

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИИМИДЫ С ГЕКСОКСИЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2007 г. А. Л. Рusanов\*, Л. Г. Комарова\*, М. П. Пригожина\*, А. А. Аскадский\*, Ю. Н. Маргалитадзе\*, Д. Ю. Лихачев\*\*, С. Агацо\*\*, К. Muellen\*\*\*

\*Институт элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Национальный автономный университет Мексики  
04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

\*\*\*Max-Plank-Institut für Polymerforschung Ackermanweg, 10  
D-55021, Mainz, Germany

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.  
Принята в печать 27.12.2006 г.

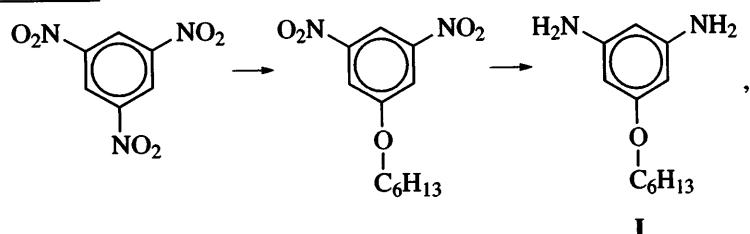
Не описанные ранее полиииды с гексоксильными боковыми группами получены взаимодействием 1-гексокси-3,5-диаминообензола с диангидридами двухъядерных ароматических тетракарбоновых кислот в условиях двустадийной полициклоконденсации в среде N-метилпирролидона. Показано, что введение гексоксильных заместителей приводит к увеличению растворимости полииидов с одновременным уменьшением их температур размягчения и термодеструкции, а также диэлектрических постоянных.

Ранее нами были описаны полиииды с метоксильными боковыми группами [1], характеризующиеся улучшенной растворимостью в органических растворителях по сравнению с аналогичными ПИ, свободными от метоксильных заместителей. Следует, однако, отметить, что метоксизамещенные ПИ растворяются лишь в фенольных растворителях, а их температуры размягчения превышают 300°C, что определяет про-

блематичность переработки этих полимеров в изделия.

С целью придания алcoxизамещенным ПИ улучшенной перерабатываемости в изделия мы осуществили синтез гексоксизамещенных ПИ, для чего использовали в качестве исходного соединения 1-гексокси-3,5-диаминообензол (I) [2].

Синтез соединения I был осуществлен в соответствии со схемой

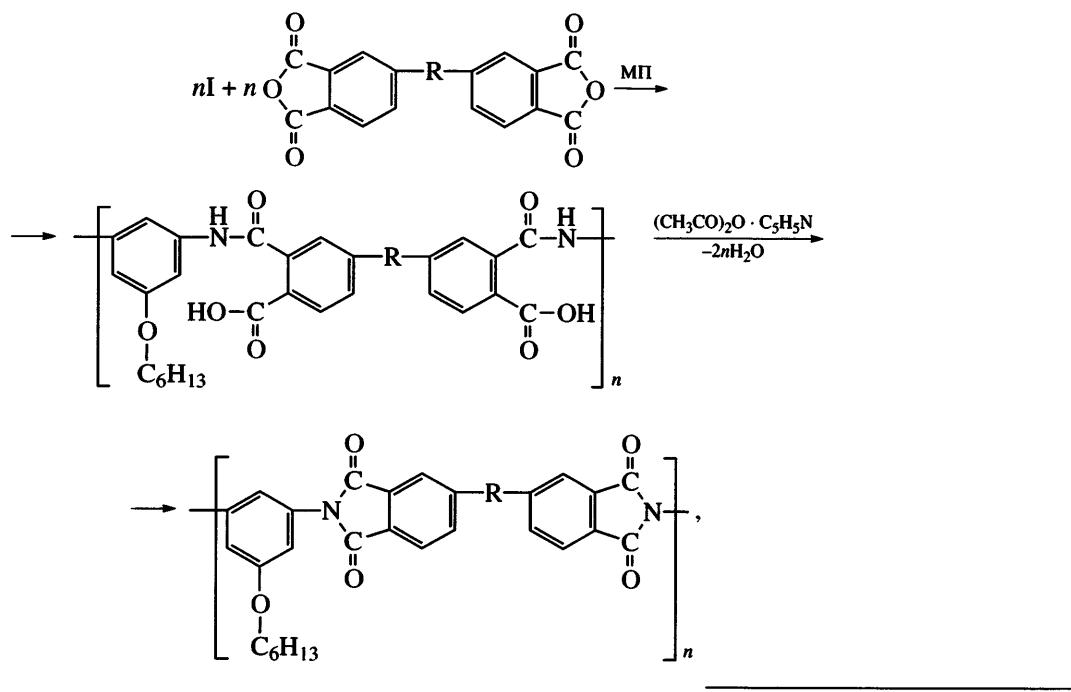


предполагающей использование 1,3,5-тринитробензола [3, 4] в качестве исходного соединения.

Строение соединения I было подтверждено данными спектроскопии ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и элементного анализа. Выход продукта составил 58%;  $T_{\text{пл}} = 57^\circ\text{C}$ .

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

Гексоксизамещенные ПИ синтезировали взаимодействием соединения I с диангидридами двухъядерных ароматических тетракарбоновых кислот – дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой, дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой, бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой, а также 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2'-бис-(3,4-дикарбоксифенил)пропана – в соответствии со схемой



где  $R = -$  (ПИ-1),  $O$  (ПИ-2),  $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$  (ПИ-3),  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CF}_3)_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$  (ПИ-4).

По аналогии с работой [1] все реакции синтеза ПИ проводили в среде  $N$ -метил-2-пирролидона (МП) при комнатной температуре с последующей катализитической имидизацией образующихся полиамидокислот (ПАК).

Синтез гексоксизамещенных ПИ протекал гомогенно и приводил к образованию полимеров, обладающих сравнительно высокими вязкостными характеристиками (таблица).

В ИК-спектрах всех ПИ наблюдалась максимумы поглощения при  $720, 1380, 1720$  и  $1780 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для отдельных фрагментов пятичленных имидных циклов, и отсутствовали максимумы, относящиеся к элементам незациклизо-

ванных фрагментов – амидных и карбоксильных групп.

Синтезированные ПИ растворялись в МП, ДМФА и *m*-крезоле. Кроме того, полимер ПИ-2 растворялся при нагревании в ТГФ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , а ПИ-4 – в тех же растворителях при комнатной температуре. Хорошая растворимость ПИ обусловлена их аморфной структурой и наличием в них гексоксильных заместителей.

Температура стеклования синтезированных ПИ лежала в пределах  $140$ – $150^\circ\text{C}$ , а температура 10%-ной потери массы – в интервале  $400$ – $420^\circ\text{C}$ . Температура 10%-ной потери массы не отражает термостойкости полимеров, так как деструкция гексоксильных боковых групп начинается при более низкой температуре и накладывается на удаление растворителя и воды. По совокупности перечисленных выше характеристик гексоксизамещенные ПИ сопоставимы с описанными ранее

#### Некоторые характеристики гексоксизамещенных ПИ

Полимер	$\eta_{\text{пр}}$ (МП, $25^\circ\text{C}$ ), дл/г	$T_{\text{размгч}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{10\%}$ , $^\circ\text{C}$	Свойства пленок при $25^\circ\text{C}$		
				прочность, МПа	удлинение, %	$\epsilon$
ПИ-1	1.12	170	410	101	6	3.01
ПИ-2	0.89	140	400	88	12	3.12
ПИ-3	0.94	150	420	94	8	3.15
ПИ-4	0.81	140	400	90	14	2.90

ПИ [5], содержащими перфторалкоксильные группы с сопоставимым количеством атомов углерода в заместителях.

Высокие вязкостные характеристики синтезированных ПИ в сочетании с их растворимостью в органических растворителях позволили получить на их основе прозрачные пленки, обладающие разрывной прочностью 88–101 МПа и разрывным удлинением 6–14%. Диэлектрические постоянные ПИ ( $\epsilon$ ), измеренные на пленках при относительной влажности 50%, лежат в пределах 2.90–3.15, т.е. они существенно ниже соответствующих характеристик обычных ароматических ПИ, но выше, чем у фторированных ПИ различного строения [6, 7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Трушин А.М., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Андреевский А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 883.

2. Mangel T., Eberhardt A., Scherf U., Bunz U.H.F., Muellen K. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 10. P. 571.
3. Radcliffe L.G., Pollitt A.A. // J. Soc. Chem. Ind. 1921. V. 40. 45T.
4. Garner W.E., Albernety C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. P. 213.
5. 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.
6. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
7. Maier G. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 3.

#### Poly(imides) Containing Hexoxy Side Groups

**A. L. Rusanov<sup>a</sup>, L. G. Komarova<sup>a</sup>, M. P. Prigozhina<sup>a</sup>, A. A. Askadskii<sup>a</sup>, Yu. N. Margalitadze<sup>a</sup>, D. Yu. Likhachev<sup>b</sup>, S. Araujo<sup>b</sup>, and K. Muellen<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> National Autonomous University of Mexico,  
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico

<sup>c</sup> Max-Plank-Institut fur Polymerforschung Ackermanweg, 10 D-55021, Mainz, Germany  
e-mail: komarova@ineos.ac.ru

**Abstract**—Novel poly(imides) containing hexoxyz side groups have been prepared through the interaction of 1-hexoxyz-3,5-diaminobenzene with binuclear aromatic tetracarboxylic dianhydrides under the conditions of two-stage polycondensation in N-methylpyrrolidone. It was shown that, upon incorporation of hexoxyz substituents, the solubility of the resulting polyimides is improved and, simultaneously, their softening and thermal degradation temperatures and dielectric constants are decreased.