

Растворимые полиариленэфиримиды на основе *bis*(*n*-аминофенокси) ариленов и ароилен-*bis*(нафталевых ангидридов) Soluble polyarylene etherimides based on *bis*(*p*-aminophenoxy)arylenes and aroylene *bis*(naphthalic anhydrides)

Р.М. КУМЫКОВ¹, А.Б. ИТТИЕВ¹, Э.А. АГОЕВА²

R.M. KUMYKOV¹, A.B. ITTIEV¹, E.A. AGOEVA²

¹ Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова, Нальчик, Россия

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

¹ Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Nalchik, Russia

² Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik, Russia

kumykov.pga@mail.ru

Проведено исследование в области синтеза растворимых, термо- и огнестойких полиариленэфиримидов на основе *bis*(*n*-аминофенокси)ариленов и ароилен-*bis*(нафталевых ангидридов). Показана эффективность использования *bis*(*n*-аминофенокси)ариленов, содержащих две простые эфирные связи в исходных диаминах, в качестве сомономера ароилена (*bis*-нафталевым ангидридам) для получения полиариленэфиримидов с высокими термическими и эксплуатационными характеристиками. Изучено влияние их структуры на свойства целевых полимеров. Установлено, что полученные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и имеют достаточно большие интервалы температур размягчения и активной деструкции.

Ключевые слова: полициклоконденсация, полиариленэфиримид, полиэфирнафтилимид, катализатор, растворимость, термостойкость, огнестойкость

A study has been conducted in the field of synthesis of soluble, thermo- and flame-resistant polyarylene etherimides based on *bis*(*p*-aminophenoxy)arylene and aroylene *bis*(naphthalic anhydrides). The efficiency of using *bis*(*p*-aminophenoxy)arylenes containing two simple ether bonds in the initial diamines as a comonomer of aroylene (*bis*-naphthalic anhydrides) for the production of polyarylene etherimides with high thermal and operational characteristics is shown. The influence of their structure on the properties of target polymers has been studied. It was established that the obtained polymers have good solubility in organic solvents and have fairly large ranges of softening and active destruction temperatures.

Keywords: polycyclocondensation, polyaryleneetherimide, polyether naphthylimide, catalyst, solubility, heat resistance, fire resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-32-36

Введение

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1–3], интенсивно исследуемых в связи с развитием высоких технологий, основное место занимают полиариленэфиримиды, характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [4–6]. Однако следует отметить, что полиариленэфиримиды, базирующиеся на наиболее доступных ароматических диаминах и диангиридах 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 полиариленэфиримидов без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них «кардовых» группировок [7], объемистых заместителей типа фенильных [8] или феноксидных [9–11], а также гибких «мостиковых» фрагментов [11–13].

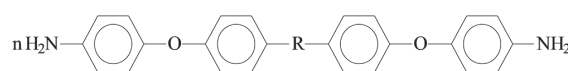
Другим важным подходом повышения растворимости и плавкости синтетических полимеров является создание их путем подбора сырьевых компонентов, приводящих к новым полимерным материалам, сочетающим лучшие качества различных классов полимеров.

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

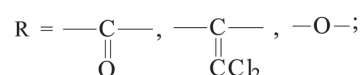
В настоящей статье рассмотрены два основных подхода к созданию таких полимеров с улучшенными по сравнению с известными полиариленэфиримидами технологическими свойствами и перспективой их применения для производства легко перерабатываемых полиариленэфиримидов и материалов на их основе. В работе приводятся свойства синтезированных полимеров как обоснование для создания термостойких композиционных материалов.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания полинафтилэфиримидариленов на основе *bis*(*n*-аминофенокси)ариленов и ароилена-*bis*(нафталевых 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'-*bis*(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-*bis*[4(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-*bis*(*n*-аминофенокси)бензофенон:

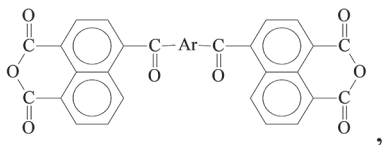


где

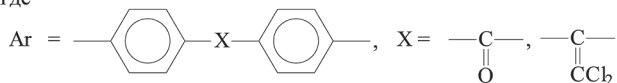


В качестве сомономеров для этих диаминов были использованы ароилена-*bis*(нафталевые ангидриды), в частности, диангириды 1,1-дихлор-2,2-*bis*[4-(1,8-дикарбоксихаптоил)фенил]этилен и

4,4'-бис(1,8-дикарбокси-нафтоил-4)бензофенон соответственно, поскольку полимеры на основе бис(нафталевых ангидридов) имеют важные преимущества перед бис(фталевыми ангидридами) [9,14,15]:



где



Синтез полимеров, содержащих шестичленные имидные циклы в макромолекулах, представляется особенно интересным для получения продуктов, растворимых в органических растворителях и отличающихся высокими температурами стеклования и хорошей термостабильностью. Эти обстоятельства предопределили наш интерес к синтезу новых полинафтилэфиримидов, содержащих дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы, как в 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)ариленах, так и в ароилен-бис(нафталевых ангидридах).

Экспериментальная часть

Синтез мономеров:

– диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена ($T_{пл.}$ 267–269 °С), 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)

бензофенона ($T_{пл.}$ 313–315 °С) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из уксусного ангидрида.

– 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. Их температуры плавления составили 147–149 °С, 132–134 °С и 150–152 °С соответственно.

Синтез полимеров:

*Синтез полинафтилэфиримидов на основе бис(*n*-аминофенокси)ариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов).*

В четырехгорлую колбу объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и холодильником, помещали 0,01 моля бис(*n*-амино фенокси)арилен, 0,014 моля бензойной кислоты и 50 мл свежеперегретого *m*-крезола. Смесь нагревали до 120 °С, и в образовавшийся раствор при перемешивании в течение 1 ч порциями прибавляли 0,01 моля ароилен-бис(нафталевого ангидрида). После этого температуру поднимали до 170 °С и реакцию смесь перемешивали при этой температуре 6 ч. Затем температуру поднимали до 190–200 °С и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. После окончания реакции смесь охлаждали до 70 °С и выливали в 500 мл метанола. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом и высушивали при температуре 120 °С, давлении 267 Па.

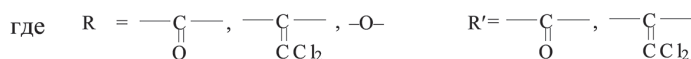
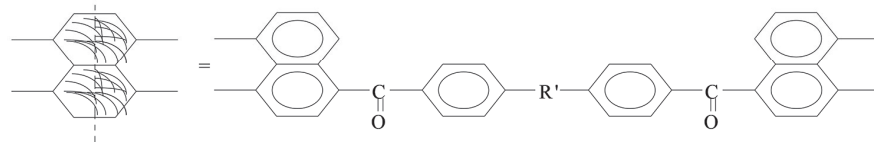
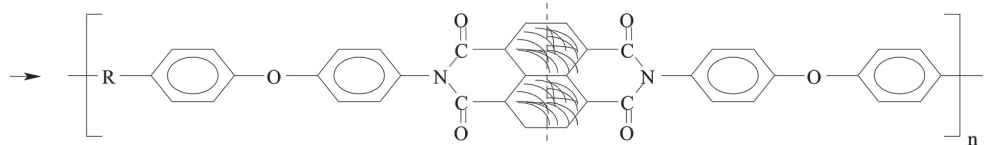
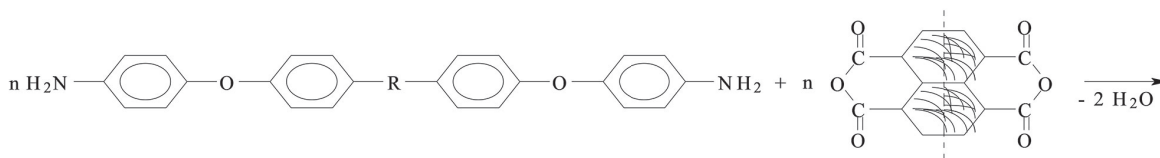
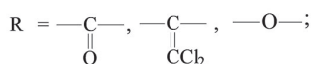
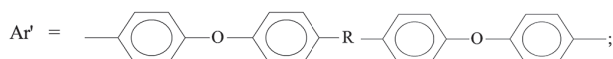
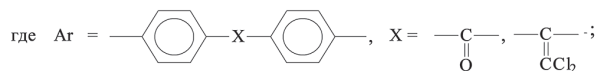
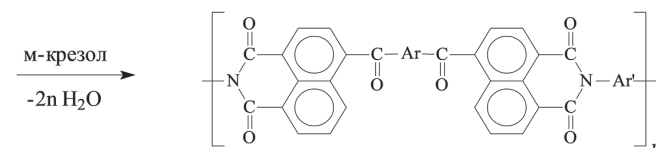
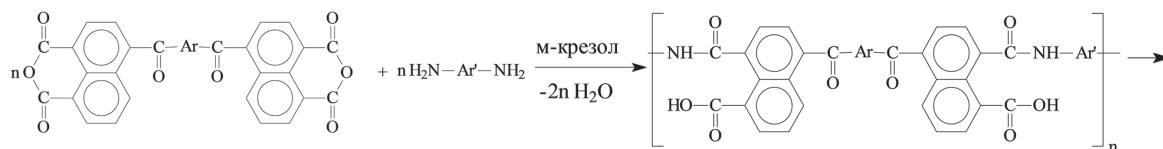


Схема 1.

Исследование полученных полимеров

Приведенные вязкости полимеров измеряли в вискозиметре Оствальда с висязим уровнем при температуре 25°C для концентраций 0,5 г/дл в N-метил-2-пирролидоне. ГОСТ 18249-72.

ИК-спектры полимеров записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer (Bruker, Германия) с применением пластин KBr толщиной 5–6 мкм в диапазоне длин волн от 10 до 28000 см⁻¹ (360 нм).

Полимерные пленки получены из раствора N-метил-2-пирролидона при комнатных условиях и высушены в вакууме в течение 16–24 часов при 80–100 °C до постоянной массы.

Термостойкость полимеров изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200 (Seiko Robotic США). Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 10% исходной массы полимера, равной 0,05 г при массе образца 0,5 г.

Термомеханические измерения проводили на приборе УИП-70 при постоянной нагрузке (растяжение сжатия 0,08 МПа). За температуру размягчения полимера принимали точку пересечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Кислородные индексы полимеров определяли на приборе Stanton-Recroft.

Воспламеняемость образцов в виде тонких полосок приблизительно размеров 120×7×3 мм определяли путем измерения их кислородных индексов (0,1 с) в соответствии со стандартом ASTM D2863 с использованием модуля Stanton-Redcroft FTA.

Деформационно-прочностные свойства полимеров исследованы в условиях одноосного растяжения (зависимость условного напряжения от относительной деформации) на приборе Поляни при

температуре 20°C, относительной скорости растяжения 0,017 с⁻¹ и различных скоростях деформации в соответствии с ГОСТ 14236-81.

Рентгеноструктурный анализ проведен универсальным рентгеновским дифрактометром DX-2700ВН (Китай) в соответствии с ГОСТ Р 56811–2015

Результаты и их обсуждение

Синтез мономеров

Синтез бис(п-аминофенокси)ариленов и ароилен-бис(нафтале-вых ангидридов):

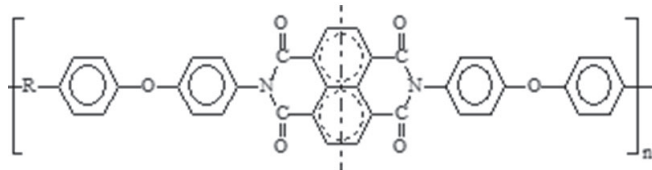
– 4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(п-аминофенокси)бензофенон были получены взаимодействием соответственно 4,4-диоксидифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис(4-оксифенил)этилена и 4,4-диоксибензофенона с двукратным мольным количеством пара-нитрохлорбензола, приводящим к образованию соответственно 4,4'-бис(п-нитрофенокси)дифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(п-нитрофенокси)фенил]этилена и 4,4'-бис(п-нитрофенокси)бензофенона, восстановлением которых получали 4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(п-аминофенокси)бензофенон.

– ароилен-бис(нафталевые ангидриды) получали в три стадии: на первой стадии из аценафтена и дихлорангидридов дикарбоновых кислот получали бис-аценафтилы, которые затем окисляли до бис(нафталевых кислот), а последние дегидратировали в целевые ангидриды.

Синтез и исследование полинафтилэфиримидов:

Синтезы полинафтилэфиримидов были проведены в диполярных апротонных растворителях (м-крезол, N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид) с использованием бензойной кислоты в каче-

Таблица 1. Некоторые свойства полинафтилэфиримидов на основе бис(п-аминофенокси) ариленов и и ароилен-бис(нафталевых ангидридов) общей формулы:



-R-		$\eta_{прив}^*$, дл/г	$T_{пл.}$, °C	$T_{дест. (10\%)}$, °C	КИ, %
		0,88	290	500	45
		0,94	350	550	32
		0,90	310	510	40
		0,84	310	520	40
-O-		1,06	300	500	36
-O-		1,10	330	510	34

* приведенная вязкость 0,5% раствора полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°C.

стве катализатора в течение 14 часов. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя *m*-крезола. Все реакции в *m*-крезоле приводили к образованию полинафтилэфиримидов с количественными выходами.

Синтез полинафтилэфиримидов на основе *bis*(*n*-аминофенокси)-ариленов и арилен-*bis*(нафталевых ангидридов) был осуществлен в соответствии со схемой 1.

Реакции синтеза всех полимеров в течение всего процесса протекали в гомогенных растворах без выделения каких-либо гелефракций.

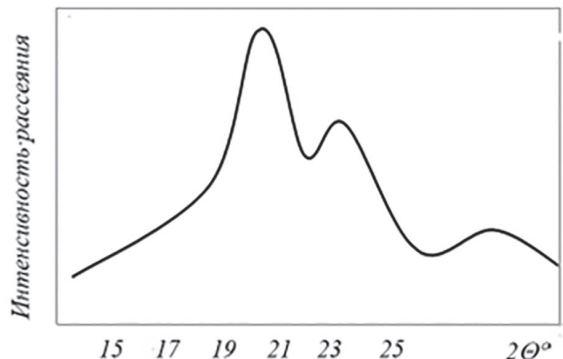


Рис. 1. Дифрактограмма полинафтилэфиримида.

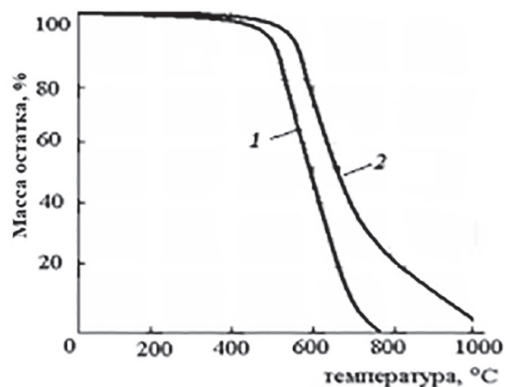
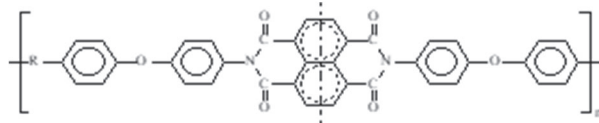


Рис. 2. Кривые динамического ТГА полинафтилэфиримидов на основе 4,4'-*bis*(*n*-аминофенокси)бензофенона, 4,4'-*bis*(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона (1) и 1,1-дихлор-2,2-*bis*[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена (2) (воздух, скорость нагрева $\Delta T = 0,075^\circ/\text{сек}$).

Таблица 2. Некоторые характеристики пленок на основе полинафтилэфиримидов общей формулы:



-R-		Прочностные характеристики образцов			
		исходные при 25 °С		после 1000 ч термостарения при 250°С	
		δ_p , МПа	ϵ_p , %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
		130	18	132	18
		130	20	128	18
		125	17	122	17

Структура полимеров была подтверждена данными ИК-спектроскопии, показавшими отсутствие незащелоченных фрагментов в полимере и, в частности, наличие в спектрах всех полимеров максимумов поглощения в области 1780–720 см^{-1} карбонильной группы шестичленного имидного цикла и в области 1380 см^{-1} , характерной для третичного атома азота в имидном цикле.

Основные свойства полученных полинафтилэфиримидов, представлены в табл. 1.

Все полинафтилэфиримиды растворимы в *m*-крезоле, тетрагидрофуране, N-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, а также частично в хлороформе.

В основном (большинство) полиарилэфиримидов имеют аморфное строение. Рентгеноструктурное исследование синтезированных полинафтилэфиримидов показало, что полимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-*bis*[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилена, 4,4'-*bis*(*n*-аминофенокси)бензофенона и 4,4'-*bis*(*n*-аминофенокси)дифенилоксида имеют кристаллическое строение.

Дифрактограмма полинафтилэфиримида на основе 4,4'-*bis*(*n*-аминофенокси)бензофенона и диангирида 4,4'-*bis*(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона приведена на рис. 1. Она содержит три максимума в области углов $20,5^\circ 2\theta$, $23,5^\circ 2\theta$ и $28,5^\circ 2\theta$, которые подтверждают кристаллическое строение полученных полимеров.

Вязкость растворов этих полимеров в N-метил-2-пирролидоне достаточно высока (0,9–1,1 дл/г) (табл. 1), что, по-видимому, связано с высокой основностью использованных диаминов и соответствует среднемассовым молекулярным массам от 48000 до 60000 (метод Арчибальда) [18]. Температуры размягчения полимеров находятся в области 350–360 °С. 10%-ной потере массы по данным ТГА соответствует область 510–530 °С (рис. 2, табл. 1).

Кислородные индексы полинафтилэфиримидов сравнительно невысоки 32–40 % (табл. 1), причем полинафтилэфиримиды, содержащие дихлорэтиленовые группы, характеризуются более высокой огнестойкостью, что связано с наличием дихлорэтиленовых групп в цепях макромолекул [19].

Пленки на основе полинафтилэфиримидов были получены литьем из раствора в N-метил-2-пирролидоне 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 ($\sigma_p = 125\text{--}130$ МПа) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 17\text{--}20$ %).

Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч при температуре 250 °С, граничащей с областью размягчения этих полимеров

(около 290°C), не привело к существенной потере прочностных характеристик пленок (табл. 2). Более того, термостарение пленки на основе бензофенон-(*бис*-нафталявого ангидрида) приводило к некоторому возрастанию ее прочности при разрыве. Величины удлинений при разрыве пленок, содержащих дихлорэтиленовые группы, несколько уменьшились в результате термостарения, что может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также отверждения по двойной связи: $C=CCl_2$ [20].

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

Литература

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. С. 123–127. ISBN: 5-7237-0546-6.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. 328 С.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A. L. Practical Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England. 2007. 91 P. ISBN: 978-1-84735-058-9.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // Пластические 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, вып. 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. DOI:10.1177/096739111202000911.
7. Kobayashi Sh., Mullen K. Polyetherimide/ Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2015. P. 1–10. DOI:10.1007/978-3-642-29648-2.
8. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л., Вологиров А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных простых ароматических олигоэфиров и полиэфиров // Пластические массы. 2008. №10. С. 17–20. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-10-12.
9. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтиллимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала и ДДТ // Материаловедение. 2008. №2. С. 34–37.
10. Беломоина Н.М., Bruma M., Damascanu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангидрида 1,3-*бис*(3,4-дикарбок-сифенил) – 1,1, 3,3-тетраметил дисилоксана // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52(А), №4. С. 1–4.
11. Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые хлорсодержащие полиэфирфталимиды на основе производных хлорала // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 54, вып. 8. С. 43–46.
12. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Саарбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. 2018. 150 с. ISBN:978-613-9-85628-2.
13. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 6, вып. 10. С. 14–19.
14. Кумыков Р.М., Микитаев А. К., Русанов А. Л. Новые ароилен-*бис*-(нафталявые ангидриды) и полинафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе // Пластические массы, 2008, №6, С. 21–23.
15. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые *бис*-(эфирофталевые ангидриды) и полиэфирфталимиды с улучшенной растворимостью на их основе. // Пластические массы, 2007, №10. С. 17–20
16. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Новые хлорсодержащие полиариленазыры и полиариленазыркетоны на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлорариленов – производных хлорала // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, вып. 11. С. 14–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20186201.5767.
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, вып. 7. С. 4–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6325.
18. Русанов А.Л., Батиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы. // Пластические 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, вып. 2. С. 4–14. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5613.
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, вып. 6. С. 4–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5892.