

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ¹

© 2001 г. А. Л. Рusanov*, Л. Г. Комарова*,
М. П. Пригожина*, С. А. Шевелев**, А. Х. Шахнес**,
С. С. Воробьев**

*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 14.12.2000 г.
Принята в печать 28.02.2001 г.

Взаимодействием 2,6-диамино-4-гидрокситолуола (производного 2,4,6-тринитротолуола) с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот получены новые растворимые гидроксилсодержащие полииимида с температурами стеклования 250–400°C и деструкции 350–400°C.

ВВЕДЕНИЕ

Полииимиды со свободными гидроксильными группами привлекают внимание исследователей в связи с возможностью повышения температур стеклования ПИ, улучшения их растворимости, увеличения влагопоглощения и регулирования других свойств. Гидроксильные группы ПИ могут быть также использованы в качестве реакционных центров для введения боковых группировок – ненасыщенных заместителей, способных к образованию “сшитых” структур, хромофоров для сообщения ПИ нелинейных оптических свойств, термически нестабильных боковых групп, термодеструкция которых может привести к формированию “нанопен”, характеризующихся низкой диэлектрической постоянной [1–7].

Ранее нами были синтезированы ПИ, содержащие гидроксильные группы [8] на основе произ-

водного 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) – 3,5-диамино-4'-гидрокси(дифенилового эфира) [9]. Указанный диамин получали многостадийным синтезом, включающим известный процесс превращения ТНТ в 1,3,5-тринитробензол [10, 11], взаимодействие последнего с гидрохиноном и последующее восстановление 3,5-динитро-4'-гидрокси(дифенилового эфира) в 3,5-диамино-4'-гидрокси(дифениловый эфир).

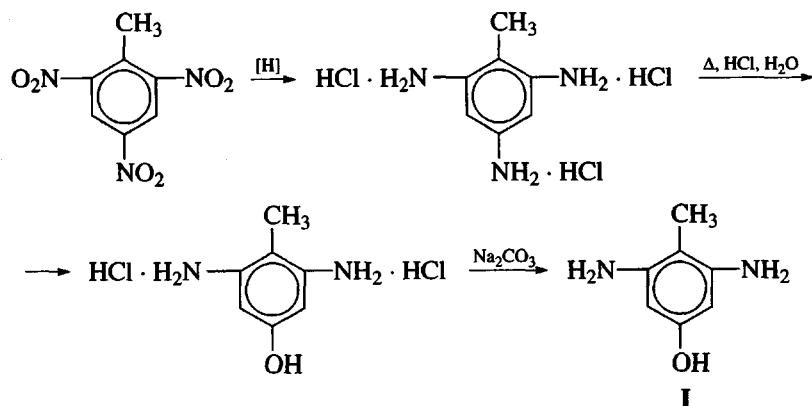
В рамках настоящего исследования мы предприняли попытку использования для синтеза гидроксилсодержащих ПИ нового диамина – 2,6-диамино-4-гидрокситолуола (I). Получение этого диамина осуществляется в две стадии: восстановление ТНТ до 2,4,6-триаминотолуола и селективный гидролиз аминогруппы в 4-положении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I синтезировали в соответствии со схемой

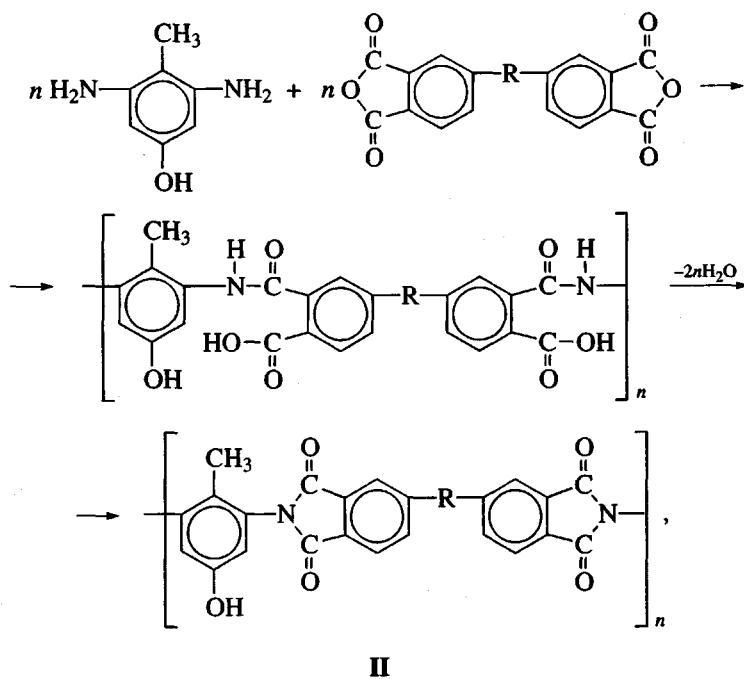
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 419).

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).



Структура соединения I была подтверждена данными спектроскопии ИК-, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , а также потенциометрическим титрованием.

Синтез ПИ на основе соединения I и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот проводили двустадийным методом в соответствии со схемой



где R = -O- (IIа), $-\text{C}(=\text{O})-$ (IIб), $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ (IIв), $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (IIг), $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (IIд).

Первую стадию синтеза ПИ – получение поли-*o*-карбоксиамидов – осуществляли путем взаимодействия при 25°C соединения I с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в среде N-метил-2-пирролидона (МП). Вторую стадию – поликонденсацию поли-*o*-карбоксиамидов – проводили без избежание ацилирования гидроксильных групп

проводили без применения катализаторов имидизации, в частности комплекса пиридин-уксусный ангидрид. В реакционные растворы поли-*o*-карбоксиамидов вводили толуол (для азеотропной отгонки воды), после чего температуру реакционных растворов повышали до $180 \pm 10^\circ\text{C}$. Подобный метод синтеза ПИ получил в последние

Некоторые свойства полиимидов II

ПИ	$\eta_{\text{пп}}$ (МП, 25°C), дL/g	T_c , °C	$T_{\text{дестр}}$, °C	Растворимость*				
				МП	ацетон	ТГФ	циклогексанон	бутиrolактон
IIa	0.66	320	350	+	-	-	-	+
IIб	0.80	360	390	+	-	-	-	+
IIв	0.44	370	390	+	+	+	+	+
IIг	0.67	248	400	+	-	-	+	+
IIд	0.79	400	400	+	-	-	-	+

* Плюс – растворим, минус – нерастворим.

годы значительное распространение [12, 13]. Реакции полициклогидратации поли-*o*-карбоксиамидов для всех диангидридов протекали гомогенно и приводили к образованию ПИ с умеренными вязкостными характеристиками и высокими степенями циклизации.

В ИК-спектрах всех ПИ содержались максимумы поглощения в областях 3000–3600 см⁻¹ ($\nu_{\text{O-H}}$ гидроксильной группы), 1772 и 1718 см⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$ имидного карбонила), 1363 см⁻¹ ($\nu_{\text{C-N}}$ имидного цикла).

В спектрах ЯМР ¹H наблюдаются сигналы в областях 7.0–8.0 м. д., относящиеся к протонам бензольных колец, а также сигналы при 10.0 м. д., соответствующие протонам гидроксильных групп.

Все синтезированные ПИ являются аморфными полимерами с температурами стеклования в интервале 250–400°C, а их температуры деструкции составляют 350–400°C. ПИ характеризуются хорошей растворимостью, причем наилучшая растворимость присуща полимеру на основе диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтторпропана. Из растворов всех синтезированных ПИ в МП, ТГФ получены прозрачные бесцветные пленки.

Некоторые свойства синтезированных ПИ приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 2,6-диамино-4-гидрокситолуола

Суспензию 9 г (0.036 моля) тригидрохлорида 2,4,6-триаминотолуола в 20 мл 5%-ной HCl перемешивали при 85–87°C в течение 4.5 ч, затем охлаждали до 0–5°C и насыщали при постоянном перемешивании и охлаждении газообразным HCl

до pH 1. Выпавший осадок тщательно отжимали на фильтре и перекристаллизовывали из метанола. Получили 4.17 г диангидриата 2,6-диамино-4-гидрокситолуола. Выход 54%. $T_{\text{пл}} = 233$ –234°C.

ЯМР ¹H, DMSO-d₆ (δ, м. д.): 1.68(c), 4.3 (c), 5.42 (c), 8.3 (c).

ЯМР ¹³C, DMSO-d₆ (δ, м. д.): 9.784 (c), 91.988 (c), 96.504 (c), 147.070 (c), 155.547 (c).

Сухой продукт переносили в колбу, содержащую 40 мл 20%-ного раствора Na₂CO₃. Реакционную смесь интенсивно перемешивали под аргоном при 0–5°C в течение 1 ч, добавляли 40 мл метанола и медленно в течение 1 ч охлаждали до 0°C. Образовавшийся светло-коричневый осадок отфильтровывали и сушили азеотропной отгонкой воды с толуолом, после чего возгоняли в вакууме при 210–215°C/1.3 кПа. Получили 2.18 г соединения I. Выход по тригидрохлориду триаминотолуола 43%, $T_{\text{пл}} = 223.5$ –224.5°C.

ЯМР ¹H, DMSO-d₆ (δ, м. д.): 1.72 (c), 4.1 (c), 5.42 (c), 8.15 (c).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3460, 3365, 3300, 1595, 820.

Диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот

Диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (Всероссийский научно-исследовательский проектный институт мономеров, Тула) очищали сублимацией при 220°C/500–600 Па; $T_{\text{пл}} = 227$ °C (по лит. данным [14] $T_{\text{пл}} = 226$ –227°C). Диангидрид дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты ("Oxy Chem", США) очищали сублимацией при 220°C/500–600 Па; $T_{\text{пл}} = 228.5$ °C (по лит. данным [14] $T_{\text{пл}} = 229$ °C). Диангидрид 1,1,1,3,3,3-гек-

сафтор-2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропана (диангидрид F6, "Hoechst Celanese") использовали без дополнительной очистки, $T_{\text{пл}} = 246^\circ\text{C}$ (по лит. данным [15] $T_{\text{пл}} = 246^\circ\text{C}$). Диангидрид 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Москва) также использовали без дополнительной очистки, $T_{\text{пл}} = 189^\circ\text{C}$ (по лит. данным [16] $T_{\text{пл}} = 189\text{--}190^\circ\text{C}$). Диангидрид дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (Всероссийский научно-исследовательский проектный институт мономеров, Тула) кипятили в уксусном ангидриде, промывали серным эфиром и сушили. $T_{\text{пл}} = 285.5^\circ\text{C}$ (по дит. данным [17] $T_{\text{пл}} = 286^\circ\text{C}$).

Гидроксилсодержащие полииимида

В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и вводом для аргона помещали 2.16 г (0.01 моля) 2,6-диамино-4-гидрокситолуола, эквимольное количество диангидрида ароматической тетракарбоновой кислоты и 10–15 мл (концентрация реакционного раствора 25%) МП. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, после чего добавляли 5 мл толуола и начинали нагревание. При 155–160°C отгонялся азеотроп толуол–вода. Температуру реакционной смеси повышали до 190°C. Общее время реакции 4–5 ч. По истечении этого времени реакционную смесь охлаждали, разбавляли МП и полимер высаживали в воду. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой и ацетоном в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 70°C/2.6 кПа. Свойства полученных ПИ приведены в таблице.

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., Shirasaki 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.
- Abadie M., Izri-Zinina I., Шевелева Т.С., Комарова Л.Г., Рusanov A.L., Выгодский Я.С., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 992.
- Шевелев С.А., Дутов М.Д., Рusanov A.L., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Андреевский А.М. Пат. 2062269 Россия. 1994 // Chem. Abstrs. 1997. V. 126. 89135 р.
- Baeckmann B.O., Bengton E., Billingsson N., Person K.J. Пат. 3035030 ФРГ. 1981 // Chem. Abstrs. 1981. V. 99. 2451 п.
- Gomer W.E., Alberney C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. № 1. 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., Kasakova G.V. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 370.
- Rabilloud G., Sillion B., de Gaudemaris G. // Makromol. Chem. 1967. B. 108. S. 18.
- Roger F. Pat. 3356648 USA. 1967.
- Коршак В.В., Рusanov A.L., Казакова Г.В., Забельников Н.С., Матвелашивили Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1795.
- Renne J. Mathews A. // J. Chem. Soc. 1914. V. 105. P. 2471.

Synthesis of New Hydroxylated Poly(imides)

A. L. Rusanov*, L. G. Komarova*, M. P. Prigozhina*, S. A. Shevelev**,
A. Kh. Shakhnes**, and S. S. Vorob'ev**

*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 soluble hydroxylated poly(imides) with glass transition temperatures in the range from 250 to 400°C and degradation temperatures ranging from 350 to 400°C were prepared by the interaction of 2,6-diamino-4-hydroxytoluene (2,4,6-trinitrotoluene derivative) with aromatic tetracarboxylic dianhydrides.