

УДК 541.64.542.954

РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ  
И ПОЛИПЕРИЛЕНИМИДЫ  
НА ОСНОВЕ ФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ДИАМИНОВ

© 2000 г. А. Л. Русанов\*, Е. Г. Булычева\*,  
Л. Б. Ёлшина\*, 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  
117013 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 14.04.2000 г.  
Принята в печать 21.06.2000 г.

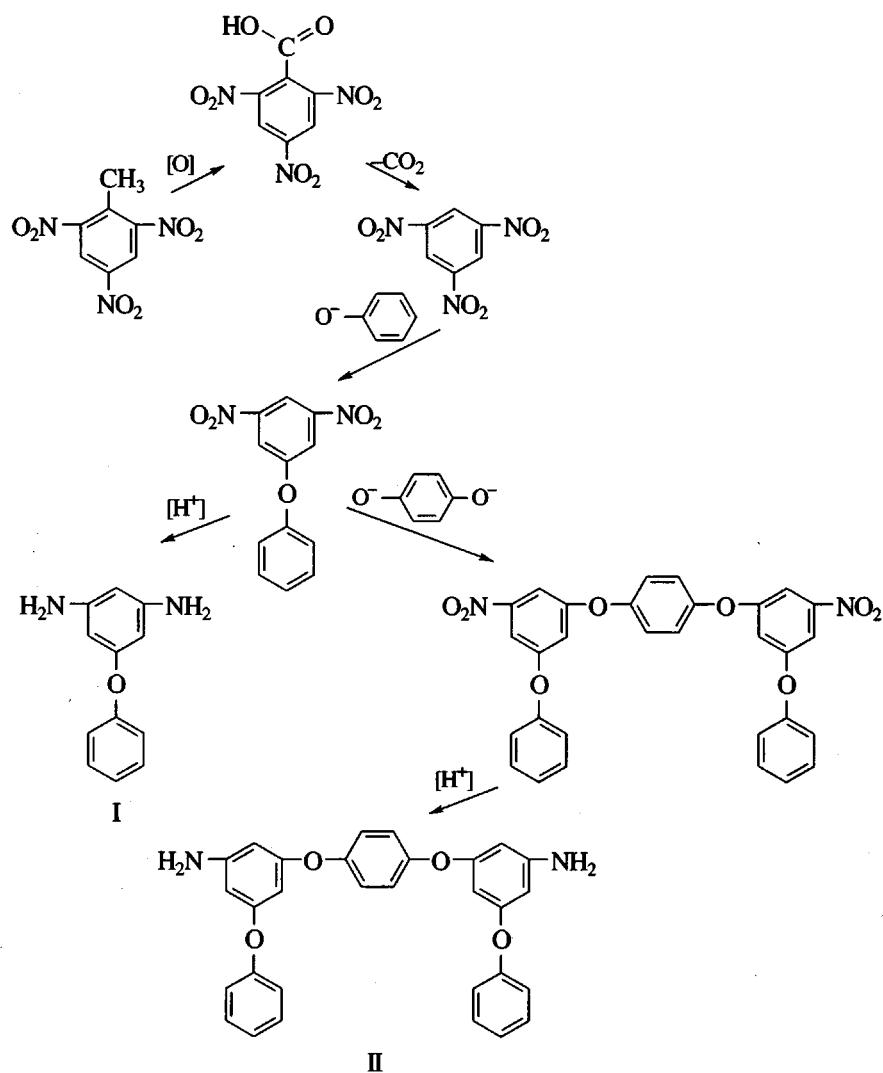
Взаимодействием феноксизамещенных диаминов – производных 2,4,6-тринитротолуола – с рядом бис-нафталевых ангидридов в условиях высокотемпературной поликонденсации в среде фенольных растворителей синтезированы полинафтилимиды и полипериленимиды с приведенной вязкостью 0.20–0.89 дL/g. Полученные полимеры характеризуются улучшенной растворимостью в органических растворителях, их температуры стеклования лежат в интервале 250–315°C, а температуры начала интенсивной деструкции – в области 475–500°C.

Полинафтилимиды (ПНИ) и полипериленимиды (ППИ) привлекают значительный интерес исследователей в связи с их термо- и химической стабильностью, оптической прозрачностью, электрографическими и другими свойствами [1–4]. Основной проблемой химии ПНИ и ППИ является переработка этих полимеров, поскольку они плохо растворяются в органических растворителях, а температуры их размягчения сопоставимы с температурами деструкции. Кроме того, использование для получения этих полимеров двухстадийного процесса, предполагающего переработку в изделия на стадии форполимеров, представляется весьма проблематичным в силу низкой реакционной способности исходных диангидридов и легкости замыкания шестичленных имидных циклов [5, 6]. Таким образом, проблема придания ПНИ и ППИ растворимости в органических рас-

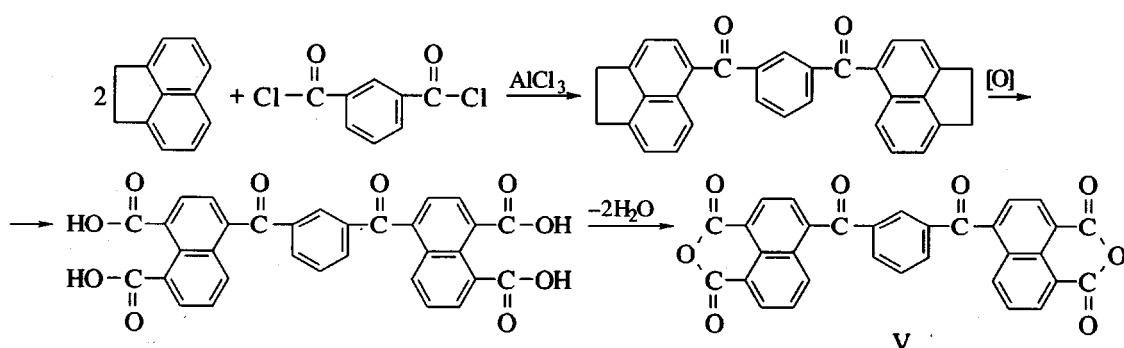
творителях остается актуальной и по настоящее время, несмотря на определенные успехи, достигнутые в этой области [4–6].

Одним из наиболее эффективных подходов к созданию растворимых ПНИ и ППИ является введение в их макромолекулы объемистых заместителей [4–6], и, в частности, феноксигрупп, положительное влияние которых на растворимость полифталимидов было отмечено ранее [7–9].

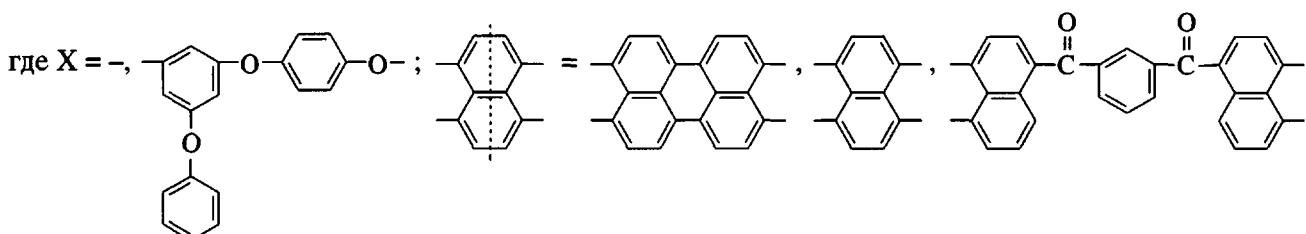
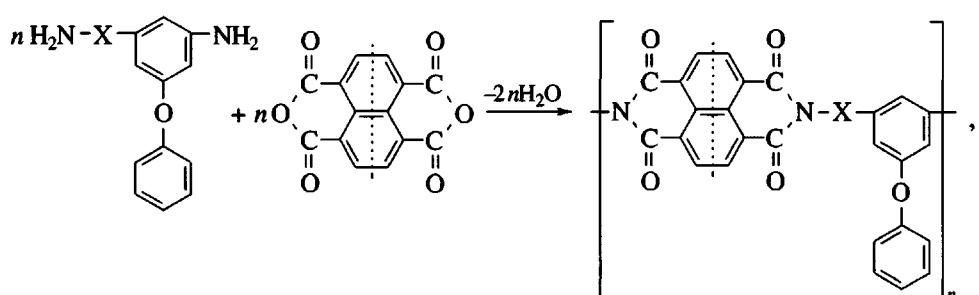
Феноксильные заместители были введены в макромолекулы ПНИ и ППИ через диамины – 3,5-диаминодифенилоксид (I) и бис-(3-амино-5-фенокси)дифениловый эфир гидрохинона (II) – синтезированные из 1,3,5-тринитробензола (производного 2,4,6-тринитротолуола) в соответствии со схемой [7, 10]



В качестве диангидридов были использованы диангидриды нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой (IV), а также изофталоил-бис-нафтальевый ангидрид (V), синтезированный в соответствии со схемой [5, 6]



Синтез ПНИ и ППИ был осуществлен по схеме

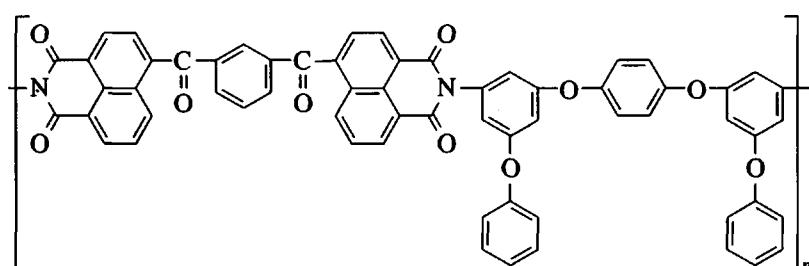


Синтез ПНИ и ППИ проводили в условиях высокотемпературной поликликонденсации в фенольных растворителях (*m*-крезол, *m*- и *n*-хлорфенолы) с использованием бензимидазола и бензойной кислоты в качестве катализаторов [4, 11].

Реакции протекали гомогенно, за исключением реакции между соединениями I и IV, и приводили к получению интенсивно окрашенных полимеров, строение которых было подтверждено

данными ИК-спектроскопии и элементного анализа (таблица).

Основные характеристики синтезированных ПНИ и ППИ приведены в таблице, из которой видно, что полимеры на основе II растворяются лучше, чем соответствующие полимеры на основе I. С другой стороны, полимеры на основе V растворимы лучше, чем полимеры на основе III и IV. Наилучшая растворимость присуща ПНИ следующего строения:



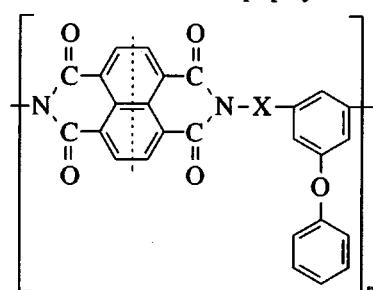
Этот полимер растворим не только в N-метилпирролидоне (МП) и в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1), но также в ДМФА,  $\text{CHCl}_3$  и DMAA (частично).

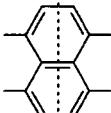
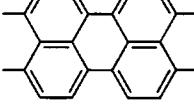
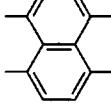
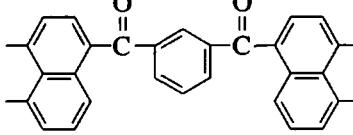
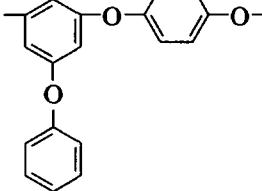
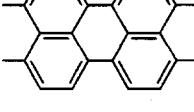
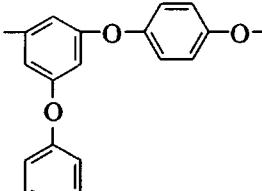
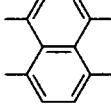
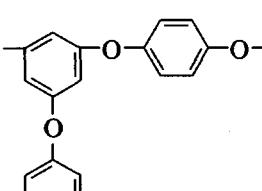
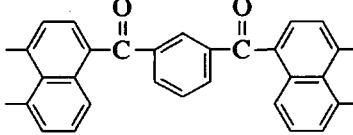
Улучшенная растворимость данного полимера по сравнению с ПНИ на основе того же ангидрида и обычных ароматических диаминов [12] обусловлена положительным влиянием структуры бис-(3-амино-5-фенокси)дифенилового эфира гидрохинона.

Приведенные вязкости ПНИ и ППИ, измеренные в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1), находятся в пределах 0.20–0.89 дL/g, причем наибольшую вязкость имеют полимеры на основе V.

Температуры стеклования ПНИ лежат в пределах 250–315°C, тогда как оба ППИ, содержащие высококонденсированные периленимидные циклы, не размягчаются до достижения температур деструкции (475°C).

## Свойства полинафтилимидов и полипериленимидов общей формулы



$-X-$		$\eta_{sp}^{25^\circ\text{C}}$ , дЛ/г	$T_c$ , °C	$T_d$ , °C	Растворимость		Элементный анализ, %		
					TXЭ: фенол	МП	C	H	N
-		0.23	-	470	+	-	77.69 77.52	2.90 2.58	5.03 4.97
-		0.20	-	500	+	-	72.22 71.93	2.80 2.47	6.48 6.01
-		0.89	315	470	+	±	80.29 80.03	3.37 3.13	4.25 4.05
		0.23	-	475	+	±	77.88 77.61	3.39 3.22	3.36 3.25
		0.37*	260	480	+	-	74.57 74.38	3.41 3.17	3.95 3.67
		0.45	250	480	+	+	79.65 79.27	3.67 3.53	3.00 2.87

Примечание. + растворяется, - не растворяется, ± растворяется частично.

\* Измерена в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез и очистка исходных соединений*

Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (продукт ВНИПИМ, г. Тула) использовали без предварительной очистки,  $T_{пл} = 440^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [13]  $T_{пл} = 440^{\circ}\text{C}$ ).

Диангидрид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (продукт Рубежанского производственного объединения "Краситель") очищали согласно методике [14],  $T_{пл} > 360^{\circ}\text{C}$  [13]. Элементный анализ: вычислено, %: С 73.47; Н 2.05; найдено, %: С 73.75; Н 2.12.

Бензимидазол (ч.) использовали без дополнительной очистки,  $T_{пл} = 170^{\circ}\text{C}$  соответствовала литературным данным [15].

Бензойную кислоту (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки,  $T_{пл} = 122^{\circ}\text{C}$  соответствовала литературным данным [16].

**Синтез мономеров.** 1,3-*Бис*-(4-аценафтоил)бензол получали по следующей методике. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 200 мл  $\text{CHCl}_3$ , 60 г (0.3 моля) хлорангидрида изофталевой кислоты и 87 г (0.6 моля) хлористого алюминия. Для поглощения  $\text{HCl}$  выход холодильника соединяли с гибким шлангом, заканчивающимся воронкой, погруженной в раствор  $\text{NaOH}$ . К содержимому колбы добавляли раствор 91 г (0.6 моля) аценафтина в 400 мл хлороформа, не допуская разогрева массы до температуры выше  $0^{\circ}\text{C}$ . Затем полученную темно-красную смесь нагревали в течение 1 ч до температуры  $60^{\circ}\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 30 мин. Охлажденную массу выгружали в смесь льда с  $\text{HCl}$  (1000 г : 100 мл). Верхний водный слой удаляли декантированием, нижний слой многократно промывали водой до нейтральной реакции. Из органического слоя отгоняли хлороформ. К осадку добавляли 680 мл ацетона, кипятили 70 мин, охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. После перекристаллизации из уксусной кислоты и экстракции этанолом получали 79 г вещества (80% от теоретического) с  $T_{пл} = 184\text{--}186^{\circ}\text{C}$  (по литературным данным [17, 18],  $T_{пл} = 189\text{--}190^{\circ}\text{C}$ ).

Диангидрид 1,3-*бис*-(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензола получали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 66 г (0.15 моля) 1,3-*бис*-(4-аценафтоил)бензола, добавляли 1500 мл ледяной уксусной кислоты и 75 мл уксусного ангидрида и перемешивали при  $60^{\circ}\text{C}$ . Затем добавля-

ли  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (360 г), не допуская разогрева массы до температуры выше  $60^{\circ}\text{C}$ . Полученную реакционную смесь коричневого цвета нагревали до кипения и выдерживали 3 ч при  $120^{\circ}\text{C}$ . Раствор фильтровали через стеклянный фильтр и промывали до нейтральной реакции. Образовавшийся порошок промывали 1 л изопропанола, а затем прокипятили в течение 10 мин в 200 мл уксусного ангидрида. Полученный продукт отфильтровывали и промывали эфиром до исчезновения запаха уксусного ангидрида, затем экстрагировали эфиром в приборе Сокслета. Выход продукта 63.2 г (90% от теоретического) с  $T_{пл} = 434\text{--}436^{\circ}\text{C}$ , совпадающей с литературными данными [17, 18].

3,5-Диаминодифенилоксид и *бис*-(3-нитро-5-фенокси)дифениловый эфир гидрохинона синтезировали путем восстановления соответствующих нитросоединений.

3,5-Динитродифенилоксид получали по следующей методике. К смеси 2.35 г (0.025 моля) фенола, 20 мл ДМСО и 1.6 г (0.0125 моля)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $80^{\circ}\text{C}$  приливали раствор 5.33 г (0.025 моля) 1,3,5-тринитробензола в 5 мл ДМСО, нагретого до  $80^{\circ}\text{C}$ , выдерживали при этой температуре 3 ч и выливали в 125 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 3,5-динитродифенилоксида 6.2 г (95% от теоретического).  $T_{пл} = 119\text{--}120.5^{\circ}\text{C}$  [7].

Для получения 3,5-диаминодифенилоксида к смеси 6.5 г (0.025 моля) 3,5-динитродифенилоксида, 6.5 мл метанола и 9.7 мл (0.2 моля) гидразингидрата при  $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$  приливали порциями суспензию 0.65 г Ni-Ренея в метаноле. Смесь нагревали до  $64^{\circ}\text{C}$ , выдерживали 2 ч, после чего отфильтровывали катализатор, спирт испаряли, остаток перегоняли в вакууме и получали 4.8 г вещества (96% от теоретического) с  $T_{пл} = 92\text{--}93^{\circ}\text{C}$  [7].

*Бис*-(3-нитро-5-фенокси)дифениловый эфир гидрохинона получали по следующей методике. Смесь гидрохинона 6.6 г (0.06 моля) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  16.56 г (0.12 моля) в МП (100 мл) нагревали до  $150^{\circ}\text{C}$ , затем прибавляли раствор 1-фенокси-3,5-динитробензола 31.2 г (0.12 моля) в МП (50 мл). Смесь перемешивали при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 7 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в холодную воду (750 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом и сушили. После перекристаллизации из смеси толуол : гептан (1 : 1) получали 31.33 г (98% от теоретического) с  $T_{пл} = 149\text{--}150^{\circ}\text{C}$  [9].

Для получения *бис*-(3-амино-5-фенокси)дифенилового эфира гидрохинона смесь *бис*-(3-нитро-

5-фенокси)дифенилового эфира гидрохинона 18.0 г (0.034 моля), активированного угля (8.4 г),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , гидразингидрата (16 мл) в 300 мл метанола кипятили 14 ч. Реакционную смесь отфильтровывали; фильтрат испаряли, а образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из метанола. Получали 10.82 г продукта (68% от теоретического) с  $T_{\text{пл}} = 141\text{--}142^\circ\text{C}$  [9].

**Очистка растворителей.** МП в течение 24 ч сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли в токе аргона над свежей порцией  $\text{CaH}_2$ , отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}} = 50^\circ\text{C}/133$  Па. По лит. данным [16]  $203^\circ\text{C}/0.1$  МПа.

*n*-Хлорфенол  $T_{\text{кип}} = 217^\circ\text{C}$  и фенол (ч. д. а.)  $T_{\text{кип}} = 182^\circ\text{C}$  использовали без дополнительной очистки.

ДМАА сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}} = 50.0\text{--}50.5^\circ\text{C}/9$  мм рт. ст. ( $73^\circ\text{C}/30$  мм рт. ст. [19]).

ДМФА сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , выдерживали над  $\text{KOH}$  и перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}} = 52^\circ\text{C}/18$  мм рт. ст. ( $50\text{--}64^\circ\text{C}/15\text{--}30$  мм рт. ст. [20]).

### Синтез полимеров

Полинафтилимиды синтезировали в соответствии со следующей методикой. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капилляром для ввода аргона, помещали по 0.01 моля соответствующего диамина, диангидрида, бензойной кислоты, бензимидазола, а также 30 мл предварительно расплавленного фенола. Температуру поднимали ступенчато от 70 до  $170^\circ\text{C}$ . Продолжительность процесса составляла 20 ч. Продукт осаждали в ацетон, экстрагировали в аппарате Сокслета, высушивали в вакууме.

Полипериленимиды синтезировали по аналогичной методике, но с использованием в качестве растворителя *n*- или *m*-хлорфенолов в температурном режиме  $70\text{--}215^\circ\text{C}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seibold G., Wagenblast G. // Dyes Pigm. 1989. V. 11. P. 303.
2. Sadrai M., Hadel L., Sauers R.R., Husein S., Krogh-Jespersen K., Westbrook J.D., Bird G.R. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7998.
3. Gvishi R., Reisfeld R., Burstein Z. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. P. 338.
4. Русанов А.Л., Ёлишина Л.Б., Булычева Е.Г., Мюллен К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 7.
5. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 64. № 4. С. 815.
6. Rusanov A.L. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 111. P. 116.
7. 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.
8. 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. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2060.
9. Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Shevel'eva T.S., Es'kov A.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.A., Serushkina O.V. // Reactive Polymers. 1996. V. 30. P. 279.
10. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Еськов А.А., Дутов М.Д., Шевелев С.А., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 10. С. 1701.
11. Пономарев И.И., Скуратова Н.А., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Никольский О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 11.
12. Rusanov A.L., Bulycheva E.G. // Abstr. of Posters. STEPI-2. Montpellier, France, 1991. PI-12.
13. Стill Д.К. // Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976. С. 557.
14. Порай-Кошиц А.Е., Павлушенко И.С. // Журн. орг. химии. 1947. Т. 17. № 10. С. 1739.
15. Graid L.G. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 1. P. 297.
16. Справочник химика. Л.: Химия, 1972. Т. 2. С. 129.
17. Jedlinski Z.J., Kowalski B., Gaik U. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 522.
18. Korshak V.V., Bulycheva E.G., Zhifrina Z.B., Berlin A.M., Shalikiani M.O., Butskhrikidze B.A., Russanov 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.
19. Prue P.J., Sherrington J.E. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1795.
20. Федотова О.Я., Коршак В.В., Нестерова Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 80.

## Soluble Poly(naphthalenecarboximides) and Poly(perylene carboximides) Based on Phenoxy-Substituted Diamines

A. L. Rusanov\*, E. G. Bulycheva\*, L. B. Elshina\*, 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, 117013 Russia*

**Abstract**—Poly(naphthalenecarboximides) and poly(perylene carboximides) with a reduced viscosity of 0.20–0.89 dl/g were synthesized by the interaction of phenoxy-substituted diamines—derivatives of 2,4,6-trinitrotoluene—with a number of bis(phthalic anhydrides) by high-temperature polycondensation in phenolic solvents. The resulting polymers are characterized by an improved solubility in organic solvents, their glass transition temperatures lie in the 250–315°C range, and the temperatures corresponding to the onset of intense degradation are in the 475–500°C.