

# Новые полинафталимиды на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлор ариленов и ароилен-бис(нафталевого ангидрида) с улучшенной растворимостью, термо- и огнестойкостью

## New polynaphthylimides based on 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes and aroylene-bis(naphthalic anhydrides) with improved solubility, thermal and fire resistance

*Р.М. КУМЫКОВ<sup>1</sup>, А.Б. ИТТИЕВ<sup>1</sup>, К.В. БАМБЕТОВ<sup>2</sup>*

*R.M. KUMYKOV<sup>1</sup>, A.B. ITTIEV<sup>1</sup>, K.V. BAMBEVTOV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова, г. Нальчик

<sup>2</sup> Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, г. Москва

<sup>1</sup> Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Nal'chik

<sup>2</sup> I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)

kumykov.pga@mail.ru

Не описанные ранее растворимые полинафталимиды получены взаимодействием 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов с ароилен-бис(нафталевыми ангидридами), содержащими дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы. Изучено влияние вводимых в ароматические ядра атомов хлора, дихлорэтиленовых, карбонильных и метиленовых группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.

*Ключевые слова:* полинафталиимид, полициклоконденсация, огнестойкость, растворимость, катализатор

Soluble polynaphthylimides not previously described were obtained by reacting 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes with aroylene-bis(naphthalic anhydrides) containing dichloroethylene, ether, and carbonyl groups. The influence of introduced chlorine atoms into aromatic nuclei, dichloroethylene, carbonyl and methylene groups between the phenyl nuclei of the central fragments of macromolecules on the solubility, thermal and strength properties of the synthesized polymers has been studied.

*Keywords:* polynaphthylimide, polycyclocondensation, fire resistance, solubility, catalyst

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-10-12

### Введение

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1–3], интенсивно исследуемых в связи с развитием высоких технологий, основное место занимают полинафталимиды (ПНИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [4–6]. Однако следует отметить, что ПНИ, базирующиеся на наиболее доступных 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 ПНИ 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]. Два последних подхода [9–13] представляются более эффективными и применительно к синтезу ПНИ с повышенной растворимостью в органических растворителях со значительной разницей между температурами размягчения и начала деструкции.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания ПНИ, содержащих комбинации объемистых заместителей и гибких «мостиковых» группировок за счет использования в качестве исходных соединений диангидридов – 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона, 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)дифенилоксида и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)-фенил]этилена, а также диаминов, содержащих одновременно объемистые атомы хлора в ароматических ядрах и гибкие «мостиковые» группы, в частности 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)кетон и 2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)метан.

### Экспериментальная часть

#### Синтез мономеров

Диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена ( $T_{пл.} = 267–268^{\circ}\text{C}$ ), 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона ( $T_{пл.} = 313–314^{\circ}\text{C}$ ) и 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)дифенилоксида ( $T_{пл.} = 309–310^{\circ}\text{C}$ ) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из уксусного ангидрида.

1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенон и 3,3'-диамино-4,4'-дихлордифенилметан были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах [16–19]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой;  $T_{пл.} = 143–144^{\circ}\text{C}$ ,  $164–166^{\circ}\text{C}$ ,  $106–107^{\circ}\text{C}$  соответственно.

#### Синтез полимеров

Синтез полинафталимидов на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов и ароилен-бис(нафталевого ангидрида) был осуществлен в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили при температуре  $140–170^{\circ}\text{C}$  в течение 7 часов, затем температуру поднимали до  $190–200^{\circ}\text{C}$  и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. Полимер выделяли из реакционной массы высаживанием в метанол.

#### Исследование полимеров

Приведенные вязкости ПНИ измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в МП при  $25^{\circ}\text{C}$  с применением вискозиметра Оствальда. ИК-спектры ПНИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5–6 мк.

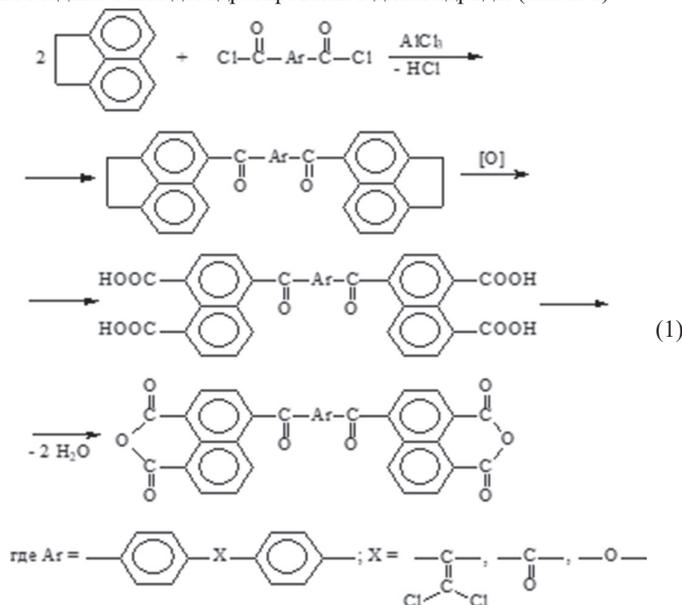
Термостойкость ПНИ изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения

проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5% исходной массы ПНИ.

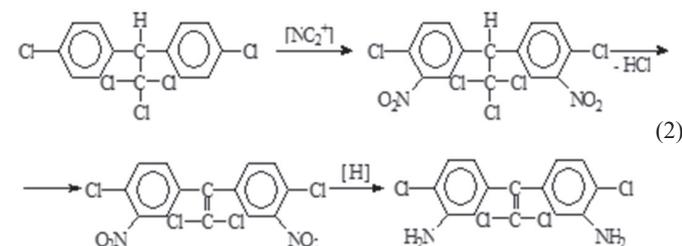
Температуры размягчения ПНИ определяли на приборе Цейтлина. Кислородные индексы ПНИ определяли на приборе Stanton-Rekraft.

#### Обсуждение результатов

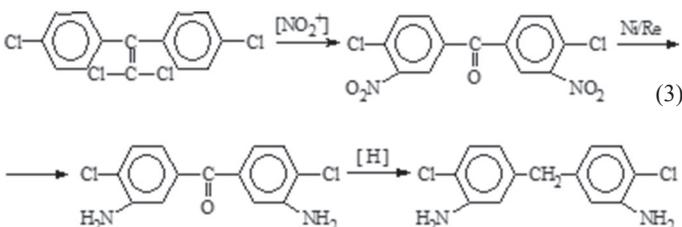
Метод получения ароилен-бис(нафталевых ангидридов) представляет собой трехстадийный процесс [14, 15]. На первой стадии из двух молей аценафтена и дихлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях реакции Фриделя-Краффта были получены бис-аценафтилы, которые затем окисляли до бис-(нафталевых кислот), а последние были дегидратированы в диангидриды (схема 1).



1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен был получен в результате постадийного процесса [16–19] (схема 2), включающего конденсацию хлорала с двукратным мольным количеством хлорбензола [16]; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана [17, 18]; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этана до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этилена [19]; восстановление последнего до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилена [19].

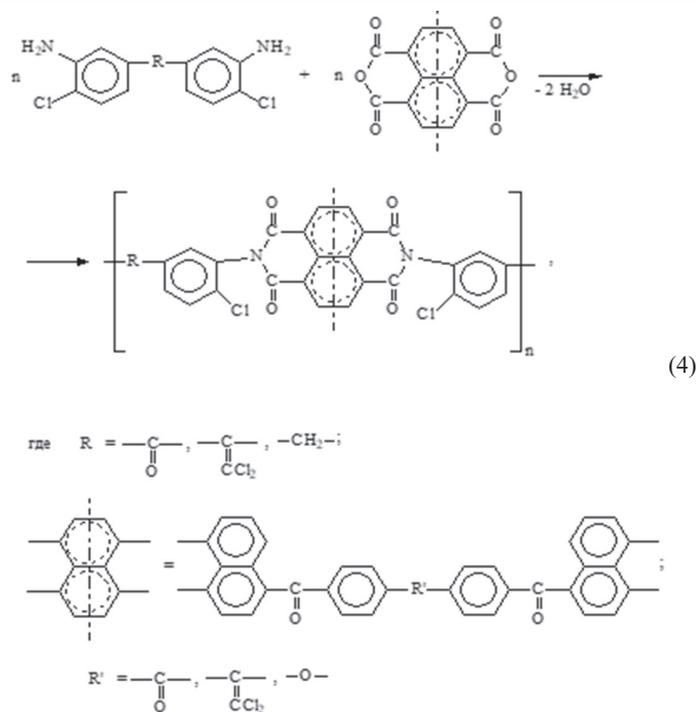


В результате нитрования 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилена был получен 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенон, восстановленный далее до 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенона, и 3,3'-диамино-4,4'-дихлордифенил метан (схема 3).



Строение всех полученных полупродуктов и целевых мономеров подтверждено данными элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Синтез ПНИ был осуществлен взаимодействием диаминодихлорариленов с ароилен-бис(нафталевыми ангидридами в соответствии со следующей схемой (4):



Реакцию осуществляли высокотемпературной каталитической одностадийной восстановительной полигетероциклизацией (универсальный метод синтеза А.Л. Русанова гетероциклических полимеров) в *m*-крезоле. Реакции проводили в присутствии катализатора – бензойной кислоты, сначала при температуре 140°C в течение 7 часов, затем температуру поднимали до 170–180°C и продолжали перемешивание в атмосфере азота еще 14 часов. В итоге продукт реакции с течением времени гомогенизируется и остается гомогенным на всем протяжении процесса, приводя к получению полимеров, структуры которых подтверждены данными ИК-спектрального анализа.

В ИК-спектрах полинафтилимидов содержатся максимумы поглощения в области 1705–1715 см<sup>-1</sup>, обусловленные наличием в молекуле третичного атома азота. В спектрах всех ПНИ отсутствуют максимумы поглощения в области 1740–1780 см<sup>-1</sup> и 3200–3400 см<sup>-1</sup>, характерные для концевых ангидридных и аминогрупп соответственно [20]; а также полосы поглощения в области 2500–3300 см<sup>-1</sup>, присущие карбонильным и амидным группам промежуточных пери-карбоксамидов.

Эти данные свидетельствуют о высокой степени циклизации полученных полинафтилимидов, то есть об отсутствии в макромолекулах полимеров недоциклизованных звеньев.

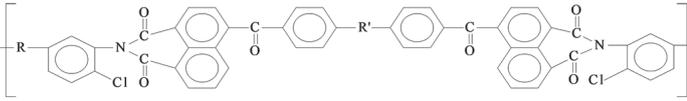
Все синтезированные ПНИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях – МП, ДМФА, а некоторые даже в хлороформе. Повышенная растворимость рассматриваемых ПНИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана с наличием в их макромолекулах объемистых атомов хлора в ароматических ядрах диаминового фрагмента и дихлорэтиленовых групп, способствующих, согласно работам [12, 13], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров.

Приведенные вязкости растворов синтезированных ПНИ в МП лежали в пределах 0,47–0,67 дл/г (табл. 1). Сравнительно низкие вязкостные характеристики рассматриваемых ПНИ, вероятно, объясняются пониженной нуклеофильностью исходных диаминодихлорариленов, связанной с электронодонорным характером «мостиковых» карбонильной и дихлорэтиленовых группировок; с электрооакцепторным характером атомов, находящихся в *o*-положениях к аминогруппам; с экранированием аминогрупп хлорными *o*-заместителями.

Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа (табл. 1), составляли 210–290°C. Изучение температур деструкции, осуществленное с применением метода ДТГА, показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные ПНИ теряли 5% исходной массы в температурном интервале 480–530°C (табл. 1), причем ПНИ

с карбонильными группами были более термостойки, чем ПНИ с дихлорэтиленовыми группами, на 30–50°C, что вероятно, объясняется большим содержанием хлора на условную единицу молекулярной массы.

**Таблица 1. Некоторые характеристики полинафтилимидов общей формулы:**

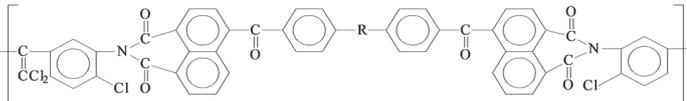


–R–	–R'–	$\eta_{пр.}$ , дл/г	$T_{разм.}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	КИ, %
		0,62	210	480	62,5
		0,57	248	520	54,0
–CH <sub>2</sub> –		0,58	245	510	55,8
		0,67	242	490	56,0
		0,47	290	530	34,0
–CH <sub>2</sub> –		0,51	270	510	38,4

*Примечание:*  $\eta_{пр.}$  определяли в N-метил-2-пирролидоне (0,5 г/100 мл) при 25°C.

Несмотря на невысокие вязкости, все ПНИ, приведенные в схеме 4 и табл. 1, образуют из растворов в МП пленки, которые характеризуются умеренными деформационно-прочностными свойствами (табл. 2).

**Таблица 2. Некоторые характеристики пленок на основе полинафтилимидов общей формулы:**



–R–	Исходные прочностные характеристики при 25°C		Прочностные характеристики после термостарения в течение 1000 ч при 250°C	
	$\delta_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$\delta_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
	130	21	132	19
	120	19	122	17

Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч. при температуре 250°C не привело к существенной потере прочностных свойств пленок, более того, термостарение пленок, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группировки, приводило к некоторому возрастанию ее разрывной прочности. Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения, это может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также отверждаться по двойной связи  $>C=CCl_2$ .

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полимеров показал (табл. 1), что введение атомов хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса, нежели использование систем с 1,1-дихлорэтиленовыми группами. Правда, наибольшей огнестойкостью обладают полимеры, содержащие в макромолекуле одновременно объемные атомы хлора и 1,1-дихлорэтиленовые группы. В частности, у полинафтилимидов на основе 1,1-дихлор-2,2-бис[(3-амино-4-хлорфенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил)фенил]этилена КИ составляет 62,5 (табл. 1).

## Литература

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. Practical 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, 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.
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., Врума М., Damaceanu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангида 1,3-бис(3,4-дикар-боксифенил) – 1,1, 3,3-тетраметил дисилоксана. Высокомолек. соед., 2010. Т52(А). №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. вып. 8. С. 43–46.
12. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. 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. вып. 10. С. 14–19.
14. Кумыков Р.М. Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые ароил-ен-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., Игтiev А.Б. Новые хлорсодержащие полиарил-ен-эфир и полиарил-ен-эфиркетонаты на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлорариленов – производных хлорала. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т.62. вып. 11. С. 14–19.
17. Кумыков Р.М., Игтiev 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.
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. вып. 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. вып. 6. С. 4–14.