного фрагмента. Сравнение полимера VII с аналогичным показателем соответствующего полинафтоиленимидобензимидазола, являющегося основой высокопрочной пленки ИПЛОН [8] (КИ 44%), позволяет сделать следующее заключение: введение в основную цепь ПГА перилено-вого фрагмента может значительно повысить огнестойкость полимеров и по этому показателю ставит полимер VII в один ряд с полинафтоилен-бензимидазолами [8].

Для сравнительной оценки термической и термоокислительной устойчивости периленимидов была изучена термодеструкция соединения VI в интервале 300–500°C. Как видно из табл. 2, соединение чрезвычайно термически устойчиво в вакууме, и при 500°C суммарное выделение окислов углерода не превышает 0.06 моль/осново-моль. При этой температуре водород и метан не обнаружены. Согласно данным работы [9], N,N'-дифенилнафтилиминид при 500°C в вакууме выделяет 1.01 моль/осново-моль окислов углерода и 0.02 моль/осново-моль водорода. В условиях термоокислительной деструкции соединение VI начинает активно поглощать кислород и выделять окислы углерода уже при 400°C. При 500°C он связывает 1.05 моль/осново-моль кислорода и одновременно выделяет 2.37 моль/осново-моль окислов углерода, что практически равно показателям, полученным для N,N'-дифенилнафтилимида (0.99 и 2.06 моль/осново-моль соответственно [9]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения

5-Амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазол (продукт ВНИПИМ, г. Тула) использовали без дополнительной очистки, $T_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Газообразные продукты (моль/осново-моль) деструкции модельного соединения VI

$T, ^\circ\text{C}$	CO_2	CO	CO_2	CO	O_2 , выделившийся в виде оксидов в присутствии 2.5 моль O_2	Поглощение O_2
	в вакууме	в присутствии 2.5 моль O_2				
300	—	—	0.04	0.02	0.05	<0.01
350	—	—	0.14	0.03	0.16	0.04
400	Следы	Следы	0.84	0.09	0.89	0.25
450	0.01	0.01	1.24	0.28	1.39	0.98
500	0.03	0.03	1.35	1.02	1.86	1.05

n-Хлорфенол, $T_{\text{кип}} = 217^\circ\text{C}$ (по лит. данным [10] $T_{\text{кип}} = 220^\circ\text{C}$).

Фенол (ч. д. а.) производства Новомосковского научно-производственного объединения "Оргсинтез" (по лит. данным [10] $T_{\text{кип}} = 182^\circ\text{C}$).

N-метил-2-пирролидон очищали перегонкой в вакууме, $T_{\text{кип}} = 202^\circ\text{C}$ (по лит. данным [10] $T_{\text{кип}} = 202\text{--}204^\circ\text{C}$).

Диангидрид I (продукт Рубежанского производственного объединения "Краситель") очищали согласно методике [11]. Вычислено, %: C 73.47, H 2.05. Найдено, %: C 73.75, H 2.12.

2,2-Бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропан получали по методике [12], $T_{\text{пл}} = 107\text{--}109^\circ\text{C}$ (по лит. данным [13] $T_{\text{пл}} = 106\text{--}108^\circ\text{C}$).

2,2-Бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]гексафтоторопан синтезировали по методике [14], $T_{\text{пл}} = 137\text{--}139^\circ\text{C}$ (по лит. данным [14] $T_{\text{пл}} = 137\text{--}139^\circ\text{C}$).

Получение полимеров

В трехгорлую колбу, снаженную мешалкой и капилляром для ввода аргона, загружали по 0.05 моля соответствующего диамина, диангидрида I и бензойной кислоты, а также 10 мл предварительно расплавленного *n*-хлорфенола.

Температуру реакционной массы поднимали ступенчато от 80 до 215°C. Продукт осаждали ацетоном, экстрагировали в аппарате Сокслета, высушивали в вакууме.

Исследования полимеров

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 554), а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре МРЕ-44 "Perkin-Elmer". Концентрация исследуемых веществ в рабочем растворе составила $10^{-4}\text{--}10^{-6}$ моль/л.

Температуру стеклования синтезированных ППИ оценивали термомеханическим методом на исходных порошкообразных образцах при скорости нагревания 12 град/мин.

Термическую устойчивость полученных полимеров определяли с помощью динамического ТГА,

который проводили на дериватографе фирмы МОМ. Скорость нагревания 5 град/мин.

Авторы благодарят Т.Н. Колосову за оценку КИ полимеров, Р.Н. Нурмухаметова за снятие спектров УФ и флуоресценции и И.А. Ронову за расчет сегментов Куна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стилл Д.К. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
2. Красовицкий Б.М., Мальцева Н.И. Органические люминофоры на основе нафталевой кислоты. Ротапринт ВНИИ монокристаллов. Харьков, 1973. С. 30.
3. Reinhardt B.A. // Trends in Polym. Sci. 1993. V. 1. № 1. P. 4.
4. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М., Белова Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 5. С. 945.
5. Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 8. С. 574.
6. Булычева Е.Г., Елишина Л.Б., Аскадский А.А., Русланов А.Л., Дорошенко Ю.Е., Беспалова Т.А., Власов В.М., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1598.
7. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
8. Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 74. P. 189.
9. Микадзе Л.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1978.
10. Aldridch: Catalog Handbook of Fine Chemicals. 1989–1990.
11. Порай-Кошиц А.Е., Павлюченко И.С. // Журн. общ. химии. 1947. Т. 17. № 10. С. 1739.
12. 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.
13. Yoshikawa Y., Yamaguchi K., Sugimoto K., Tanabe Y., Yamaguchi A. // Eur. Pat. 192480 // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. 208599w.
14. Матвелашивили 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.

Polyimides Based on 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride

E. G. Bulycheva*, L. B. Elshina*, A. L. Rusanov*, I. I. Ponomarev*, M. K. Sinichkin*,
Yu. E. Doroshenko**, V. M. Vlasov***, O. Yu. Rogozhnikova***, and O. G. Nikol'skii****

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

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

*** Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia

**** Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—A series of polyimides was prepared on the basis of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride and diamines, which are responsible for the solubility of the target polymers in organic solvents.