

НОВЫЕ ПОЛИЭФИРФТАЛИМИДЫ, НА ОСНОВЕ БИС(*p*-АМИНОФЕНОКСИ) АРИЛЕНОВ И БИС(ЭФИРОФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ)

¹Кумыков Р.М.*, ¹Иттиев А.Б., ²Кяров А.А., ²Бамбетова К.В.

¹Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова

*kumykov.pga@mail.ru

*Проведено исследование в области синтеза растворимых, термо- и огнестойких полиэфирфталимидов на основе бис(*p*-аминофеноксид)ариленов и бис(фталевых ангидридов). Рассмотрены основные пути получения полиэфирфталимидов – взаимодействием бис(*p*-аминофеноксид) ариленов с бис(эфирофталевыми ангидридами) с применением реакции полициклоконденсации. Показана эффективность использования бис(*p*-аминофеноксид) ариленов, содержащих две простые эфирные связи в исходных. Установлено, что полученные полимеры имеют достаточно большие интервалы температур размягчения и активной деструкции. Установлена взаимосвязь их структуры и свойств. Изучено влияние дихлорэтиленовых, карбонильных и простых эфирных группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.*

Ключевые слова: полициклоконденсация, полиэфирфталимид, катализатор, растворимость, термостойкость, огнестойкость.

NEW POLYESTERPHTHALIMIDES BASED ON BIS(*p*-AMINOPHENOXY) ARYLENES AND BIS(ETHEROPHTHALIC ANHYDRIDES)

¹Kumykov R.M., ¹Ittiev A.B., ²Kyarov A.A., ²Bambetova K.V.

¹Kabardino-Balkarian State Agrarian University

²Kabardino-Balkarian State University

*A study has been conducted in the synthesis of soluble, thermo- and flame-resistant polyetherphthalimides based on bis(*p*-aminophenoxy)arylenes and bis(phthalic anhydrides). The main ways of obtaining polyetherphthalimides are considered – by the interaction of bis(*p*-aminophenoxy) arylens with bis(etherophthalic anhydrides) using a polycyclocondensation reaction. The effectiveness of the use of bis(*p*-aminophenoxy) is shown. Arylenes containing two simple ether bonds in the initial ones, it was found that the obtained polymers have sufficiently large temperature ranges of softening and active destruction. The interrelation of their structure and properties has been established. The influence of dichloroethylene, carbonyl and simple ether groups between the phenyl nuclei of central fragments of macromolecules on the solubility, thermal and strength properties of synthesized polymers has been studied.*

Keywords: polycyclocondensation, polyether phthalimide, catalyst, solubility, heat resistance, fire resistance.

Высокотехнологические отрасли промышленности предъявляют все более высокие требования к применяемым в них полимерам и материалам на их основе. Особое внимание в этом направлении привлекали полиариленэфиримиды, обладающие комплексом ценных, а иногда уникальных физико-химических и механических свойств [1–3]. Однако следует отметить, что полиариленэфиримиды, базирующиеся на наиболее доступных ароматических диаминах и диангидридах ароматических дикарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия.

Улучшение плавкости и растворимости полиэфиримидов без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них «кардовых» группировок [4], объемистых заместителей типа фенильных [5] или феноксидных [6–8], а также гибких «мостиковых» фрагментов [9–11].

Другим важным подходом повышения растворимости и плавкости синтетических материалов является создание их путем подбора сырьевых материалов, приводящих к новым композиционным материалам, сочетающим лучшие качества различных классов полимеров.

Использование этих подходов позволяет оптимизировать свойства синтетических материалов под конкретные условия эксплуатации и расширить возможности их использования путем получения материалов с набором новых технологических и эксплуатационных характеристик.

В настоящем исследовании рассмотрены два основных подхода к созданию таких полимеров с улучшенными, технологическими свойствами и перспективами их применения для производства легкоперерабатываемых полиэфиримидариленов и материалов на их основе, по сравнению с известными полиариленэфиримидами. В работе приводятся свойства синтезированных материалов, как обоснование для создания теплостойких композиционных материалов.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания полиариленэфирфталимидов на основе бис(*n*-аминофенокси)ариленов, и бис(эфирофталевых ангидридов), содержащих между *n*-фениленовыми фрагментами чередующиеся электродонорные (простые эфирные -O-) и электроноакцепторные (карбонильная, 1,1-дихлорэтиленовая) мостиковые группировки.

В данной работе в качестве подобных ароматических диаминов были использованы 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенон.

В качестве сомономеров этим диаминам были использованы бис(эфирофталевые ангидриды), в частности диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(1,6-дикарбоксифталоил)фенил]этилен и 4,4'-бис(1,6-дикарбоксифталоил)бензофенон [12, 13]

Синтез полимеров, содержащих пятичленные имидные циклы в макромолекулах, представляется особенно интересным для получения растворимых в органических растворителях и отличающиеся высокими температурами стеклования и хорошей термостабильностью. Вот почему в продолжение исследований в данной области нами были получены новые полиэфирфталимиды содержащие дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы, как 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)ариленах в так и в бис(эфирофталевых ангидридах).

Экспериментальная часть

Синтез мономеров

Диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(1,6-дикарбоксифталоил)фенил]этилена ($T_{пл}=100-102\text{ }^{\circ}\text{C}$), 4,4'-бис(1,6-дикарбоксифталоил)бензофенона ($T_{пл}\text{ }228-230\text{ }^{\circ}\text{C}$) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из смеси толуол + уксусный ангидрид.

4,4'-бис(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенон были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах [16, 17]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой. $T_{пл}=147-149\text{ }^{\circ}\text{C}$, $132-134\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150-151\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Синтез полимеров

*Синтез полиэфирфталимидов на основе бис(*n*-аминофенокси)ариленов и бис(эфирофталевых ангидридов).* В четырехгорлую колбу объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и холодильником, помещали 0,01 моля бис(*n*-аминофенокси)арилена, 0,014 моля бензойной кислоты и 50 мл свежеперегнанного *m*-крезола. Смесь нагревали до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в образовавшийся раствор при перемешивании в течение 1 ч порциями прибавляли 0,01 моля бис(эфирофталевых ангидридов). После этого температуру поднимали до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и реакционную смесь перемешивали при этой температуре 6 ч. Затем температуру поднимали до $190-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивали при этой температуре еще 7 ч. После окончания реакции смесь охлаждали до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выливали в 500 мл метанола. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом и высушивали при $120\text{ }^{\circ}\text{C}/267\text{ Па}$.

Исследование полиэфирфталимидов

Приведенные вязкости полимеров измеряли для 0,5 %-ных растворов полимеров в МП при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с применением вискозиметра Оствальда.

ИК-спектры полимеров записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5–6 мк.

Термостойкость полимеров изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град./мин . За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 10 % исходной массы полимера.

Температуры размягчения полимеров определяли на приборе Цейтлина.

Кислородные индексы полимеров определяли на приборе Stanton-Rekraft.

Результаты и их обсуждение

Синтез мономеров бис(*n*-аминофеноксид)ариленов и бис(эфирофталевых ангидридов)

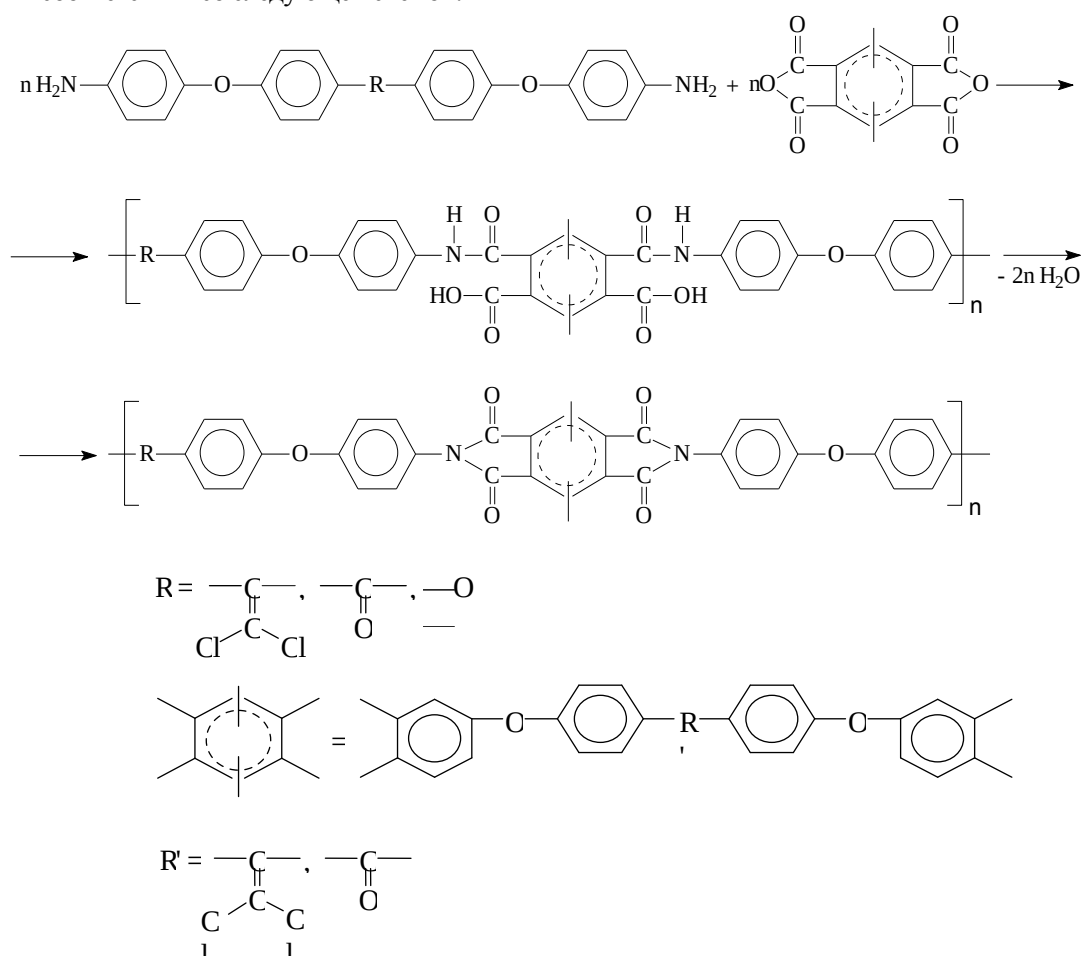
4,4'-бис(*n*-аминофеноксид)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-аминофеноксид)фенил]этилен и 4,4'-бис(*n*-аминофеноксид)бензофенон были получены взаимодействием соответственно 4,4-диоксидифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис(4-оксифенил)этилена и 4,4-диоксидбензофенона с двукратным мольным количеством *para*-нитрохлорбензола, приводящие к образованию соответственно 4,4'-бис(*n*-нитрофеноксид)дифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-нитрофеноксид)фенил]этилена и 4,4'-бис(*n*-нитрофеноксид)бензофенона, восстановлением которых получали 4,4'-бис(*n*-аминофеноксид)дифенил оксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-аминофеноксид)фенил]этилен и 4,4'- бис(*n*-аминофеноксид)бензофенон.

Бис(эфирофталевые ангидриды) были получены взаимодействием двукратных мольных количеств 3-нитро-*N*-метилфталимида с бисфенолятами – производными хлораля в среде диполярных апротонных растворителей [18]. Реакция превращения гидроксильных групп бис-фенолов связаны, в первую очередь, с переводом в бис-феноляты, энергично взаимодействующие с активированными ароматическими нитро-*N*-алкилфталимидами. Так при взаимодействии бис-фенолятов с *N*-метил-3-нитрофталимидами в среде ДМСО при температуре 60 °С в течение 12 часов. были получены диимиды, содержащие две простые эфирные связи; гидролиз (щелочной) этих диимидов привел к получению бис(эфирофталевых кислот), которые далее были превращены в бис(эфирофталевые ангидриды).

Синтез и исследование полиэфирфталимидов

Синтезы полиэфирфталимидов были проведены в диполярных апротонных растворителях (*m*-крезол, *N*-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид) с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора в течение 14 ч. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя *m*-крезола. Все реакции в *m*-крезоле приводили к образованию полиэфирфталимидов с количественными выходами.

Синтез полиэфирфталимидов на основе бис(*n*-аминофеноксид)ариленов и бис(эфирофталевых ангидридов) был осуществлен в соответствии со следующей схемой:



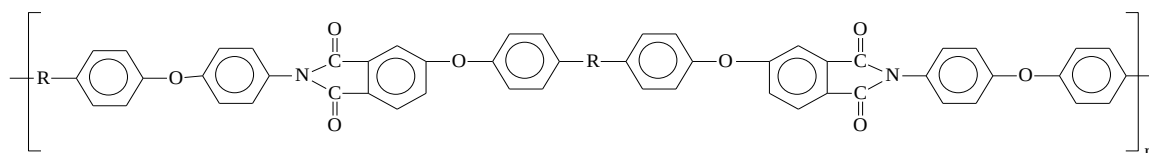
Реакции синтеза всех полимеров в течение всего процесса протекали в гомогенных растворах без выделения каких-либо гель-фракций, что наблюдается при каталитической поликонденсации двустадийным способом.

Строение синтезированных полиэфирфталимидов было подтверждено данными ИК-спектроскопии, и в частности, наличием в спектрах всех полимеров максимумов поглощения в областях 1780 и 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ имида), 1380 см^{-1} (третичный атом азота) и 720 см^{-1} , приписываемых пятичленным имидным циклам [19–20].

Основные свойства полученных полиэфирфталимидов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые характеристики полиэфирфталимидов общей формулы



-R-	-R'-	$\eta_{\text{прив}}, \text{дл/г}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	КИ, %	$\delta_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$
		0,68	260	480	46	124	17
		0,72	280	500	40	128	17
		0,71	270	490	40	128	17
		0,90	310	510	32	130	18
-O-		0,82	275	490	42	126	17
		0,78	290	480	34	128	18

Все полиэфирфталимиды растворимы в *m*-крезоле, тетрахлорэтано, *N*-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде.

Вязкость растворов этих полимеров в *m*-крезоле достаточно высока (0,68-0,90 дл/г) (см. табл. 1), что по-видимому, связано с высокой основностью использованных диаминов и соответствует молекулярным массам от 40000 до 50000 (метод Арчибальда) [18]. Температуры размягчения полимеров находятся в области $260\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$; 10 %-ной потере массы соответствует область $480\text{--}510\text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 1).

Кислородные индексы полиэфирфталимидов сравнительно невысоки (32–46) (см. табл. 1), причем полиэфирфталимиды, содержащие дихлор этиленовые группы характеризуются более высокой огнестойкостью, что по видимому связано с наличием дихлорэтиленовых групп в цепях макромолекул [19].

Пленки на основе полиэфирфталимидов были получены поливом из раствора тетрахлорэтана на стеклянную подложку с последующим упариванием растворителя. Исходные прочностные характеристики полученных таким образом пленок при комнатной температуре приведены в табл. 2. Полученные пленки характеризуются умеренными значениями прочности на разрыв ($\sigma_p = 124\text{--}130\text{ МПа}$) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 17\text{--}18\%$).

Особенностью всех синтезированных полиэфирфталимидов является хорошая растворимость в органических растворителях, а значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения определяет возможность их переработки в изделия известными методами и методом 3D-печати [20].

Библиография

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. С. 327.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A.L. Praktikal Guide to Polyimides. Shawbury: Rapra. England, 2007. P. 11.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // Пласт. массы. 1991. № 11. С. 3–9.
5. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлорала. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, № 6. С. 3–17.
6. Rajaskar S., Venkatesan D. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction // Polym. Polym. Compos. 2012. V. 20. P. 845–852.
7. Kobayashi Sh., Mullen K. Polyetherimide // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10.
8. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л., Вологиров А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных простых ароматических олигоэфиров и полиэфиров // Пласт. массы. 2008. № 10. С. 17–20.
9. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала и ДДТ. // Материаловедение, 2008, № 2. С. 34–37.
10. Беломоина Н.М., Bruma M., Damaceanu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. // Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил) – 1,1, 3,3-тетраметилдисилоксана // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52, № 4. С. 1–4.
11. Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые хлорсодержащие полиэфирфтал-имиды на основе производных хлорала // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 54, № 8. С. 43–46.
12. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Рига: Изд-во «Lambert». 2018. 150 с.
13. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоилбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 10. С. 14–19.
14. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые ароилен-бис-(нафталевые ангидриды) и полинафтоилбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе // Пласт. массы. 2008. № 6. С. 21–23.
15. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые бис-(эфирофталевые ангидриды) и полиэфирфтал-имиды с улучшенной растворимостью на их основе // Пласт. массы. 2007. № 10. С. 17–20.
16. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Новые хлорсодержащие полиариленэфиры и полиариленэфиркетоны на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлорариленов – производных хлорала // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 11. С. 14–19.
17. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетов К.В. Реакции синтеза простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 7. С. 4–20.
18. Русанов А.Л., Батиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.
19. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Новые ароматические динитропроизводные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61, № 2. С. 4–14.
20. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Теунова К.Х., Хаширова С.Ю. Методы синтеза полиэфиримидов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 6. С. 4–14.