

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ – ПРОИЗВОДНЫХ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА<sup>1</sup>

© 1999 г. А. Л. Русанов\*, Л. Г. Комарова\*, М. П. Пригожина\*,  
А. А. Аскадский\*, В. В. Казанцева\*, С. А. Шевелев\*\*, М. Д. Дутов\*\*,  
М. А. Королев\*\*, О. Ю. Сапожников\*\*

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

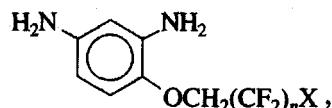
\*\*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 22.12.98 г.  
Принята в печать 02.03.99 г.

Взаимодействием 1,3,5-тринитробензола – производного 2,4,6-тринитротолуола – с фторированными спиртами с последующим восстановлением образующихся динитросоединений получены новые ароматические диамины, содержащие фторированные алcoxильные боковые группы. Реакция этих диаминов с диангидридами различных ароматических тетракарбоновых кислот приводит к образованию растворимых полииimidов, сочетающих пленкообразующие свойства с высокими термическими характеристиками.

### ВВЕДЕНИЕ

Введение фтора в ПИ придает им такие свойства, как низкое влагопоглощение, улучшенные электроизоляционные характеристики, высокую термостойкость и огнестойкость, оптическую прозрачность и растворимость в органических растворителях [1–6]. Одним из наиболее распространенных путей введения фтора в ПИ является использование в качестве мономеров для их получения диаминов, содержащих фторированные заместители [7]. В частности, в работе [8] были описаны ПИ на основе несимметричных диаминов общей формулы



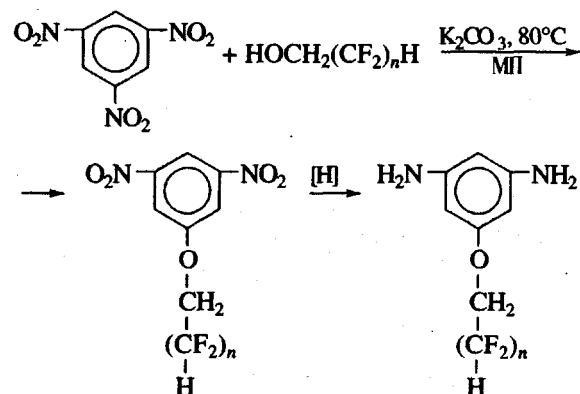
где X = F, n = 3, 6, 7; X = H, n = 10.

Вязкостные характеристики целевых ПИ были сравнительно невысоки, причем они уменьшались с увеличением длины боковых групп. Авторы [7, 8] объясняли этот факт уменьшением реакционной способности аминогрупп вследствие электронного влияния электроноакцепторных фторосодержащих заместителей, а также стерическими препятствиями, обусловленными экранированием аминогрупп, соседствующих с перфтораллоксильными группами.

В продолжение наших исследований в области ПИ на основе производных тринитротолуола (ТНТ) [9–14] мы осуществили синтез симметричных диаминов, содержащих перфтораллоксильные заместители, и ПИ на их основе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез диаминов, содержащих перфтораллоксильные заместители, был осуществлен взаимодействием 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) – продукта деметилирования ТНТ [15–17] – с эквимольными количествами фторированных спиртов и последующим гидрированием полученных таким образом замещенных *m*-динитробензолов [18] в соответствии со схемой

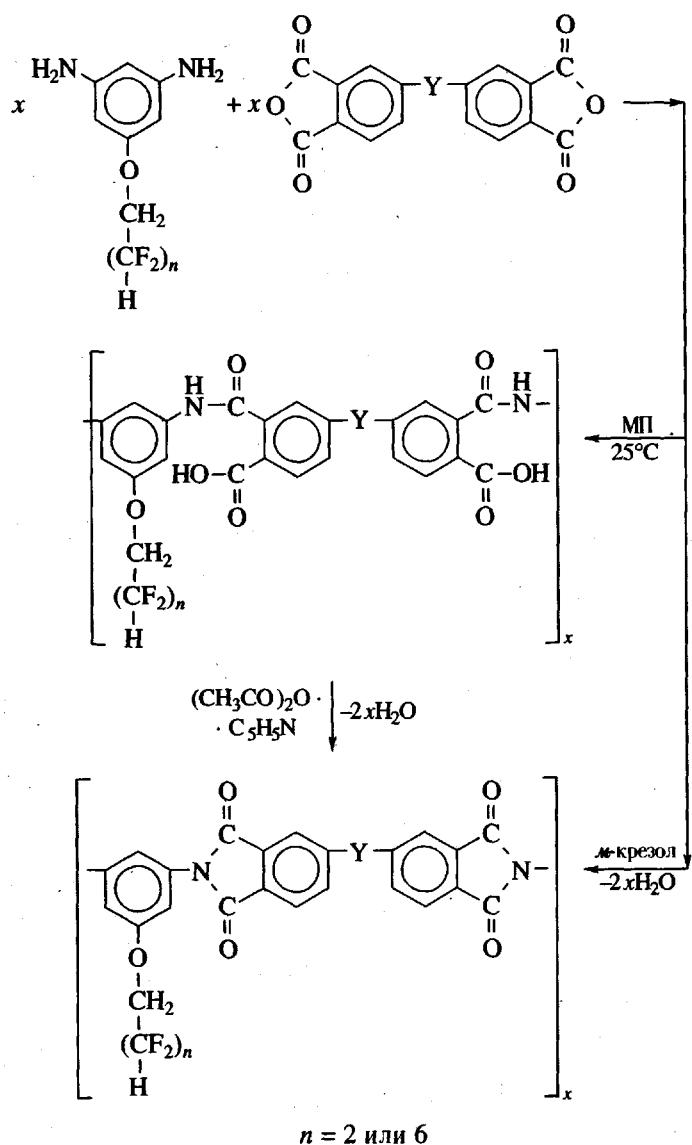


(МП – N-метилпирролидон).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 419).

Строение полученных динитросоединений и диаминов было подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{19}\text{F}$  и масс-спектроскопии. ЯМР-характеристики, температуры плавления, выход динитросоединений и диаминов приведены в табл. 1.

Синтез ПИ осуществляли взаимодействием диаминов с диангидридами ряда ароматических тетракарбоновых кислот: 3,3'-4,4'-дифенилтетракарбоновой, 3,3',4,4'-дифенилокситетракарбоновой, 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана (диангидрид 6F) и 2,2-бис-[3,4-дикарбоксифенокси]фенил]пропана (диангидрид А) в соответствии со схемой

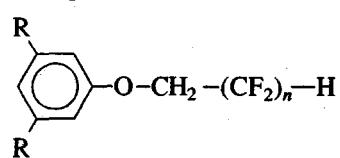


Здесь  $\text{Y} = -$ ,  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ .

Реакции синтеза ПИ осуществляли двухстадийным методом, включающим синтез поли( $\alpha$ -карбокси)амидов при комнатной температуре в среде МП

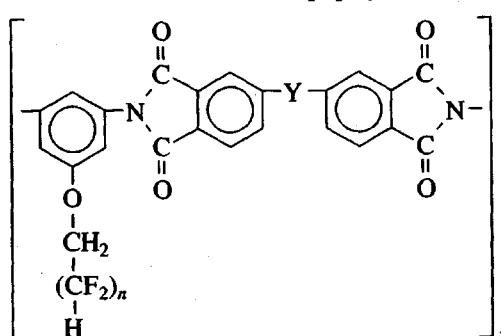
с последующей катализитической имидизацией с применением комплекса пиридин-уксусный ангидрид, а также одностадийным методом, представляющим

Таблица 1. Некоторые характеристики динитро- и диаминосоединений общей формулы



R	n	Выход, %	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	Хим. сдвиги $\delta$ , м. д.	
				$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$
NO <sub>2</sub>	2	76	75–76	6.68т-1H(2 Гц)(H-4); 8.16д-2H(2 Гц)(H-2.6); 6.36-5.82т-1H(52 Гц)(CF <sub>2</sub> H); 4.63т-2H(12.5 Гц)(CH <sub>2</sub> ) (CDCl <sub>3</sub> )	-123.19с-2F(F-2'); -137.21д-2F(56 Гц)(F-3') (CDCl <sub>3</sub> )
NO <sub>2</sub>	6	75	30–32	8.53т-1H(2 Гц)(H-4); 8.53д-2H(2 Гц)(H-2.6); 7.41-6.90т-1H(52 Гц)(CF <sub>2</sub> H); 5.23т-2H(12.5 Гц)(CH <sub>2</sub> ) (ДМСО-d <sub>6</sub> )	-117.99с-2F(F-2'); -121.19с-2F(F-3'); -121.84-2F(F-4'); -122.21с-2F(F-5'); -128.10с-2F(F-6'); -137.88д-2F(56 Гц)(F-7') (ДМСО-d <sub>6</sub> )
NH <sub>2</sub>	2	50	64–65	5.56т-1H(2 Гц)(H-4); 5.52д-2H(2 Гц)(H-2.6); 6.80-6.31т-1H(52 Гц)(CF <sub>2</sub> H); 4.31т-2H(12.5 Гц)(CH <sub>2</sub> ) (ДМСО-d <sub>6</sub> )	-117.46с-2F(F-2'); -131.77д-2F(56z)(F-3') (ДМСО-d <sub>6</sub> )
NH <sub>2</sub>	6	45	68–70	5.56т-1H(21 Гц)(H-4); 5.51д-2H(21 Гц)(H-2.6); 7.43-6.85т-1H(52 Гц)(CF <sub>2</sub> H); 4.54т-2H(12.5 Гц)(CH <sub>2</sub> ) (ДМСО-d <sub>6</sub> )	-117.97с-2F(F-2'); -121.39с-2F(F-3'); -122.03с-2F(F-4'); -122.32с-2F(F-5'); -128.27с-2F(F-6'); -137.61д-2F(56 Гц)(F-7') (ДМСО-d <sub>6</sub> )

Таблица 2. Некоторые характеристики полиимидов общей формулы



<i>n</i>	Y	$\eta_{\text{пр}}$ , дЛ/Г	$T_c^*$ , °C	$T_{\text{дестр}}^*$ , °C	Прочность, МПа	Удлинение, %
2	-O-	1.55	213/220	420/410	93	8
6	-O-	0.45	111/125	418/405	-	-
2		0.58	226/215	420/410	94	7
6		0.86	129/180	410/400	55	3
2		1.39	195/220	445/430	104	9
6		0.92	126/155	433/425	75	12

\* В числителе – рассчитано, в знаменателе – экспериментальные значения.

собой высокотемпературную поликлоконденсацию в *m*-крезоле с использованием хинолина в качестве катализатора.

Все реакции синтеза ПИ, за исключением процессов с использованием диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты, протекали в гомогенных условиях и приводили к образованию ПИ со сравнительно высокими вязкостными характеристиками.

Во всех случаях ПИ, синтезированные одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле, обладали более высокими вязкостными характеристиками по сравнению с полимерами аналогичного строения, синтезированными в

МП. Увеличение длины перфторированного алcoxизаместителя приводило в большинстве случаев к уменьшению вязкостных характеристик полимеров, что находится в согласии с работой [8].

Все синтезированные ПИ, за исключением полимеров на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты, растворялись в МП, ДМФА и *m*-крезоле; ПИ на основе диангидрида А растворялись также в ТГФ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и циклогексаноне, а ПИ на основе диангидрида 6F – в ацетоне, ТГФ и циклогексаноне.

Растворимость ПИ в органических растворителях в сочетании со сравнительно высокими вязкостными характеристиками предопределили

возможность получения пленок на их основе, механические свойства которых приведены в табл. 2. Там же для сравнения даны рассчитанные, согласно работе [19], значения  $T_c$  и температуры деструкции полимеров.

За исключением одного полимера – на основе диангидрида 6F и диамина с  $n = 6$ , расчетные и экспериментальные значения  $T_c$  и температуры начала интенсивной термической деструкции с обычной для таких расчетов точностью совпадают друг с другом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Общая методика синтеза динитросоединений

Смесь ТНБ (0.025 моля), фторированного спирта (0.025 моля) и  $K_2CO_3$  (0.025 моля) в 20 мл МП перемешивали при 80°C до полного израсходования ТНБ (ВЭЖХ, ТСХ). Затем выливали в воду, отделяли выпавшие кристаллы, промывали на фильтре 3%-ной соляной кислотой, водой и перекристаллизовывали из метанола.

### Общая методика синтеза диаминов

Смесь динитросоединения (0.01 моля), гидразин-гидрата (100%, 5 мл),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.1 г) и активированного угля (марка В, 0.3 г) в 50 мл метанола кипятили при перемешивании 3 ч. Реакционную массу фильтровали и упаривали до ~10 мл. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола.

Синтез ПИ осуществляли по аналогии с работой [9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchanan R.A., Mudhenke R.F., Lin H.C. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 193.
2. Hougham G., Tesoro G., Shaw F. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feger C., Khojasteh M., McGrath J. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 465.
3. Gerber M.K., Pratt G.R., St. Clair A.K., St. Clair T.L. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 340.
4. 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.
5. Матвелашили Г.С., Русанов А.Л., Власов В.М., Казакова Г.В., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1941.
6. Русанов А.Л., Шифрина З.Б., Колосова Т.Н., Казакова Г.В., Матвелашили Г.С., Власов В.М., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1900.
7. Sasaki S., Nishi S. // Polyimides: Fundamentals and Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 71.
8. Ichino T., Sasaki S., Matsuura T., Nishi S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 2. P. 323.
9. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Трушкин А.М., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Андреевский А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 883.
10. 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.
11. 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.
12. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Еськов А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 10. С. 1701.
13. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Reactive Polymers. 1996. V. 30. P. 279.
14. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1997. V. 122. P. 123.
15. Тартаковский В.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Шахнес А.Х., Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Андреевский А.М. // Конверсия. 1994. № 11. С. 7.
16. Шевелев С.А., Дутов М.Д., Русанов А.Л., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Андреевский А.М. // Пат. 2062267 Россия. 1994 // РЖХим. 1997. 160404П.
17. Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V., Rusanov A.L., Andrievskii A.M. // Mendeleev Commun. 1995. P. 157.
18. Shevelev S.A., Dutov M.D., Korolev M.A., Sapozhnikov O.Yu., Rusanov A.L. // Mendeleev Commun. 1998. P. 69.
19. Askadskiy A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.

## New Fluoro-Containing Polyimides Based on Diamines – 2,4,6-Trinitrotoluene Derivatives

A. L. Rusanov\*, L. G. Komarova\*, M. P. Prigozhina\*, A. A. Askadskii\*,  
V. V. Kazantseva\*, S. A. Shevelev\*\*, M. D. Dutov\*\*, M. A. Korolev\*\*, and O. Yu. Sapozhnikov\*\*

\* 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 fluorinated alkoxy side groups were synthesized by the reaction of 1,3,5-trinitrobenzene, the derivative of 2,4,6-trinitrotoluene, with fluorinated alcohols, followed by reduction of the resulting dinitro compounds. The reaction of these diamines with aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides yielded new soluble polyimides combining film-forming properties with high thermal characteristics.