

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 1997 г. M. Abadie*, I. Izri-Zinina*, Т. С. Шевелева**, Л. Г. Комарова**, А. Л. Русанов**, Я. С. Выгодский**, С. А. Шевелев***, М. Д. Дутов***, И. А. Вацадзе***

*Universite Montpellier Place Eugene Bataillon 34095, Montpellier, France

**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 17.10.96 г.

Принята в печать 10.12.96 г.

Новые полиимиды, содержащие гидроксильные группы, были получены на основе 3,5-диамино-4'-гидроксидифенилоксида и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. Полученные полиимиды сочетают высокие термические характеристики с растворимостью в органических растворителях. Обработкой полиимидов хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот синтезированы потенциально "сшиваемые" и фоточувствительные полиимиды, содержащие ненасыщенные сложноэфирные боковые группы.

ВВЕДЕНИЕ

Полиимиды со свободными гидроксильными группами привлекли в последние годы значительное внимание исследователей [1–7] в связи с тем, что наличие гидроксильных групп в ПИ ведет к повышению температур стеклования, обусловленному водородными связями [4]; приданию ПИ растворимости в амидных растворителях [4]; увеличению влагопоглощения, что представляет интерес в плане получения мембран на базе этих полимеров [4].

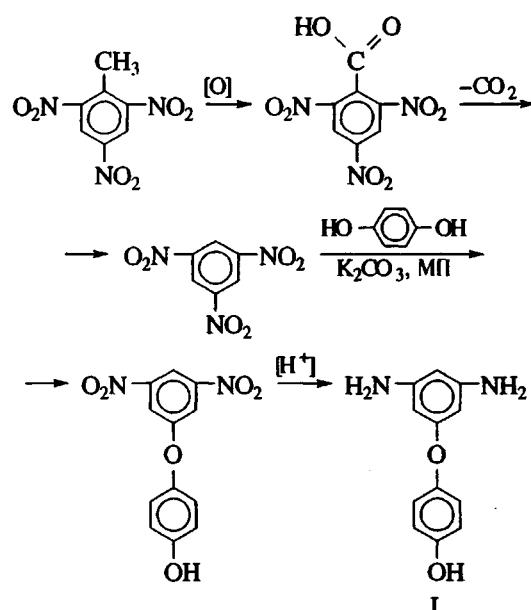
Кроме того, фенольные гидроксильные группы можно использовать в качестве реакционных центров для введения других боковых группировок: ненасыщенных заместителей, способных к образованию "сшитых" структур [5]; хромофоров для сообщения ПИ нелинейных оптических свойств [8]; термически нестабильных боковых групп, термодеструкция которых может привести к формированию "нанопен", характеризующихся низкой диэлектрической постоянной [9].

Во всех описанных в литературе реакциях синтеза гидроксилсодержащих ПИ в основу положено взаимодействие диаминов, содержащих гидроксильные группы, с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот (ДАТК). В качестве диаминов наиболее часто используют дорогой и труднодоступный 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан [1, 2, 5] или моноядерные диамины типа 2,4-диаминофенола [3] и 4,6-диаминорезорцина [4]. Эти моноядерные диамины легко окисляются, что определяет необходимость использования их в виде trimethylsilyльных производных [3] или гидрохлоридов [4].

В рамках настоящего исследования мы предприняли попытку использования для синтеза гидроксилсодержащих ПИ нового диамина-3,5-диамино-4'-гидрокси(дифенилового эфира) (I) доступного, устойчивого к окислению соединения, являющегося производным 2,4,6-тринитротолуола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

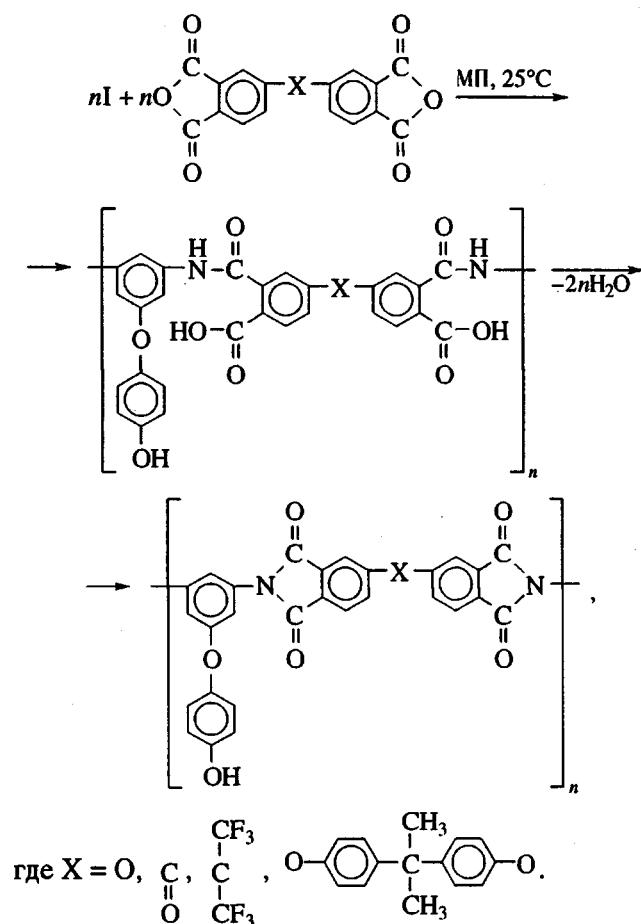
Соединение I синтезировали в соответствии со схемой [10]



Превращение тринитротолуола в 1,3,5-тринитробензол является известным процессом [11, 12];

продукты взаимодействия тринитробензола с гидроиноном и последующего восстановления полученного таким образом 3,5-динитро-4'-гидрокси(дифенилового эфира) синтезированы нами впервые [10]. Структура этих соединений была подтверждена данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Синтез ПИ на основе соединения I и ДАТК проводили в соответствии со схемой



Первую стадию синтеза ПИ – получение поли(*o*-карбокси)-амидов (ПКА) – осуществляли путем мягкого (25°C) взаимодействия соединения I с ДАТК в среде МП. Вторую стадию – полициклизацию ПКА – проводили во избежание ацилирования гидроксильных групп ПИ без применения катализаторов имидизации, в частности комплекса пиридин–уксусный ангидрид. В реакционные растворы ПКА вводили толуол (для азеотропной отгонки воды) после чего температуру реакционных растворов поднимали до $180 \pm 10^{\circ}\text{C}$ и выдерживали 6 ± 1 ч. Отметим, что подобный метод синтеза ПИ получил в последние годы значительное распространение [13, 14]. Реакции полициклогидратации ПКА для всех ДАТК протекали гомогенно и приводили к образованию ПИ с умеренными вязкостными характеристиками (таблица) и высокими степенями циклизации.

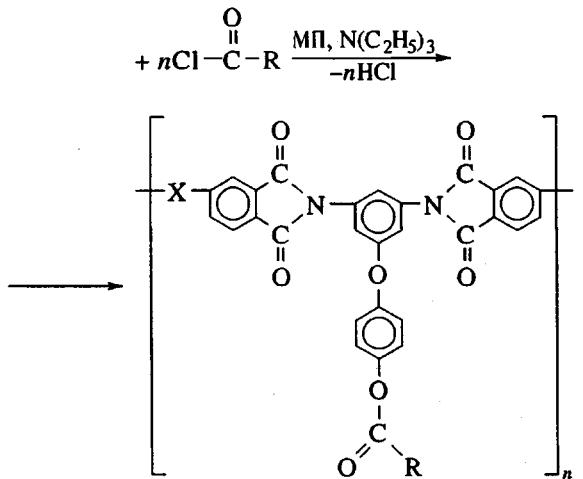
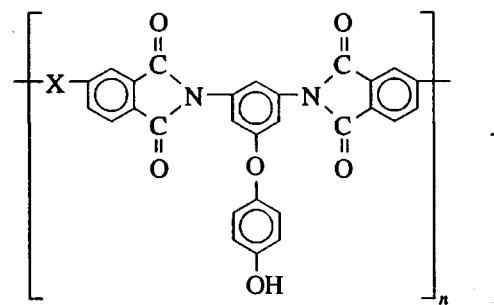
В ИК-спектрах всех ПИ содержались максимумы поглощения в областях $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ (ν_{O-H} гидроксильной группы), 1778 и 1725 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ имидного карбонила), 1357 cm^{-1} (ν_{C-N} имидного цикла).

В спектрах ЯМР ^1H наблюдаются хим. сдвиги в областях 7.89 и $7.92\text{--}8.00$ м. д. (триплет), относящиеся к протонам бензольных циклов, а также сигналы 9.44 м. д. (при $X = O$) и 9.49 м. д. (при $X = CO$), соответствующие протонам гидроксильных групп. В спектрах ЯМР ^{13}C сдвиги в областях 160.5 , 164.6 и 167.6 м. д. отвечают карбонильным группам.

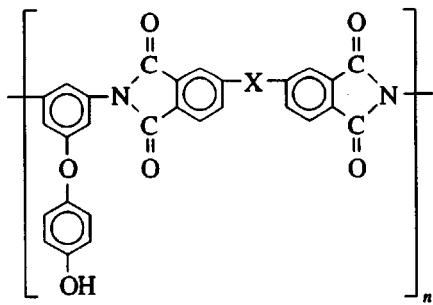
Все синтезированные ПИ являются аморфными полимерами с температурами стеклования в интервале $223\text{--}282^{\circ}\text{C}$, что типично для гибкоцепных полиимидов [15], а температуры деструкции составляют $378\text{--}439^{\circ}\text{C}$.

ПИ характеризуются хорошей растворимостью (таблица), причем наилучшая растворимость присуща полимеру на основе диангидрида 2,2-бис-(3,3-дикарбоксифенил)гексафтпропана.

Наличие в ПИ свободных групп OH , а также хорошая растворимость предопределили возможность осуществления их полимераналогичных превращений. В качестве таких превращений были выбраны реакции ацилирования гидроксильных групп ПИ хлорангидридами ненасыщенных монокарбоновых кислот – акриловой и метакриловой:



Некоторые характеристики ПИ общей формулы

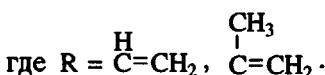


Х	$\eta_{\text{прив}} (\text{МП}, 25^\circ\text{C})$, дл/г	T_c^* , °C	$T_{\text{дестр}}^{**}$, °C	Растворимость в ***					
				МП	DMAA	DMFA	DMSO	TГФ	CHCl ₃
O	0.32	251	425	p	наб	наб	p	ч. р.	наб
C=O	0.58	277	439	p	наб	наб	наб	ч. р.	наб
CF ₃ C CF ₃	0.28	282	427	p	p	p	p	p	наб
	0.46	223	378	p	p	p	p	наб	наб

* Определены термомеханическим методом с использованием Du Pont 943 Thermomechanical Analyzer.

** Найдены методом ТГА (N₂; ΔT = 10 град/мин) с использованием Simultaneous Thermal Analyzer STA 409.

*** p – растворим, ч. р. – частично растворим, наб – набухает.



Реакции ацилирования проводили при комнатной температуре в среде МП, используя ПИ, находящиеся в реакционных растворах после проведения имидизации, или ПИ, высаженные из реакционных растворов, очищенные и вновь растворенные в МП.

В ИК-спектрах синтезированных ацилированных ПИ интенсивность максимумов поглощения связей O–H гидроксильных групп (3000–3400 см⁻¹) уменьшалась; в то же время в спектрах появлялись максимумы поглощения в области 1650 см⁻¹, относящиеся к ν_{C=C} остатков непредельных карбоновых кислот. Реакции ацилирования сопровождались появлением в ЯМР ¹H-спектрах ПИ новых хим. сдвигов в областях 5.8 и 6.1 м. д., относящихся к протонам группы –C=CH₂ и в области 1.5 м. д., соответствующих протонам метильных групп.

Степень этерификации гидроксильных групп оценивали по соотношению интенсивности сигналов ароматических (7.0 и 8.5 м. д.) и акрильных (5.8 и 6.1 м. д.) протонов в спектрах ЯМР ¹H. В разных ПИ степень этерификации колебалась

от 50 до 70%. Все ацилированные ПИ сохраняли растворимость в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,5-Диамино-4'-гидроксидифенилоксид

К раствору 55.5 г (0.2 моля) 3,5-динитро-4'-гидроксидифенилового эфира, полученного по методике [16] в 1400 мл метанола при 30–40°C при перемешивании добавляли 80 г (1.6 моля) гидразин-гидрата. К полученному раствору приливали небольшими порциями суспензию скелетного никеля (приготовленную из 18.76 г никель-алюминиевого сплава 50 : 50) в метаноле (~50–100 мл). Каждую следующую порцию приливали после того, как газовыделение замедляется; температуру поддерживали в интервале 30–40°C. После добавления всего катализатора баню убирали и дожидались начала падения температуры реакционной смеси. После этого начинали плавно нагревать реакционную смесь до кипения и кипятили с обратным холодильником 1 ч. Затем ее фильтровали горячей, добавляли к фильтрату 1 мл гидразин-гидрата и упаривали при переме-

шивании до объема 300–350 мл, при этом амин частично выпадал. Полученную суспензию оставляли охлаждаться до комнатной температуры, затем для достижения полной кристаллизации выдерживали несколько часов при –10 ... –20°C. Выпавший продукт отфильтровывали и промывали на фильтре 100 мл метанола; если промывной метанол интенсивно окрашен, промывку повторяли. Сушили в вакууме над P₂O₅. Выход 21.4 г (49%).

Диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот

Диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (ВНИПИМ, г. Тула) очищали сублимацией при 220°C/500–600 Па; T_{пл} = 227°C (по лит. данным [17] T_{пл} = 226–227°C). Диангидрид дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты ("Oxy Chem", USA) очищали сублимацией при 220°C/500–600 Па; T_{пл} = 228.5°C (по лит. данным [17] T_{пл} = 229°C). Диангидрид 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропана (диангидрид F6, Hoechst-Celene) использовали без дополнительной очистки. T_{пл} = 246°C (по лит. данным [18] T_{пл} = 246°C). Диангидрид 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (НИОПИК, г. Москва) также использовали без дополнительной очистки. T_{пл} = 189°C (по лит. данным [19] T_{пл} = 189–190°C).

Гидроксилсодержащие полииимида

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, аргоновым вводом и обратным холодильником помещали 2.16 г (0.01 моля) 3,5-диамино-4'-гидроксицифенилоксида и эквимольное количество диангидрида ароматической тетракарбоновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. После этого добавляли 5 мл толуола и реакционный раствор начинали нагревать. При 155–160°C начиналась отгонка азеотропа толуол–вода. Температуру реакционной смеси повышали до 190°C. Общее время реакции 4–5 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли МП и полимер высаживали в воду. Продукт отфильтровывали, промывали водой и ацетоном в аппарате Сокслета и высушивали в вакууме при 70°C/2.6 кПа.

Ацилирование гидроксилсодержащих полииimidов хлорангидридами ненасыщенных карбоновых кислот

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой

при комнатной температуре растворяли 11 г (0.0157 моля) гидроксилсодержащего полимера в 25.7 мл МП. Прикалывали эквимольное количество триэтиламина и перемешивали в течение 10 мин. При охлаждении льдом прикалывали эквимольное количество соответствующего хлорангидрида ненасыщенной карбоновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, полимер высаживали в воду, отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khanna D.N., Mueller W.H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 14. P. 954.
- Omota T., Koseki K., Yamaoka T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 22. P. 4788.
- Oishi Y., Shirazaki M., Kakimoto M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 2. P. 293.
- Moy T.M., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 5. P. 1903.
- Ho B.-C., Lin Y.-S., Lee Y.-D. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. № 6. P. 1513.
- Ueda M., Nakayama T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 146.
- Yu H.-S., Yamashita T., Horie K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 1144.
- Hedrick J.L., McGrath J.E. // Macromolecules (in press).
- McGrath J.E., Lackritz H. // Macromolecules (in press).
- Шевелев С.А., Дутов М.Д., Русанов А.Л., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Андреевский А.М. Пат. 2062269. Россия. 1994.
- Baeckmann B.O., Bengton E., Billingsson N., Persson K.J. Ger. Offen 3035030. 16.04.81 // Chem. Abstrs. 1981. V. 95. 2451n.
- Gomer W.E., Alberney C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. № 3. P. 213.
- Moy T.M., Konas M., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 12. P. 2377.
- Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Matvelashvili G.S., Kazakova G.V. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 370.
- Русанов А.Л., Шифрина З.Б. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 648.
- Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Rusanov A.L., Andrievskii A.M. // Mendeleev Commun. 1995. № 4. P. 157.
- Rabilloud G., Sillion B., de Gaudemaris G. // Makromol. Chem. 1967. B. 108. S. 18.
- Roger F. Pat. 3.356.648. USA. 1967.
- Коршак В.В., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Забельников Н.С., Матвелашивили Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1795.

New Polyimides Containing Hydroxyl Groups

M. Abadie*, I. Izri-Zinina*, T. S. Sheveleva**, L. G. Komarova**, A. L. Rusanov**, Ya. S. Vygodskii**, S. A. Shevelev***, M. D. Dutov***, and I. A. Vatsadze***

* Universite Montpellier Place Eugene Bataillon 34095, Montpellier, France

** 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 polyimides containing hydroxyl groups were prepared from 3,5-diamino-4'-hydroxydiphenyl oxide and dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids. The resulting polyimides combine high thermal properties with solubility in organic solvents. When these polymers were treated with acrylic and methacrylic acid chlorides, potentially "cross-linkable" and photosensitive polyimides containing unsaturated ester side groups were produced.