

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ

© 2003 г. Б. А. Жубанов*, В. Д. Кравцова*, К. Х. Бекмагамбетова**

*Институт химических наук Министерства образования и науки Республики Казахстан
480100 Алматы, ул. Ч. Валиханова, 106

**Алматинский институт энергетики и связи
480013 Алматы, ул. Байтурсынова, 126

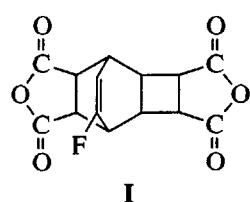
Поступила в редакцию 26.04.2002 г.

Принята в печать 03.10.2002 г.

Взаимодействием диангидрида трициклоцентратракарбоновой кислоты, полученного при сенсибилизированном УФ-облучении раствора малеинового ангидрида во фторбензоле, с различными диаминами синтезирован ряд новых растворимых фторсодержащих алициклических полиимидов, изучены их основные термические и физико-механические свойства.

В последние годы появилось большое число публикаций, посвященных фторсодержащим полиимидам, что обусловлено широкими техническими возможностями этого класса полимеров [1, 2]. К настоящему времени наиболее изучены ароматические полиимиды. Вместе с тем отдельными исследованиями показано, что благодаря удачному сочетанию химических, физико-механических, диэлектрических и других свойств перспективными являются также полимеры алициклического строения [3, 4].

Ранее нами был разработан синтез ряда новых диангидридов, среди них особый интерес представляет диангидрид 7-фортрицикло-[4,2,2,0]^{2,5}-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (соединение I), в котором атом галогена находится при эндоэтиленовой связи гексадиенового кольца [5]

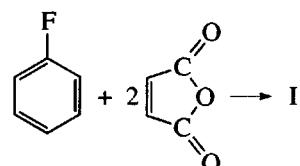


Основная цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей получения полиимидов на основе этого диангидрида и различных диаминов ароматического, жирноароматического, алифатического строения, исследовании неко-

E-mail: ics_rk@hotmail.com (Жубанов Булат Ахметович, Кравцова Валентина Дмитриевна, Бекмагамбетова Куралай Хамитовна).

торых свойств новых фторсодержащих полимеров.

Соединение I получали по реакции Дильтса–Альдера при сенсибилизированном УФ-облучении насыщенного раствора малеинового ангидрида во фторбензоле по схеме



Состав и структура диангидрида были идентифицированы по данным элементного анализа, спектроскопии ИК- и ЯМР ¹Н. В ИК-спектре соединения I полосы поглощения ангидридных групп находятся в области 1780, 1840 см⁻¹; в области 1290 см⁻¹ расположена полоса, характерная для связи C–F, при 1620 см⁻¹ – малоинтенсивная полоса, характерная для связи C=C эндоэтиленовой группы [6].

Для спектра ПМР характерно наличие слабопольного сигнала, по интенсивности соответствующего одному протону с замещением у седьмого атома углерода, который присутствует в виде мультиплета с центром при 5.75 м. д.; другие восемь протонов дают сигналы в области 2.75–3.51 м. д.

Следует отметить, что попытки синтеза соединения I предпринимались ранее другими исследователями [7, 8]. Однако, как было показано в этих работах, диангидрид получался с низким выхо-

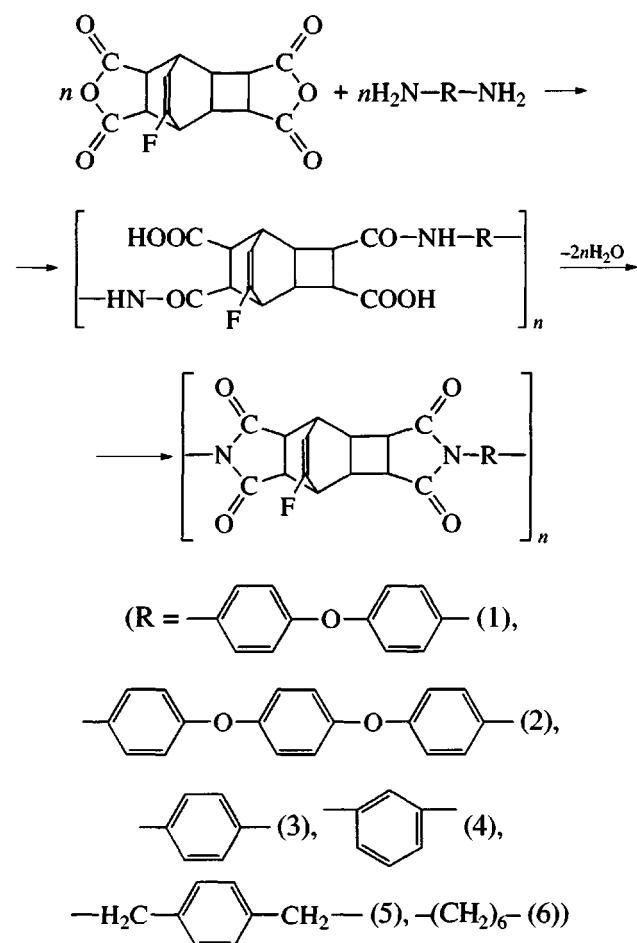
Таблица 1. Оптимальные условия синтеза фторсодержащих ПИ в МП

Полимер	c_m , мас. %/ $c_{\text{ИНК}}$, мас. %	T , °C	Время, ч	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМСО, 25°C), дл/г
1	40/6.0	180	4.0	2.3
2	40/6.0	180	4.0	2.5
3	40/6.0	180	4.0	1.5
4	40/6.0	170	3.5	1.3
5	40/2.5	120	2.5	1.2
6	35/2.5	100	2.0	1.0
7	40/6.0	180	1.5	2.0

дом, не более 5–7%. Проведенное нами изучение особенностей реакции фотоциклоконденсации малеинового ангидрида с различными ароматическими углеводородами (бензол, фтор-, хлорбензол, *n*-фтортолуол и *o*-хлортолуол), исследование влияния различных факторов на фотохимическую и термическую стадии процесса позволили установить, что легче всего малеиновый ангидрид взаимодействует со фторбензолом. С количественным выходом соединение I было получено при УФ-облучении реакционного раствора в присутствии сенсибилизатора бензофенона, энергия триплетного состояния которого, равная 284 кДж/моль, близка к энергии триплетного состояния комплекса с переносом заряда между малеиновым ангидридом и фторбензолом (269 кДж/моль), что способствует более полному протеканию реакции фотоприсоединения [9, 10]. Из синтезированных нами галогенсодержащих диангидридов наиболее активным в реакции поликонденсации является фторсодержащий диангидрид, что обусловлено присутствием атома фтора, имеющего наибольшую среди галогенов электроотрицательность; это приводит к существенному повышению электрофильности ангидридных групп [4].

Полиимиды получали в среде полярных аprotонных растворителей амидного типа. Известно, что полигетероциклы, синтезируемые в растворе, характеризуются более высокой растворимостью по сравнению с теми же полимерами, получаемыми твердофазной имидизацией полiamидокислот. Из выбранных растворителей (ДМФА, ДМСО, N-метил-2-пирролидон – МП) лучшие результаты были получены при проведении поликонденсации в МП.

Фторсодержащие ПИ синтезировали согласно схеме



в присутствии изоникотиновой кислоты (**ИНК**) в качестве катализатора, об использовании которой для интенсификации поликонденсационного процесса нами сообщалось ранее [11].

В зависимости от природы диамина поликонденсацию проводили при 100–180°C в течение 2–4 ч. Все реакции с диаминами протекали в гомо-

генных условиях и приводили к образованию фторсодержащих ПИ с выходом, близким к количественному, и высокими степенями имидизации. Вязкость полимеров составляла 1.0–2.5 дL/g.

Оптимальные условия синтеза фторсодержащих ПИ приведены в табл. 1, в которой для сравнения представлены данные для не содержащего фтор полииамида (полимер 7), полученного при взаимодействии 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) и диангидрида на основе бензола и малеинового ангидрида.

Состав и строение фторсодержащих алициклических полииамидов были установлены по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах фторсодержащих ПИ наблюдаются полосы поглощения в области 1780 и 1720 см⁻¹ (карбонильные группы имидных циклов), 1370–1380 см⁻¹ (>N-) и 720–730 см⁻¹ (имидный цикл); колебания связей C–F отмечены в области 1260–1300 см⁻¹. Полосы поглощения, характерные для незациклизованных амидокислотных фрагментов, отсутствовали.

Следует отметить, что впервые с достаточно высокими характеристиками удалось получить полииамиды при взаимодействии диангидрида трициклоцентетракарбоновой кислоты с *n*-ксилилен- и гексаметилендиаминами (табл. 1, полимеры 5, 6). В последние годы усилилось внимание к полиалканимидам, которые активно применяются во многих областях [12]. Интерес к таким полимерам не случаен. На примере полиалканимидов, полученных с использованием ароматических диангидридов, показано, что, занимая промежуточное положение между ароматическими и алифатическими производными, они удачно сочетают наиболее ценные свойства, имея преимущества, связанные с наличием алифатической группы.

Введение в основную полимерную цепь метиленовых звеньев приводит к снижению температур плавления, повышению устойчивости к гидролизу и другим ценным свойствам, что способствует расширению областей их применения. От алифатических ПИ (получаемых на основе гекса-, декаметилендиаминов) они отличаются более высокой термической устойчивостью.

Синтез фторсодержащих ПИ на основе алифатического диамина имеет свои особенности. Этот процесс оказался очень чувствительным к влия-

Таблица 2. Термические характеристики фторсодержащих ПИ

Полимер	T_c , °C	$T_{n,p}$, °C	
		воздух	аргон
1	305	375	425
2	300	370	420
3	315	380	410
4	317	370	415
5	280	340	380
6	260	320	355
7	325	365	415

нию температуры: реакцию осуществляли при 100°C строго в течение 2 ч. Наибольшее значение η_{sp} в этих условиях составляло 0.8–0.9 дL/g, степень имидизации около 80%. При повышении и понижении температуры образовывался менее вязкий полимер. В отличие от реакции соединения I с ароматическими диаминами незначительное увеличение продолжительности процесса (на 10–15 мин) при данной температуре приводило к выпадению полимера в осадок в виде мелкодисперсного порошка, значение приведенной вязкости при этом составляло 0.10–0.15 дL/g. Выдерживание реакционной смеси при более низких температурах не способствовало получению полимера с высокими вязкостными характеристиками и степенью имидизации.

Для завершения превращения амидокислотных фрагментов в имидные циклы дополнительно проводили химическую имидизацию в смеси уксусный ангидрид: пиридин состава 1 : 1 при 25°C в течение 20 мин; при этом вязкость конечного полимера увеличивалась на 0.1 дL/g и при дальнейшем выдерживании в циклизующей смеси не повышалась, степень имидизации конечного полимера составляла около 100%.

Структурные особенности ПИ на основе соединения I, т.е. наличие в них атома фтора и алициклической структуры, приводят к снижению температуры стеклования. Сравнение температур стеклования алициклических ПИ, определенных диэлектрическим методом [13], показало, что присутствие только одного атома фтора в структурном звене полимера понижает температуру стеклования на 20°C (табл. 2, полимеры 1 и 7).

Таблица 3. Физико-механические свойства фторсодержащих ПИ ($T = 25^\circ\text{C}$)

Полимер	σ , МПа	E , МПа	ε , %
1	180	4200	28
2	170	4000	32
3	150	4100	25
4	140	4010	20
5	110	3335	35
6	70	2915	50
7	160	4525	22

Исследование термической устойчивости алициклических фторсодержащих ПИ показало, что их температуры начала разложения на воздухе находятся в пределах 320–380°C; ПИ, не имеющие в своей структуре атом галогена, характеризуются более низкой термической стабильностью. Термические характеристики полимеров при разложении в токе аргона на 30–50°C выше (табл. 2).

Из данной таблицы также видно, что интервал между температурой начала разложения $T_{\text{n,p}}$ и температурой стеклования T_c синтезированных ПИ составляет 40–70°C, что определяет возможность переработки полимеров прессованием под давлением; это было использовано нами для получения образцов пресс-изделий из ПИ, синтезированного на основе соединения I с 4,4'-ДАДФЭ. Температура потери прочности этого полимера составляет 405°C; разрушающее напряжение при сжатии в интервале 470–510°C достигало 410–425 МПа.

Сравнительно высокие вязкостные характеристики, хорошая растворимость фторсодержащих ПИ в ДМФА, ДМАА позволили получить пленки с прочностью на разрыв 70–180 МПа и удлинением 20–50% при 25°C.

Значения модуля упругости E находятся в пределах 2900–4200 МПа (табл. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по стандартным методикам.

ИК-спектры снимали на приборе "Specord IR-25". Образцы готовили в виде порошков с КВг или пленок толщиной 3–5 мкм. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре "Bruker" с рабо-

чей частотой 22.63 МГц в дейтерированном ДМСО с использованием тетраметилсилина в качестве внутреннего стандарта.

Кривые ТГА получали на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдеи с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии и дифференциально-термического анализа, скорость подъема температуры 8 град/мин.

Образцы формовали при температуре 300°C и давлении 50 МПа в течение 1 ч.

Вязкость растворов ПИ измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°C в ДМСО.

*Диангидрид 7-фтортрицикло-[4.2.2.0]^{2,5}-дек-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты
(соединение I)*

Синтез соединения I осуществляли в термостатируемом реакторе из кварцевого стекла с внутренним облучением ртутно-кварцевой лампой типа ПРК-2М или облучением солнечным светом при температуре 45–50°C в течение 20 ч раствора малеинового ангидрида 28.92 г (0.285 моля) во фторбензоле (200 мл), содержащего 4.51 г (0.025 моль/л) бензофенона. В процессе облучения выпадал кристаллический осадок белого цвета, который отфильтровывали, промывали сухим серным эфиром и сушили в вакууме при 80–90°C. Выход соединения I в пересчете на малеиновый ангидрид составил 95% (27.47 г).

Найдено, %: C 59.38; H 3.11; F 6.52.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{F}$
вычислено, %: C 59.49; H 3.08; F 6.50.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1780, 1840 (C=O ангидрида); 1500 (бензольное кольцо); 1290 (C–F). ЯМР ^1H (ДМСО, м. д.): 5.75 (1Н – при эндоэтиленовой связи); 2.75–3.51 (8Н).

Соединение I плавится при температуре 311–312°C, растворяется в ДМСО, амидных и фенольных растворителях.

Синтез ПИ на основе соединения I и ДАДФЭ

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для ввода инертного газа, помещали 14.61 г (0.05 моля) диангидрида, 10.01 г (0.05 моля) ДАДФЭ, 0.73 г (6 мас. % от суммы мономеров) изоникотиновой кислоты, приливали 73.8 мл МП.

Колбу с реакционным раствором помещали в масляную баню с температурой 100°C, перемешивали в течение 15 мин, затем температуру в течение 20 мин повышали до 180°C и выдерживали в таком режиме в течение 4 ч.

ПИ на основе соединения I и 4,4'-диаминотрифенилового эфира, *n*- и *m*-фенилендиаминов получали аналогичным образом; полимер на основе *n*-ксилилендиамина синтезировали при 120°C в течение 2.5 ч. ПИ на основе соединения I и гексаметилендиамина получали также при эквимольном соотношении исходных мономеров в присутствии 2 мас. % изоникотиновой кислоты, однако реакционный раствор с самого начала синтеза помещали в глицериновую или масляную баню с температурой 100°C.

Выход ПИ 98.5–99.0%, степень имидизации около 100%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Королев М.А., Сапожников О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1357.
2. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 538.
3. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
4. Zhubanov B.A. // Polym. Yearbook. 1987. V. 4. P. 149.
5. Kravtsova V.D., Zhubanov B.A. // Proc. of the KIEEME Summer Ann. Autumn Conf. 2000. V. 1. № 1. P. 255.
6. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
7. Болесов И.Г. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1974. Т. 19. С. 396.
8. Шайхразиева В.Ш., Тальвинский Е.В., Толстиков Г.А. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. № 7. С. 1452.
9. Bryce-Smith D. // Pure and Appl. Chem. 1968. V. 16. № 1. P. 47.
10. Уэйн Р. Основы и применение термической и фотохимической реакции / Пер. с англ. под ред. Никогсяна Д.Н. М.: Мир, 1991.
11. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Кожабекова Т.К. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 33.
12. Калугина Е.В., Блюменфельд А.Б., Новоторцев В.М., Савина М.Е. // Пласт. массы. 1996. № 2. С. 4.
13. Яманова Л.В. // Итоги науки и техники. Сб. ВИНИТИ. 1976. № 7.

Novel Fluorine-Containing Poly(imides)

B. A. Zhubanov*, V. D. Kravtsova*, and K. Kh. Bekmagambetova**

* Institute of Chemical Sciences, Ministry of Education and Science of Kazakhstan,
ul. Ch. Valikhanova 106, Almaty, 480100 Kazakhstan

** Almaty Institute of Power Engineering and Communication,
ul. Baitursynova 126, Almaty, 480013 Kazakhstan

Abstract—Novel soluble fluorine-containing alicyclic poly(imides) were synthesized through the reactions of tricyclodecenetetracarboxylic dianhydride (prepared by the sensitized UV irradiation of a solution of maleic anhydride in fluorobenzene) with various diamines. The basic thermal and mechanical properties of the synthesized polymers were studied.