

УДК 547.921

ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНСОДЕРЖАЩИЕ  
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЬ

Коршак В. В., Кнунянц И. Л., Русанов А. Л., Лившиц Б. Р.

Рассмотрены способы получения различных конденсационных мономеров, содержащих гексафторизопропилиденовые группировки, и полигетероариленов на их основе. Проанализировано влияние гексафторизопропилиденовых групп, включенных в основные цепи макромолекул, и показано, что полигетероарилены, содержащие указанные группировки, характеризуются улучшенной растворимостью, повышенной огнестойкостью, а изделия на их основе — повышенной эластичностью.

Библиография — 88 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	489
II. Конденсационные мономеры, содержащие гексафторизопропилиденовые группы . . . . .	489
III. Полигетероарилены, содержащие гексафторизопропилиденовые группировки в основных цепях макромолекул . . . . .	495

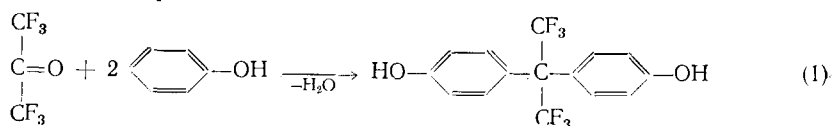
## I. ВВЕДЕНИЕ

Галогенсодержащие и, в частности, фторсодержащие конденсационные полимеры, привлекали значительное внимание исследователей в течение последних 25 лет. Основным достижением в этой области посвящен ряд монографий и обзорных работ [1—5], свидетельствующих о громадном разнообразии синтезированных галогенсодержащих полимеров и их свойств. В ряду многочисленных фторсодержащих полимеров особый интерес представляют ароматические поликонденсационные системы [1—3], а среди них те, у которых атомы фтора находятся не в фенильных ядрах, а в боковых цепях [3]. Типичными представителями подобных полимеров являются поликонденсаты, содержащие гексафторизопропилиденовые группировки. В литературе отсутствует систематический анализ достижений в этой области. Поэтому темой настоящего обзора выбрано рассмотрение успехов в синтезе и исследовании конденсационных мономеров и полигетероариленов, содержащих гексафторизопропилиденовые группировки.

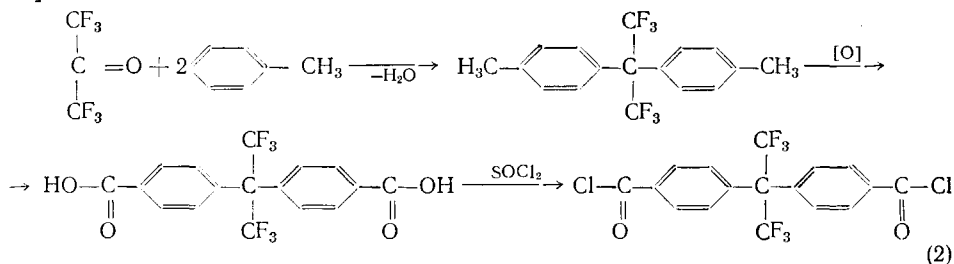
II. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ  
ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫЕ ГРУППЫ

В основу синтеза конденсационных мономеров, содержащих гексафторизопропилиденовые группировки, положены реакции взаимодействия гексафторацетона с различными ароматическими соединениями, в которых имеются подвижные атомы водорода [6—11] и последующие превращения простейших продуктов конденсации [7—18].

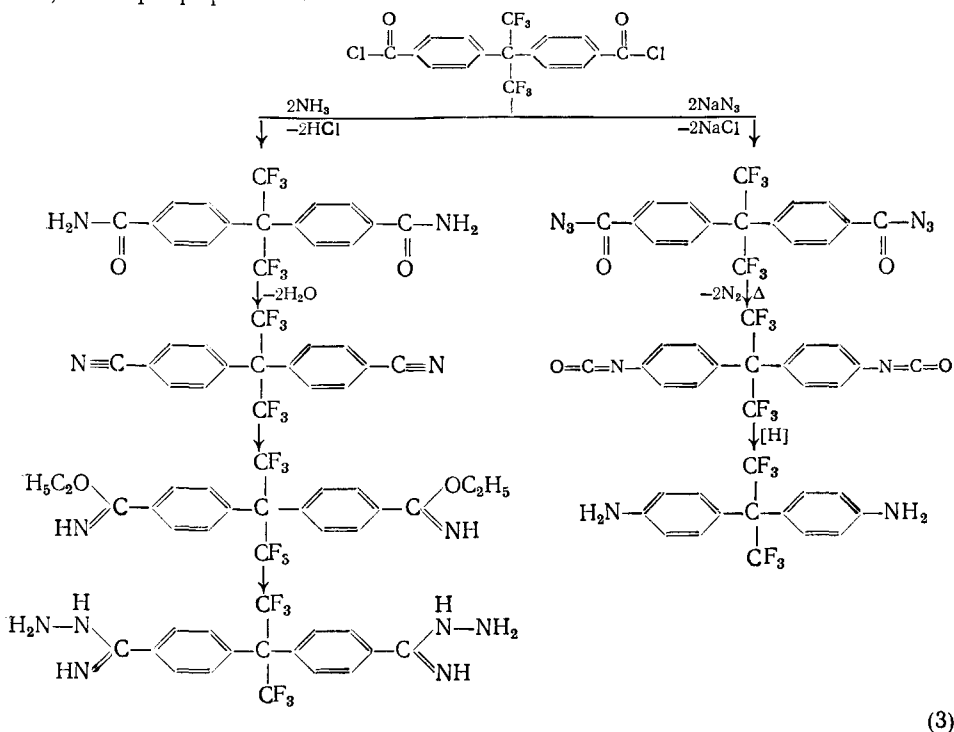
Так, Кнунянцем с соавт. [16] была осуществлена конденсация гексафторацетона с фенолом в присутствии безводного HF, в результате чего был получен 2,2-бис-(*n*-оксифенил)гексафторпропан, выпускаемый в настоящее время в значительных количествах и известный под названием «бисфенол AF» [11]:



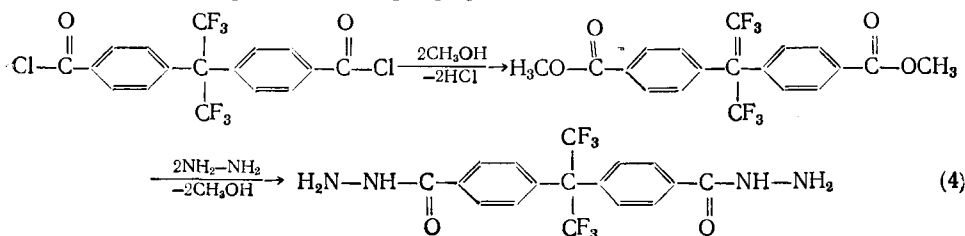
Развитие подобного подхода применительно к синтезу бифункциональных производных 2,2-диарилгексафторпропана привело к получению целого ряда соединений с гексафторизопропилиденовыми группировками [7—10], представляющих самостоятельный интерес в качестве мономеров для поликонденсации или служащих полупродуктами в синтезе конденсационных мономеров усложненного строения. В частности, дикарбоновая кислота и дихлорангидрид 2,2-диарилгексафторпропанового ряда были получены конденсацией гексафторацетона с толуолом и последующими превращениями 2,2-бис-(4-толил)гексафторпропана [7—10]:



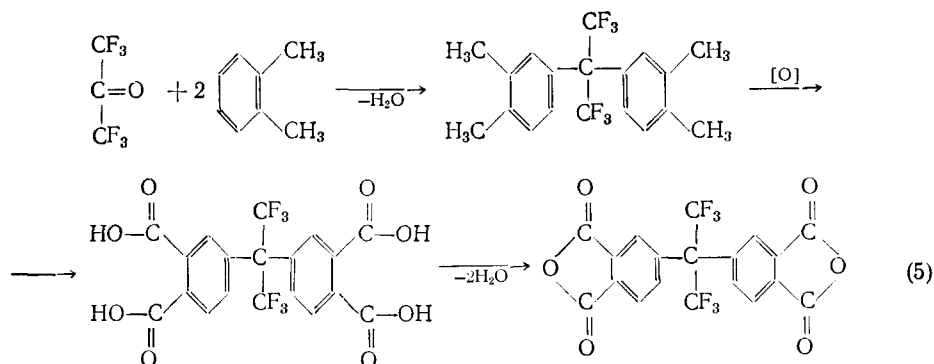
Дальнейшие превращения дихлорангидрида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана привели к получению соответствующих диамида, диазида, диизоцианата и диамина [7—9], а также динитрила, бис(иминоэтилового эфира) и бис-амидразона 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана:



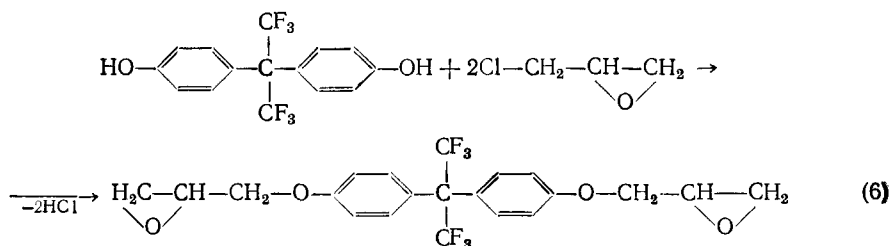
и далее, дифенилового эфира, диметилового эфира и дигидразида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана [8]:



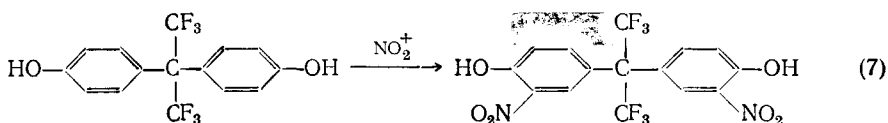
Взаимодействием гексафторацетона с *о*-ксилолом был получен 2,2-*бис*-(3,4-диметилфенил)гексафторпропан, а окислением последнего — 2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан, дегидратированный далее в соответствующий диангидрид [9]:



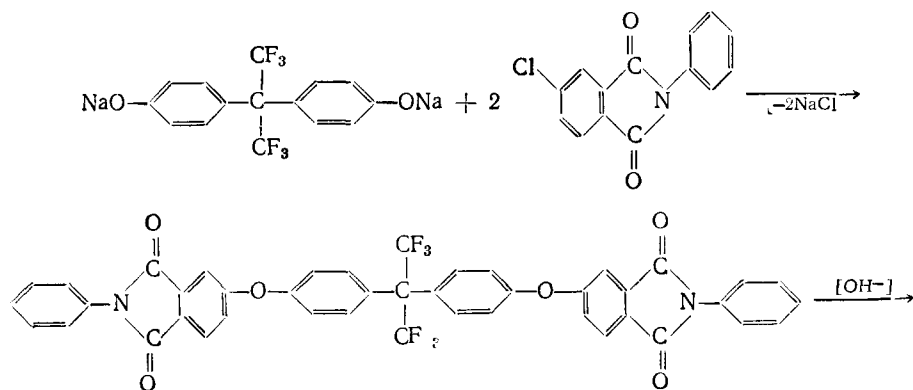
Как видно, конечные и ряд промежуточных продуктов, указанные в схемах (1)–(5), относятся к большинству классов мономеров, применяемых в реакциях поликонденсации [12]. В то же время многие из них были использованы в различных реакциях, приводящих к новым мономерам. Особенно интенсивно для этого применяют 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропан. Так, его взаимодействием с эпихлоргидрином получен 2,2-бис-(4-глицидиловый эфир)гексафторпропана [13, 19]:

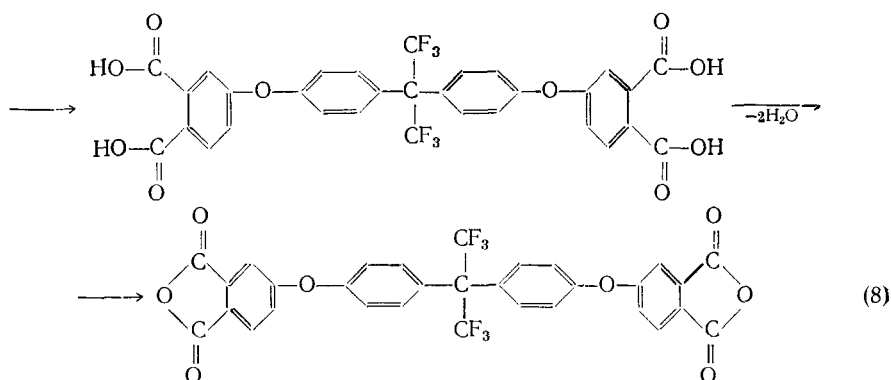


Нитрованием этого *бис*-фенола был получен 2,2-*бис*-(3-нитро-4-оксифенил)гексафторпропан [14]:

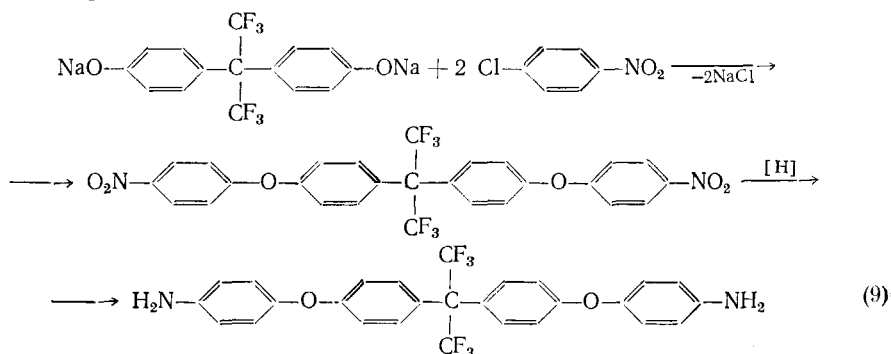


а взаимодействием его динатриевой соли с N-фенил-4-хлорфталыми-  
дом и последующими превращениями — диангидрид 2,2-бис-[4(3,4-ди-  
карбоксифеноксифенил)гексафторпропана [15, 16].

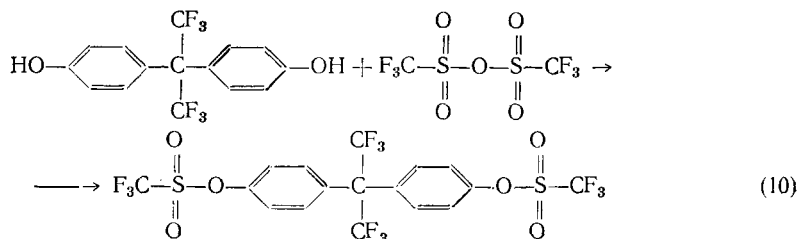




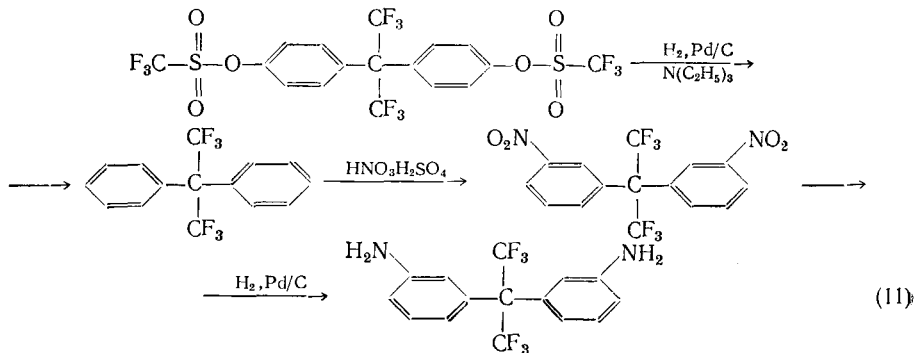
Взаимодействие этого же дифенолята с двухкратным мольным количеством *p*-нитрохлорбензола позволило получить 2,2-бис-[4(4-нитрофенокси)фенил]гексафторпропан, восстановленный далее в 2,2-бис-[4(4-аминофенокси)фенил]гексафторпропан [18]:



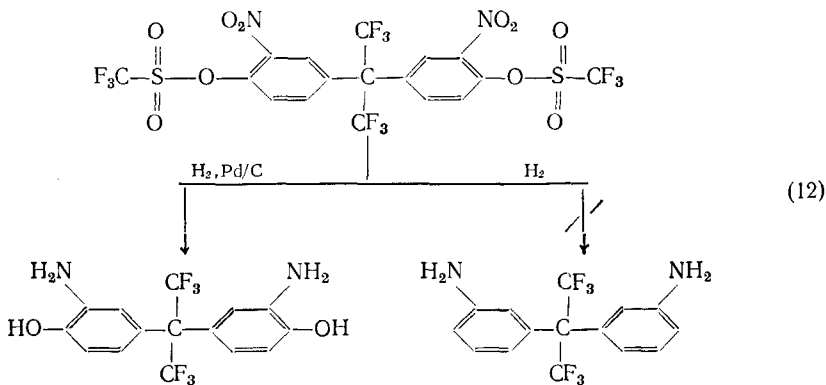
Значительное количество гексафторизопропиленсодержащих мономеров синтезировано [11] на основе 2,2-бис-(4-трифторметансульфатофенил)гексафторпропана, получаемого обработкой бисфенола AF трифторметилсульфовым (трифликовым) ангидридом [20, 21]:



Полученный таким образом дитрифлат подвергали каталитическому восстановлению над палладием на угле в присутствии триэтиламина. Образовывался 2,2-дифенилгексафторпропан, в результате нитрования которого и последующего восстановления был получен 2,2-бис-(3-аминофенил)гексафторпропан [11]:

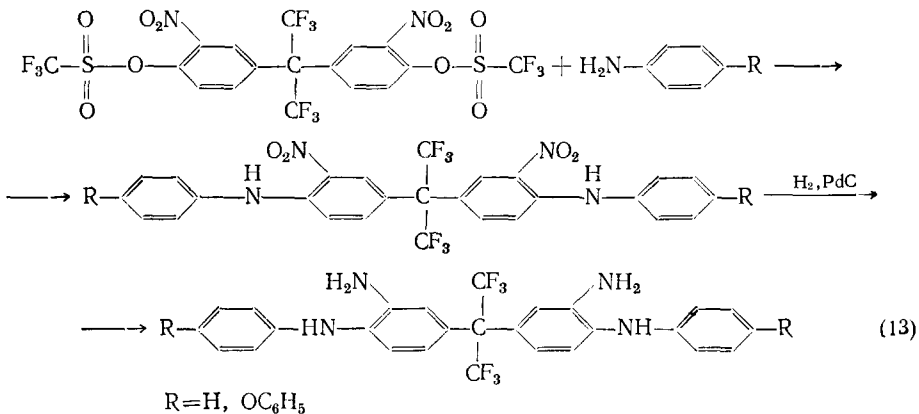


Нитрованием дитрифлата был получен 2,2-бис-(3-нитро-4-трифлато-фенил)гексафторпропан, гидрирование которого привело к образованию не ожидаемого 2,2-бис-(3-аминофенил)гексафторпропана, а 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)гексафторпропана [11]:

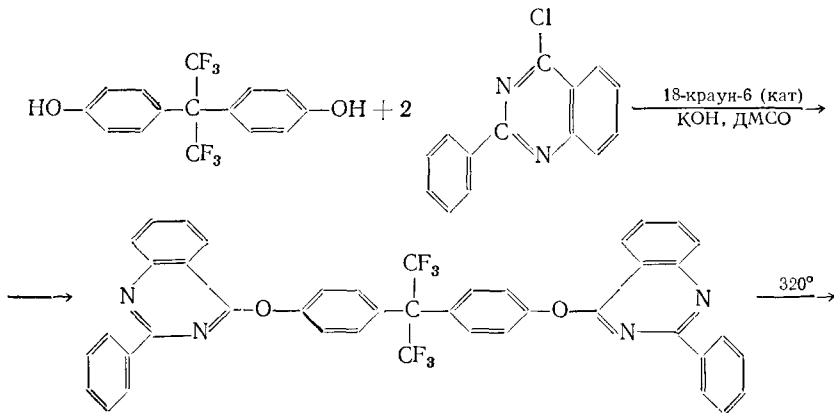


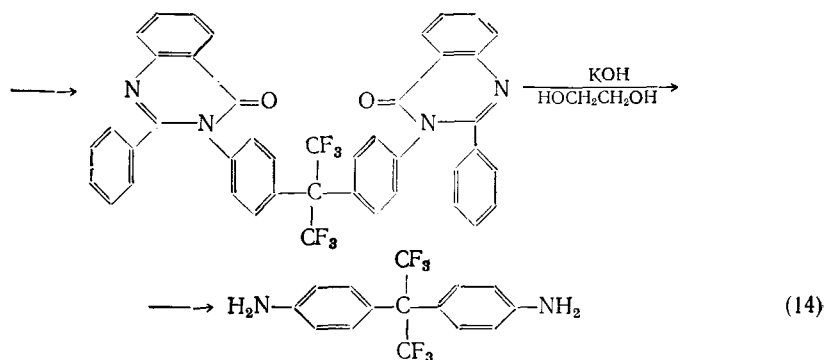
Отметим, что последний продукт, по-видимому, может быть получен и более простым путем, посредством нитрования бисфенола АF [14] и восстановления полученного 2,2-бис-(3-нитро-4-оксифенил)гексафторпропана.

Замена трифлатной группы 2,2-бис-(3-нитро-4-трифлатофенил)гексафторпропана ароматическими аминами с последующим восстановлением продуктов реакций привела к получению различных 2,2-бис-(3-амино-4-ариламино)гексафторпропанов [11]:

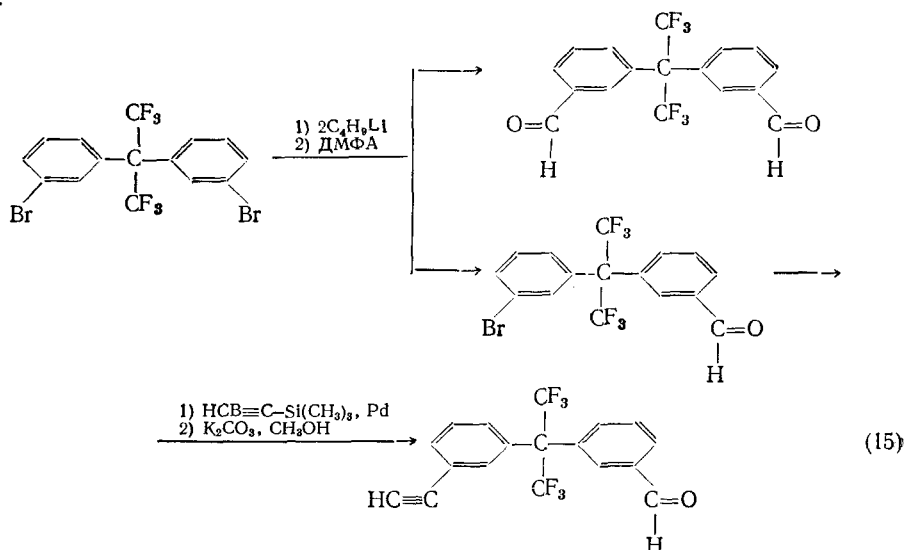


Наконец, бисфенол АФ был превращен [11] в 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропан. Для этого использовали методику [22], которая представляется общей для превращения фенолов и бис-фенолов в амины и диамины:

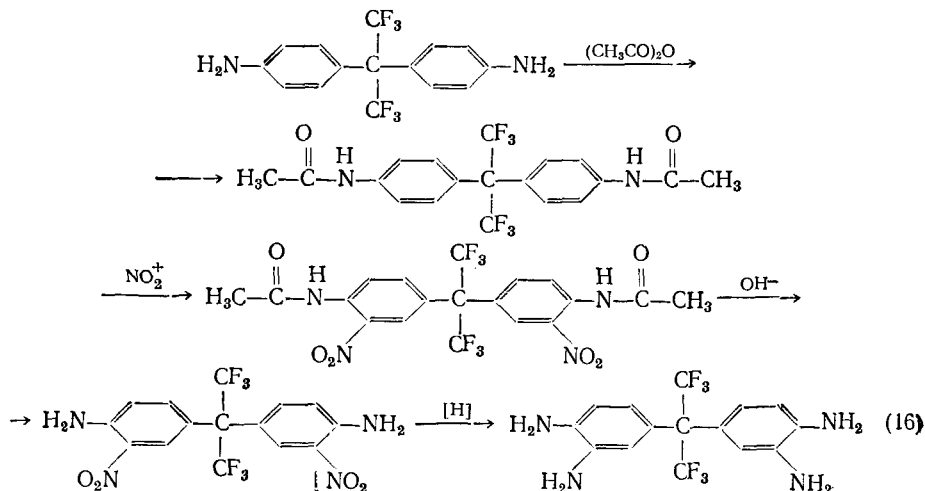




Посредством ряда превращений новые мономеры были получены и из изомерных гексафторизопропилиденсодержащих ароматических диаминов. Так, 2,2-бис-(3-аминофенил)гексафторпропан был по реакции Зандмайера превращен в 2,2-бис-(3-бромфенил)гексафторпропан [11], который, в свою очередь, путем обработки литийорганическими соединениями перевели в 2,2-бис-(3-формилфенил)- и 2-(3-бромфенил)-2-(3-формилфенил)гексафторпропаны и далее в этинилсодержащий альдегид:



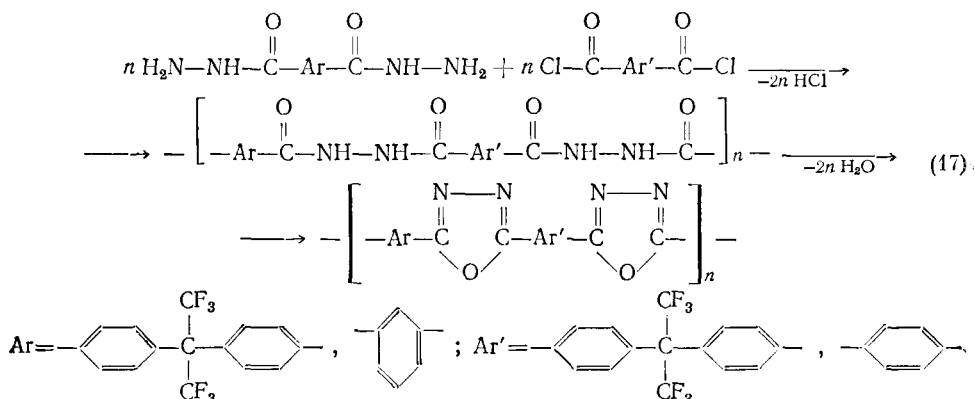
Из 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропана был получен соответствующий бис-(о-фенилендиамин) через стадии ацетилирования аминогрупп, нитрования, снятия ацильной защиты и восстановления полученного 2,2-бис-(3-нитро-4-аминофенил)гексафторпропана [9]:



Простейшие мономеры, содержащие гексафторизопропилиденовые группировки, были в начале 60-х гг. успешно использованы для получения гетероцепных полимеров — полиэфиров [23], поликарбонатов [23, 24], полиарилатов [25], полиамидов [26], полиуретанов [8] и т. д. Уже в этих и более поздних [27] работах было показано, что трифторметильные группы в качестве боковых заместителей при центральном атоме углерода существенно улучшают механические свойства полимеров и резко увеличивают их растворимость во многих растворителях, улучшая тем самым их перерабатываемость в изделия. Поскольку именно перерабатываемость в изделия и деформационно-прочностные характеристики последних являются слабыми местами многих полигетероариленов [28], представлялось вполне естественным осуществить синтез полигетероариленов, содержащих гексафторизопропилиденовые группы, чтобы модифицировать свойства этих систем в желаемом направлении.

### III. ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕН, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ В ОСНОВНЫХ ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Одними из первых полигетероариленов, привлечших внимание исследователей в аспекте модификации их гексафторизопропилиденовыми группировками, явились поли-1,3,4-оксадиазолы [27, 29]. Синтез этих полимеров был, в соответствии с традиционным подходом [30, 31], осуществлен путем взаимодействия дигидразида и (или) дихлорангидрида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана с мономерами дигидразидного и дихлорангидридного рядов с последующей термической циклизацией полученных полигидразидов [27, 29]:

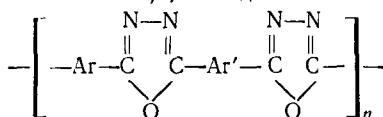


Некоторые характеристики синтезированных таким способом поли-1,3,4-оксадиазолов приведены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует о существенном ( $\sim 50^\circ \text{C}$ ) уменьшении температуры размягчения полиоксадиазолов при переходе от структуры, свободной от гексафторизопропилиденовых групп, к структуре, содержащей максимальное количество последних. В то же время растворимость поли-1,3,4-оксадиазолов возрастает при увеличении содержания в полимере атомов фтора. Наибольшей растворимостью обладают полимеры на основе дихлорангидрида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана и его дигидразида [27]. Склонность фторсодержащих полимеров к растворению может быть, по мнению авторов работы [27], обусловлена как сродством трифторметильных групп к полярным растворителям, так и разрыхленной структурой этих полимеров вследствие наличия в них объемистых группировок, облегчающих диффузию растворителя.

Следует отметить, что приведенные в табл. 1 данные относятся к полимерам, полученным термической твердофазной полициклизацией ( $275^\circ \text{C}$  в течение 20 ч). Можно ожидать, что осуществление каталитической циклизации в растворе приведет к получению полимеров с еще лучшей растворимостью. В целом поли-1,3,4-оксадиазолы, содержащие

## Некоторые характеристики поли-1,3,4-оксадиазолов общей формулы [27, 29]



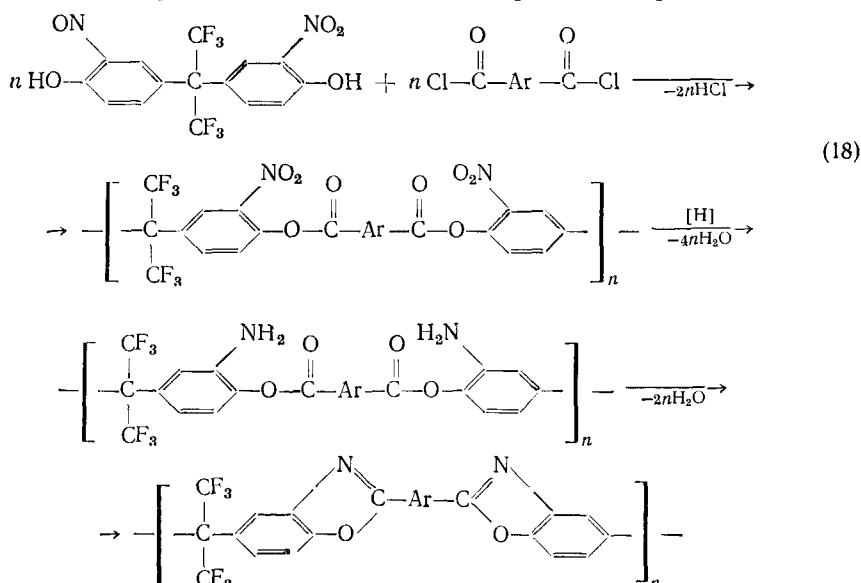
Ar	Ar'	T* <sub>разм</sub>	Растворимость **			
			нитро-бензол	ТХЭ:фенол (3:1)	ДМФА	ДМСО
		370	±	±	+	±
		360	±	+	+	±
		330	+	+	+	+
		380	—	—	—	—

\* Здесь и далее за температуру размягчения  $T_{\text{разм}}$  принимается величина, найденная из термомеханических кривых.

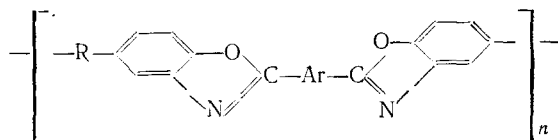
\*\* Здесь и далее при оценке растворимости приняты обозначения: + — растворим на холоду, ± — растворим при нагревании, ± — набухает, — — нерастворим.

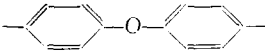
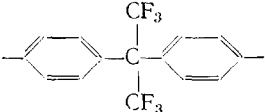
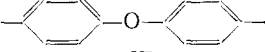
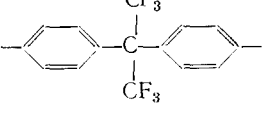
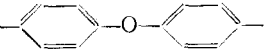
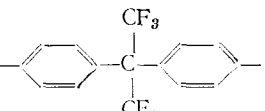
гексафторизопропилиденные группировки, представляются перспективными полимерами, и при условии успешного решения проблемы сырья они могут представить существенный практический интерес.

Значительное внимание исследователей привлек и синтез полибензоксазолов, содержащих гексафторизопропилиденные группировки. Эти полимеры были получены реакцией восстановительной полигетероциклизации [14, 32] в соответствии со схемой [14, 32—34]:



Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы [14]



R	Ar	$\eta_{\text{прив}}^*$ , дл/г	$T_{\text{разм}}^{**}$ , °C	$T_{\text{разл.}}$ , °C	Растворимость	
					ТХЭ:фенол (3:1)	N-МП
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1,20	260—270	400	+	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1,32	250—260	360	+	+
$-\text{CH}_2-$		1,48	280—290	435	+	—
$-\text{CH}_2-$		1,37	280—270	410	+	—
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$		0,82	270—280	420	+	+
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{CF}_3 \end{array}$		1,08	240—250	370	+	+

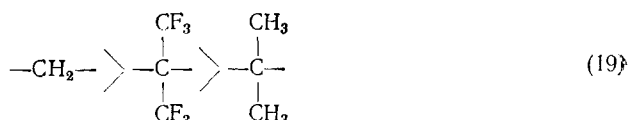
\* Приведенная вязкость ( $\eta_{\text{прив}}$ ) определялась в ТХЭ:фенол (3:1) при 25° С.

\*\* Здесь и далее за температуру разложения ( $T_{\text{разл.}}$ ) принималась температура потери 10% массы в условиях динамического ТГА (воздух,  $\Delta T=4,5^\circ \text{C/мин}$ ).

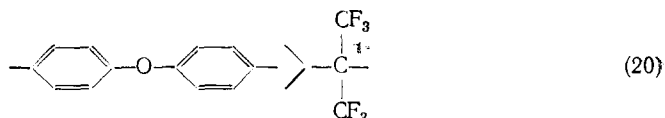
Осуществление синтеза в среде N-метилпирролидона-2 (N-МП) с применением восстановленного железа и HCl, который одновременно играет роль восстановителя и катализатора циклизации, приводило к получению высокомолекулярных полимеров, характеризующихся высокими степенями циклизации. Некоторые характеристики синтезированных полибензоксазолов приведены в табл. 2.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует о наличии зависимости между строением и свойствами полимеров, которая идентична найденной для поли-1,3,4-оксадиазолов (табл. 1): переход от традиционных ароматических «мостиковых» группировок к гексафторизо-пропилиденовым фрагментам приводит к улучшению растворимости полимеров и в то же время к уменьшению их температур размягчения, что в комплексе определяет улучшение перерабатываемости полибензоксазолов.

Обращают на себя внимание данные по термостойкости синтезированных полигестероариленов. При всей условности данных, полученных в условиях динамического термогравиметрического анализа (ТГА), со всей очевидностью проявляются ряды термостойкости: применительно к «мостиковым» группировкам (R) такой ряд имеет вид:



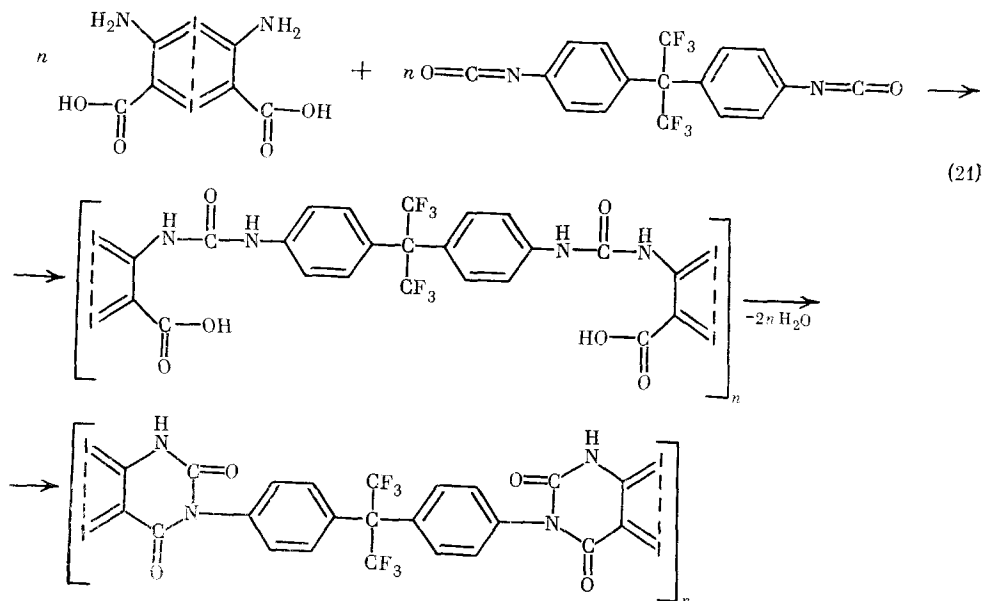
а применительно к остаткам дикарбоновых кислот Ar



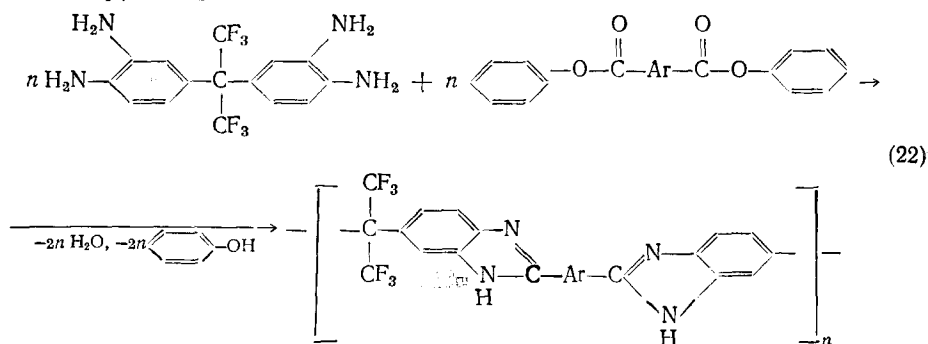
Полученные данные находятся в согласии как с данными работы [23], утверждающей большую термостойкость поликарбоната на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропана по сравнению с поликарбонатом на основе бисфенола-А, так и с данными работы [27], утверждающей пониженную термостойкость полигетероариленов, содержащих гексафторизопропилиденные группировки.

Несколько более эпизодическими выглядят данные по синтезу полихиназолиндионов [35] и полибензимидазолов [36], содержащих гексафторизопропилиденные группировки.

Полихиназолиндионы, содержащие гексафторизопропилиденные группы, были получены взаимодействием бис(антраниловых кислот) с 2,2-бис-(4-фенилизоцианато)гексафторпропаном [35]:



Взаимодействием 2,2-бис-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот в расплаве были получены полибензимидазолы, содержащие гексафторизопропилиденные группы [36]:

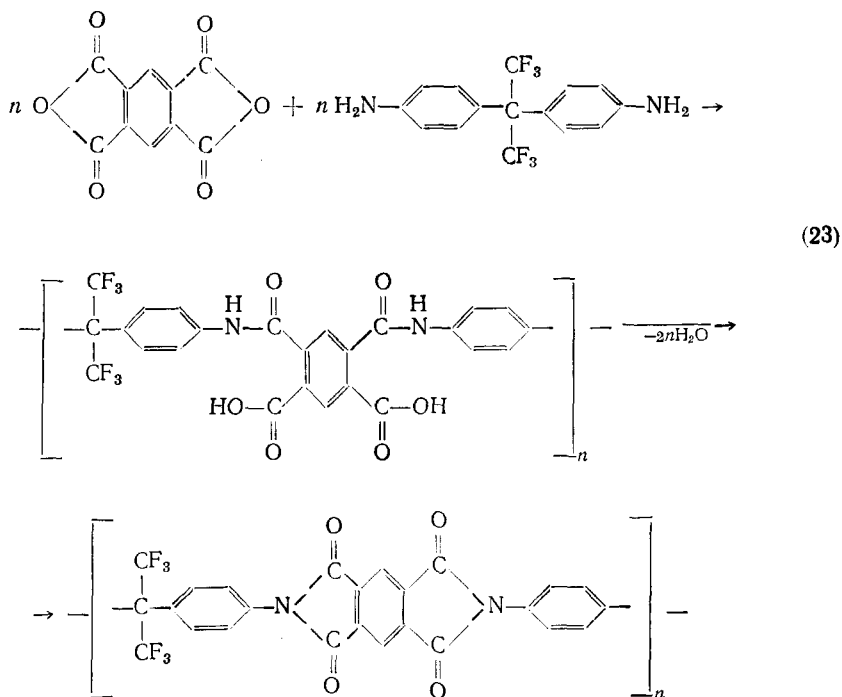


Во всех случаях введение гексафторизопропилиденовых группировок приводило к тем же изменениям свойств полимеров, которые были отмечены выше, а кроме того к значительному повышению их огнестойкости. Последнее обстоятельство представляется весьма важным ввиду значительного интереса к огнестойким полимерам [37]. Практически все авторы единодушны в утверждении позитивного влияния трифторметильных групп на огнестойкость полимеров, однако в большинстве случаев приводимые результаты носят скорее качественный, нежели количественный характер, что, естественно, затрудняет анализ зависимости этого их свойства от строения.

Как видно из изложенного выше, модификация свойств полимеров гексафторизопропилиденовыми группировками коснулась многих классов полигетероариленов, однако наибольшее внимание исследователей привлекли полиимиды. Это в значительной мере объясняется особым местом, которое занимают полиимиды в ряду полигетероариленов [30, 38], а также значительными возможностями модификации их структуры гексафторизопропилиденовыми группировками.

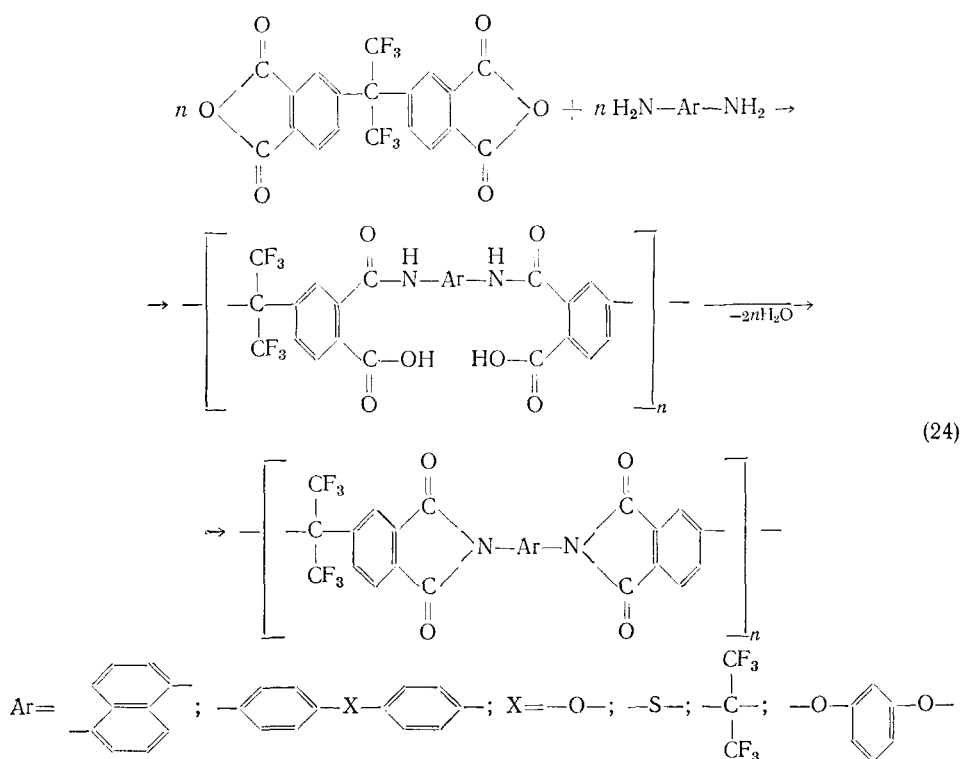
Следует отметить, что именно применительно к полиимидам анализ зависимости «строение — свойства», и в частности, «строение — растворимость» в значительной мере затруднен из-за различия методов их синтеза (термическая циклизация полиамидокислот или каталитическая циклизация форполимеров в растворе), разницы вязкостных характеристик и т. д.

Одна из первых попыток модификации полиимидов гексафторизопропилиденовыми группами относится к синтезу полипиромеллитимида на основе 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропана [27] двухстадийным методом:



Полученные полиимиды оказались нерастворимыми в органических растворителях.

Растворимостью только в  $\text{SbCl}_3$  отличаются, по данным [39—43] и полиимиды на основе диангида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана (диангида 6F) и различных диаминов, также полученные двухстадийным методом в соответствии со схемой:

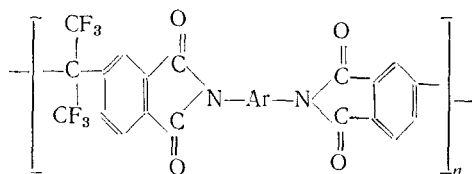


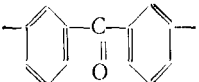
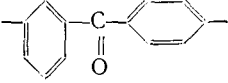
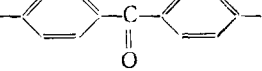
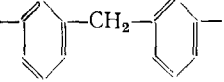
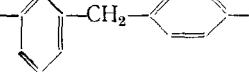
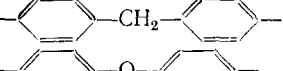
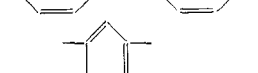
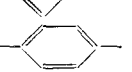
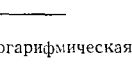
С другой стороны, согласно данным [17], полиимиды, содержащие гексафторизопропилиденовые группы, в ряде случаев характеризуются удовлетворительной растворимостью в диполярных апротонных растворителях (табл. 3).

В поисках путей увеличения растворимости полиимидов исследователи обратились к использованию диамина и диангирида, содержащих в молекулах комбинации одной гексафторизопропилиденовой и двух простых эфирных связей, а именно 2,2-бис-[ (4-аминофенокси) фенил]гексафторпропана [18] и диангирида 2,2-бис-[4(3,4-дикарбоксифенокси) фенил]гексафторпропана [15, 16, 44—46]. Однако существенного повышения растворимости целевых полиимидов достичь на этом пути не удалось. Более того, весьма детальный анализ взаимосвязи строения полиимидов на основе несимметричных диаминов и их растворимости [17, 47] показал, что полимеры на основе диангирида 6F растворимы значительно лучше, чем полиимиды на основе тех же диаминов и диангирида 2,2-бис-[4(3,4-дикарбоксифенокси) фенил]гексафторпропана [17]. Это кажущееся на первый взгляд аномальным явление связано, вероятно, с большим содержанием гексафторизопропилиденовых звеньев на условную единицу длины макромолекулы в полиимиде на основе диангирида 6F. Некоторые характеристики полиимидов на основе диангирида 6F и ароматических диаминов симметричного и несимметричного строения приведены в табл. 3. При анализе данных табл. 3 обращает на себя внимание несколько неожиданная более высокая растворимость полиимидов на основе диангирида 6F и *n*-фенилендиамина по сравнению с полиимидами на основе диангирида 6F и такими диаминами, как 4,4'-диаминобензофенон, 4,4'-диаминодифенилметан и 4,4'-диаминодифенилоксид. Вероятно, объяснение наблюдаемого явления кроется, по аналогии с вышеупомянутым, в большем количестве гексафторизопропилиденовых звеньев на условную единицу длины макромолекулы полиимидов на основе *n*-фенилендиамина.

Наряду с традиционными ароматическими диаминами в синтезе полиимидов на основе диангирида 6F были использованы системы весьма специфического строения.

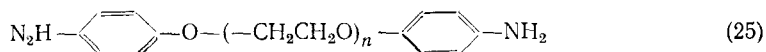
## Некоторые характеристики полиимидов общей формулы [17]



Ar	$\eta_{\text{лог}}^*$	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость			
			Н-МП	ДМАА	ДМФА	м-крезол
	0,47	260	+	+	+	±
	0,25	288	+	+	+	—
	0,35	311	—	—	—	—
	1,23	248	+	+	+	±
	0,86	272	—	—	—	—
	1,82	290	—	—	—	—
	2,20	307	—	±	+	+
	0,54	303	+	+	+	+
	0,90	339	+	+	+	+

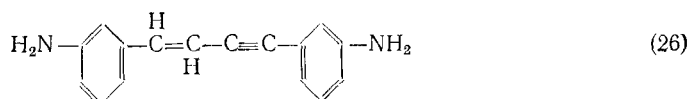
\* Логарифмическая вязкость ( $\eta_{\text{пол}}$ ) определялась в Н-МП при 25° С.

Взаимодействием диангида 6F с диаминами, содержащими олигооксиметиленовые группы общей формулы:

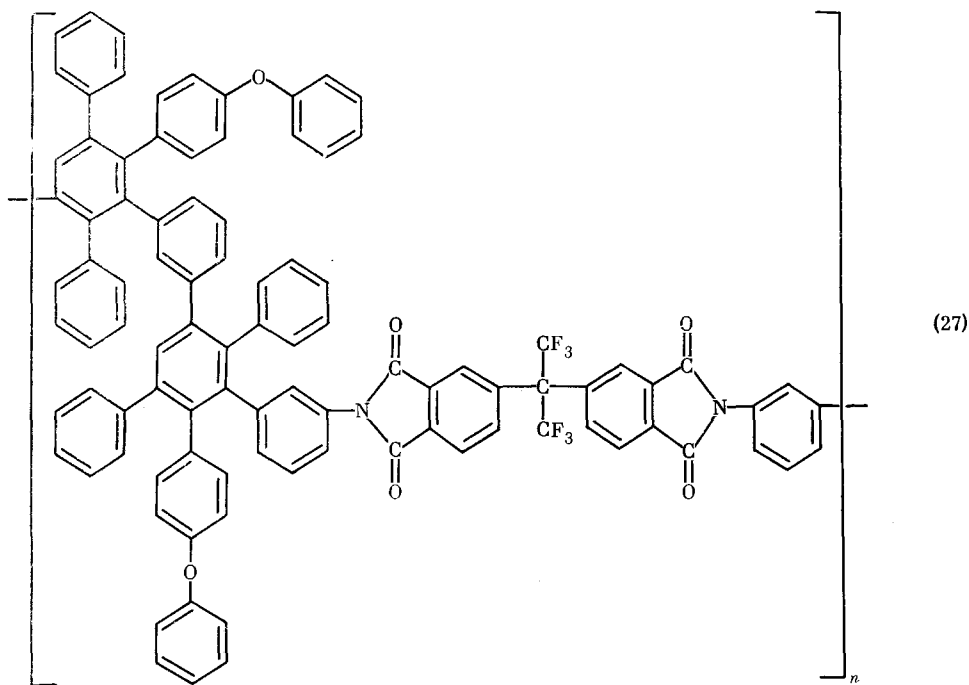


(*n*-1,2,3,4), в *м*-крезоле при 165—180° С получены полиимиды, растворимые в хлороформе и размягчающиеся, в зависимости от структуры диамина, при 135—255° С [48, 49].

В аналогичных условиях из диангида 6F и (Е) 3,3'-(1-бутен-3-инил)дианилина:



был получен полиимид, растворимый в хлороформе и диметилацетамиде (ДМА) [44—46]. На базе диангида 6F был получен полиимид [50] формулы:



содержащий наряду с гексафторизопропилиденовыми группами 4-феноксифенильные и фенильные боковые группировки, которые сообщают жесткоцепным полимерам улучшенную растворимость [51]. Подобный полиимид характеризуется температурой стеклования  $240^{\circ}\text{C}$ , растворимостью в ароматических, хлорированных и полярных апротонных растворителях, а также сохранением 80% исходной массы при термостарении в течение 200 ч при  $343^{\circ}\text{C}$  [50].

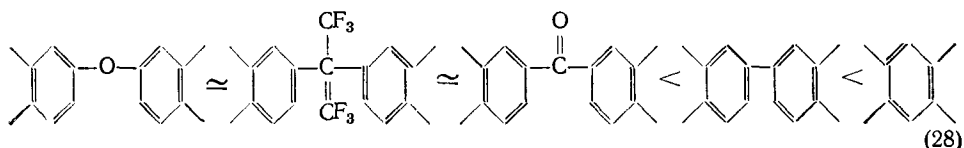
Сравнительно низкие температуры размягчения гексафторизопропилиденсодержащих полиимидов позволяют получать из низкомолекулярных полимеров этого класса изделия с хорошими физико-механическими свойствами с применением литьевого формования или экструзии [42, 52, 53]. Наиболее перспективные полимеры этого типа — системы на основе диангида 6F и ароматических диаминов — положены фирмой «Дюпон» в основу разработки связующих для армированных пластиков [54—59], известных под названием «NR-150». Согласно [54], полиимиды на основе диангида 6F и различных ароматических диаминов получают химической циклизацией поли(о-карбоксии)амидов. Полученные полимеры растворимы в пиридине, N-МП и ДМФА. Температуры стеклования полиимидов, в зависимости от строения диаминов, составляют  $229—385^{\circ}\text{C}$ . Низкое содержание пустот ( $\sim 1\%$ ) в конечных материалах достигается прессованием при температурах, превышающих температуру стеклования полиимидов. Аналогичные условия прессования являются залогом успеха и при получении стеклопластиков из раствора поли(о-карбоксии)амидов. Во всех случаях наличие гексафторизопропилиденовых группировок препятствует кристаллизации полиимидов. Стеклопластики на основе NR-150 обладают прочностью на разрыв до  $3500\text{ кг/см}^2$ , модулем упругости  $2,24 \cdot 10^5\text{ кгс/см}^2$ , прочностью на статический изгиб  $4900\text{ кгс/см}^2$  и прочностью при сдвиге  $660\text{ кгс/см}^2$  [59]. Наиболее теплоустойчивые из этих систем могут эксплуатироваться при  $342^{\circ}\text{C}$  [54] и сохраняют 80% исходных прочностных характеристик после старения в течение 5000 ч при  $260^{\circ}\text{C}$  [59].

Эксперименты, проведенные с различными полиимидными связующими, показали, что NR-150 является наилучшим по термостойкости и пригодности к длительной эксплуатации в условиях космического пространства [59]. Наряду с использованием в качестве связующих подобные

полиимидные системы представляют интерес в качестве адгезивов и покрытий [60].

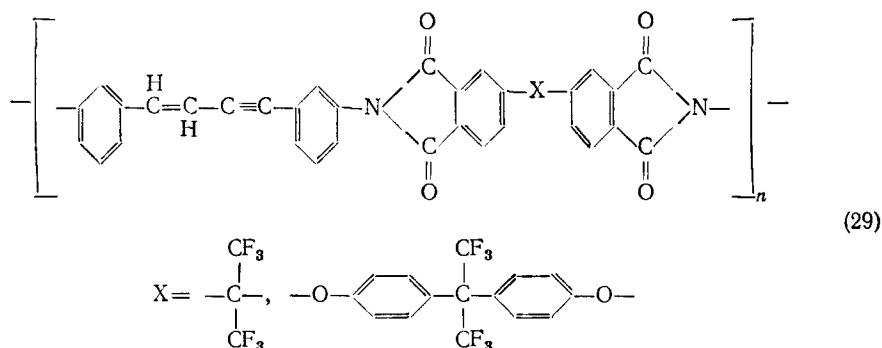
Положительное влияние гексафторизопропилиденовых групп на растворимость полиимидов было продемонстрировано и на примере кардových сополиимидов различной микроструктуры, синтезированных с использованием в числе различных мономеров диангида 6F [61, 62] и 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропана [62, 63].

Всестороннее изучение свойств синтезированных сополиимидов показало, что введение гексафторизопропилиденовых групп способствует увеличению растворимости сополиимидов. По влиянию на температуру размягчения полимеров диангидриды тетракарбоновых кислот образуют следующий ряд [62]:



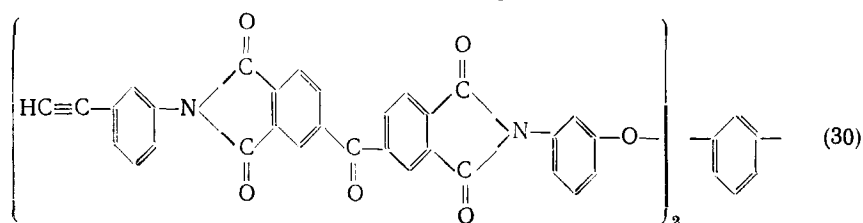
Уникальная перерабатываемость гексафторизопропилиденсодержащих олиго- и полигетероариленов предопределила целесообразность их использования в качестве термореактивных полимерных систем. В последние годы это направление, сводящееся к созданию легко перерабатываемых систем, подвергаемых отверждению после переработки в изделия, стало одним из доминирующих в химии термостойких полимеров. В частности, значительное внимание исследователей привлекли олиго- и полимеры с этинильными группировками [64], способными циклотримеризоваться с образованием тризамещенных фенильных межмолекулярных узлов. Этинические группы могут располагаться в основных цепях макромолекул, в боковых заместителях и в концевых группах олиго- и полигетероариленов. В ряде случаев весьма эффективным представляется использование реакционноспособных растворителей и пластификаторов, содержащих этинические группировки и способных при отверждении принимать участие в образовании пространственных структур.

Каждый из перечисленных подходов в той или иной мере реализован применительно к гексафторизопропилиденсодержащим системам. Так, введение ацетиленовых группировок в основную цепь макромолекулы было осуществлено на примере синтеза ениновых полиимидов [44—46]:

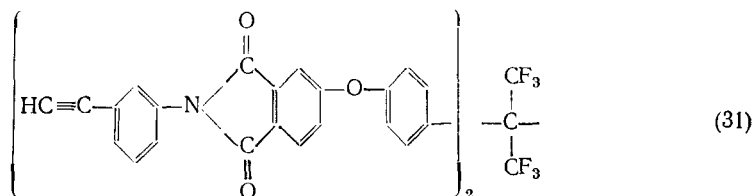


Отверждение этих полимеров при 265—316° С приводило к получению «сшитых» трехмерных систем.

С целью улучшения перерабатываемости имидизованного олигомера «Therimid-600», отвечающего структурной формуле:

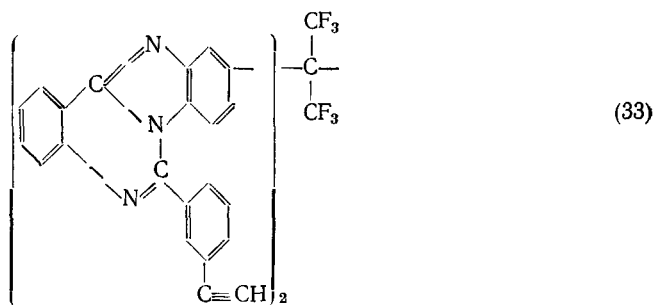
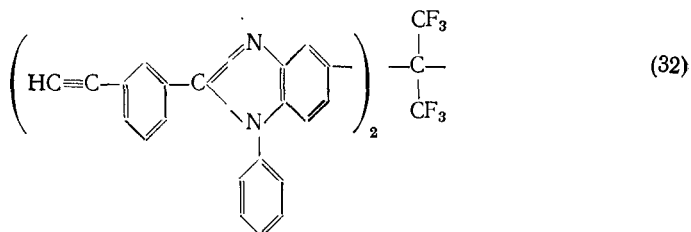


используют реакционный пластификатор:



получаемый взаимодействием диангида 2,2-бис-[4(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]гексафторпропана (схема 8) с 3-этиниланилином [64].

Наконец, бис-(N-фенилбензимидазол) [65] и бис-бензимидазолохиназолин [66] с концевыми этинильными группировками:

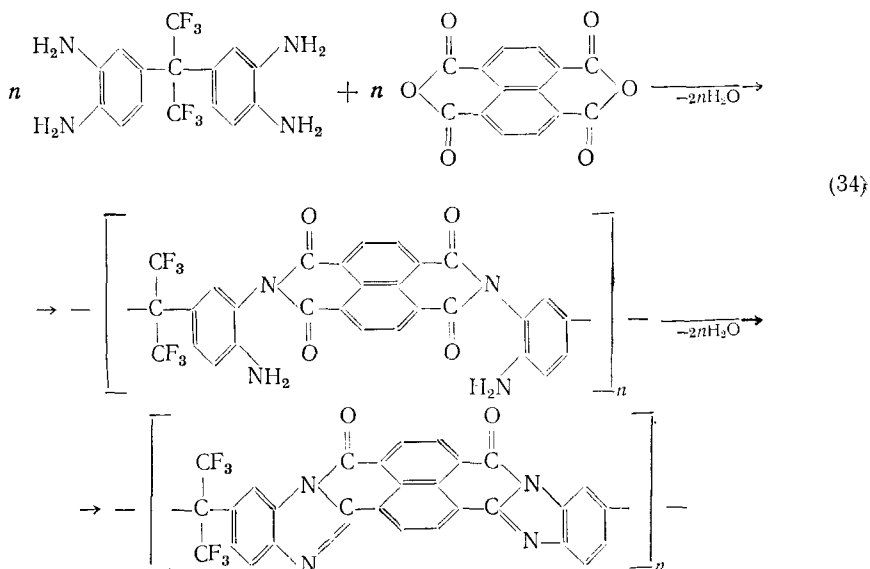


были превращены в термостойкие трехмерные продукты путем термической полициклотримеризации [64].

Весьма успешное использование гексафторизопропилиденовых группировок в целях улучшения перерабатываемости традиционных полигетероариленов явилось стимулом для Коршака с соавт. для следующего шага, а именно попытки модификации гексафторизопропилиденовыми группировками «лестничных» полигетероариленов. Выбор направления был обусловлен тем, что многим лестничным системам присущи высокие термо- и термостойкость, но крайне неудовлетворительная перерабатываемость в изделия [67—71].

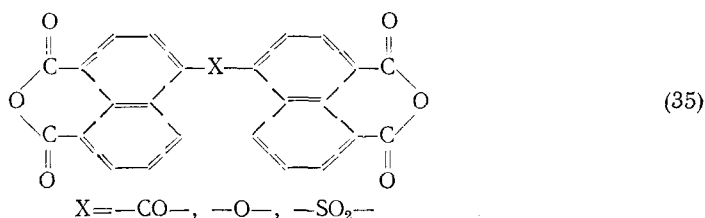
Исследования в области гексафторизопропилиденсодержащих лестничных полигетероариленов осуществляли в рамках синтеза полинафтоиленазолов, а именно полинафтоиленбензимидазолов и полинафтоиленсимм-триазолов, являющихся продуктами трехстадийной реакции взаимодействия бис(нафталевых ангидридов) с тетрафункциональными ароматическими нуклеофилами [бис(o-фенилендиаминами) и бисамидразонами дикарбоновых кислот] [67], а также полибензимидазолохиназолинов и полибенз(дипиримидо)бензимидазолов, которые получали в две стадии взаимодействием диаминов, содержащих в o-положениях относительно аминогрупп бензимидазольные циклы, с производными ароматических дикарбоновых кислот [69—71].

В ходе исследований гексафторизопропилиденсодержащих полинафтоиленбензимидазолов был разработан полимер на основе 2,2-бис-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана и диангида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты [72—75], синтез которого протекает в соответствии со схемой:



Процесс был осуществлен в среде фенольных растворителей — *м*-крезола и фенола — с применением бензойной кислоты в качестве катализатора [76]. Это позволило провести синтез полимера в сравнительно мягких условиях, при 180° С. Реакция, протекающая в гомогенных условиях, приводила к получению высокомолекулярного полинафтоиленбензимидазола со степенью циклизации, близкой к 100% [72—75]. Полученный полимер растворяется не только в кислотных, но и в фенольных растворителях (*м*-крезол, смесь фенола с тетрачлорэтаном). Поливом из таких растворов были получены пленки, обладающие при 25° С прочностью на разрыв 980 кг/см<sup>2</sup> и разрывным удлинением 60% и сохраняющие удовлетворительные деформационно-прочностные характеристики вплоть до 380° С.

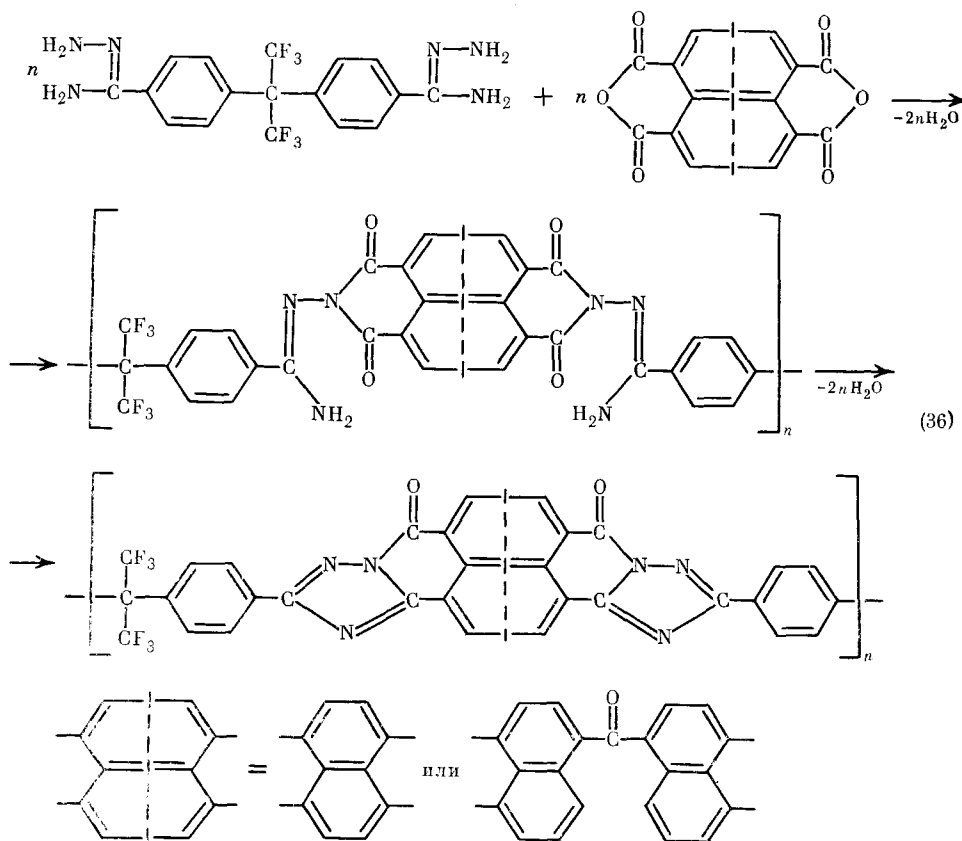
С целью дальнейшего увеличения растворимости полинафтоиленбензимидазолов диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты был заменен в реакции, представленной схемой (33), на диангидриды кето-, окса- и сульфон-бис(нафталевых кислот) [77—82]:



Полученные в результате полинафтоиленбензимидазолы, содержащие чередующиеся гексафторизопротилиденовые и другие «мостиковые» группировки, растворялись не только в фенольных растворителях, но и в горячем N-МП. Следует, однако, отметить, что эти полимеры обладали очень низкими вязкостными характеристиками ( $\eta_{\text{прив}} \approx 0,3$  дл/г). Это не позволяет сделать однозначных выводов о влиянии их строения на растворимость.

В целом полинафтоиленбензимидазолы с гексафторизопротилиденовыми группами, в первую очередь, полимер на основе 2,2-бис-(3,4-диаминофенил)гексафторпропана и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, представляют бесспорный интерес, и при условии решения вопроса о сырье их использование может выйти за рамки академических исследований.

Наряду с полинафтоиленбензимидазолами внимание этой же группы исследователей привлекли полинафтоилен-*симм*-триазолы, являющиеся продуктами взаимодействия бисамидразона 2,2-*бис*-(*n*-карбоксифенил) гексафторпропана с *бис*(нафталевыми ангидридами) [83, 84].



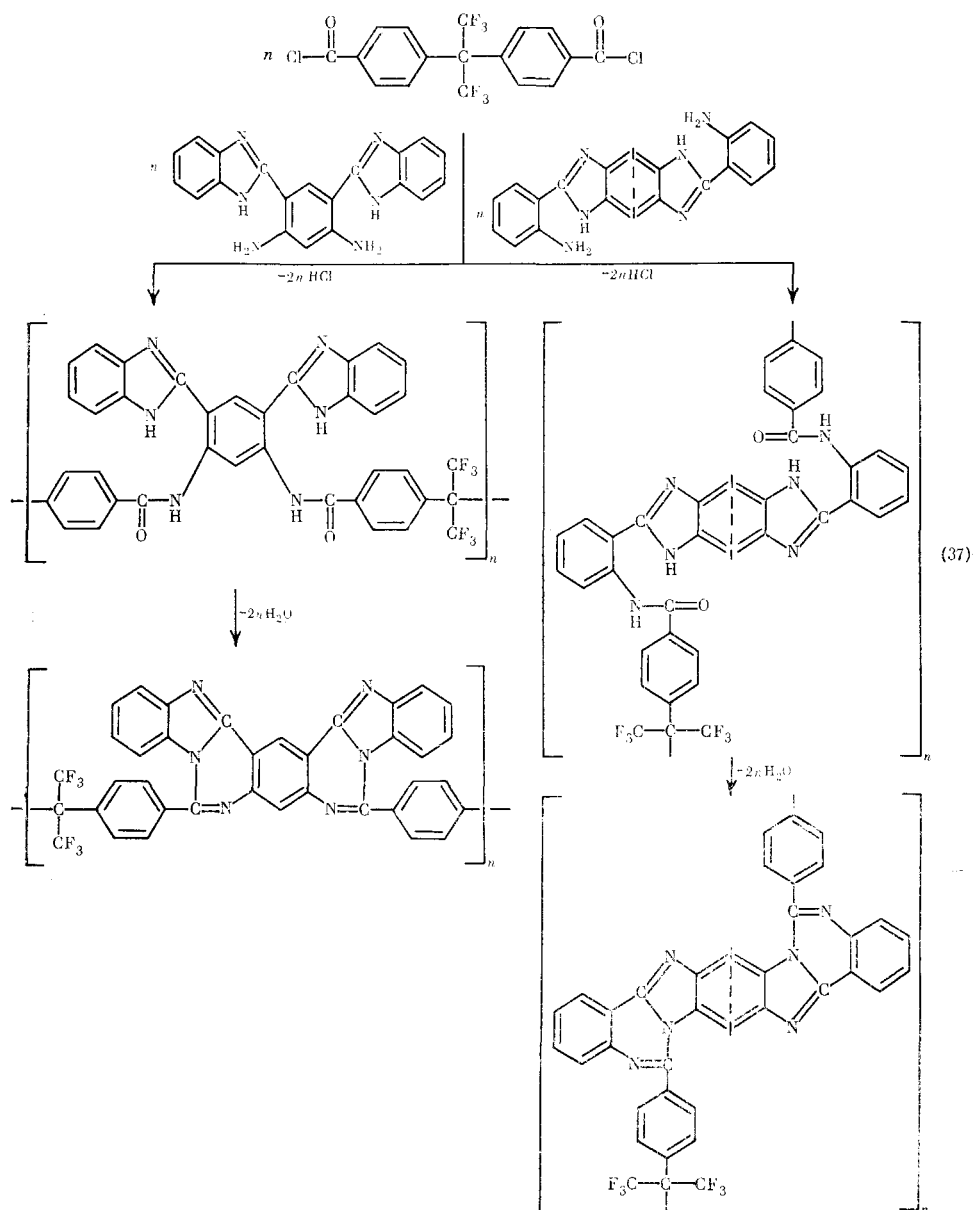
Синтез полинафтоилен-*симм*-триазолов [83, 84] осуществляли в условиях, идентичных применявшимся для получения полинафтоиленбензимидазолов; он приводил к образованию высокомолекулярных полимеров, растворимых в фенольных растворителях и обладающих температурами размягчения 380—420° С при кислородных индексах 43—46.

С целью получения полибензимидазолохиназолинов и полибенз[ди(пиримидобензимидазолов)], содержащих гексафторизопропилиденовые группировки, было осуществлено [85—88] взаимодействие *бис*-[2(2-аминофенил)бензимидазол-6-илов] и 1,3-ди(бензимидазол-2-ил)-4,6-диаминобензола с дихлорангидридом 2,2-*бис*-(*n*-карбоксифенил) гексафторпропана (схема (37)).

Реакции осуществлялись в условиях двухстадийного процесса, первая стадия которого проводилась при комнатной температуре в N-МП и гексаметилфосфорамиде, а вторая — в твердой фазе при 350—380° С. Полученные полибензимидазолохиназолины и полибенз[ди(пиримидобензимидазолы)] растворялись только в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>COOH, однако неясно, является ли это следствием жестких условий циклизационных процессов, или же химической структуры полимеров.

\* \* \*

Анализ приведенных в обзоре данных свидетельствует о том, что введение гексафторизопропилиденовых группировок в основные цепи макромолекул является эффективным путем сообщения жесткоцепным поли-



мерам улучшенной растворимости, повышенной огнестойкости, а также эластичности. При условии создания сырьевой базы это направление может стать перспективным для получения полимеров с ценным комплексом свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973.
2. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. В сб.: Успехи в области синтетических элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980, с. 154.
3. Маличенко Б. Ф. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 547.
4. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979.
5. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д. В сб.: Химия и физика высокомолекулярных соединений, ч. 14. Алма-Ата: Наука, 1981, т. 55, с. 29.
6. Князянц И. Л., Чень Цинъюнь, Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 4, с. 686.

7. Ливищ Б. Р., Дымищ Т. Х., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, № 4, с. 469.
8. Пат. США № 4017459 (1977) РЖХим. 1977, № 24339.
9. Сое D. G. Пат. США № 3310573 (1968); С. А., (1968), v. 68, 14078.
10. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Ливищ Б. Р., Симонян Л. А. Авт. свид. СССР № 179764 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 6, с. 27.
11. Lau K. S. Y., Landis A. L., Kellegam W. J., Beard C. D. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 2391.
12. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. К., Кэмбелла Т. В. М.: Мир, 1976.
13. Dammond F. R., Scharpe I. H., Schonhorn H. J. Polymer Sci., 1965, v. 3, p. 1021.
14. Джапаридзе З. Ш. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980. 173 с.
15. Jones R. J., Orell M. K. Пат. США № 4196277 (1980); С. А., 1980, v. 93, 221295.
16. Vangham R. W., Jones R. J., Orell M. K., Zakrezewski G. A. TRW Systems Groups, Redondo Beach, CA 90278, Contract N NAS 3-17824; цит. по [17].
17. Clair T. L. St., Clair A. K. St., Smith E. N. ACS Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 359.
18. Jones R. J., Orell M. K., Hom J. M. Пат. США № 4111906. РЖХим. 1979, 13С, 421.
19. Гамбарян Н. П., Несмеянова Г. С., Кнунянц И. Л. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, № 2, с. 231.
20. Hendrickson J. B., Bair K. W., Bergeron R., Giga A., Skipper P. L., Sternbach D. D., Wareing J. A. Synth. Commun., 1977, p. 175.
21. Carpino L. A., Giza C. A., Carpino B. A. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 8, p. 955.
22. Scherrer R. A., Beatty H. R. J. Org. Chem. 1972, v. 37, p. 1681.
23. Якубович А. Я., Кнунянц И. Л., Гробман Е. М., Масленникова Л. И., Гамбарян Н. П., Гордон Г. Я. Авт. свид. СССР № 132403 (1960); Бюл. изобр., 1960, № 19, с. 54.
24. Баргамова М. Д., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Авт. свид. СССР № 138037 (1961); Бюл. изобр., 1961, № 9, с. 44.
25. Коршак В. В., Кнунянц И. Л., Виноградова С. В., Гамбарян Н. П., Панкратов В. А. Авт. свид. СССР № 170662 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 9, с. 67.
26. Кнунянц И. Л., Виноградова С. В., Ливищ Б. Р. Авт. свид. СССР № 226845 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 29, с. 73.
27. Ливищ Б. Р., Виноградова С. В., Кнунянц И. Л., Берестнева Г. Л., Дымищ Т. Х. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, № 5, с. 961.
28. Коршак В. В., Русанов А. Л. Пласт. массы 1978, № 3, с. 9.
29. Ливищ Б. Р., Дымищ Т. Х., Кнунянц И. Л., Виноградова С. В. Авт. свид. СССР № 230416 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 34, с. 89.
30. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
31. Кардаш И. Е., Телешов Э. Н. Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1971, т. 6, с. 3.
32. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
33. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Цейтлин Г. М., Черников А. Я., Петрищева Н. Д. Авт. свид. СССР № 648570; Бюл. изобр., 1979, № 7, с. 90.
34. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Черников А. Я., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, № 8, с. 1855.
35. Ливищ Б. Р., Хофбауэр Э. И., Фронберг М. Б., Дымищ Т. Х., Вайнштейн Г. Н., Колесников В. Г. Авт. свид. СССР № 407932 (1973). Бюл. изобр., 1973, № 47, с. 88.
36. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Устинова М. С., Черкасов М. В., Воробьев В. Д., Ливищ Б. Р. Авт. свид. СССР № 527453 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 33, с. 78.
37. Van Krevelen D. W. In: Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers/Ed. by Jedlinski Z. Warszawa: Polish Scientific Publishers, 1977, p. 119.
38. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
39. Rogers F. E. Пат. Бельгии № 649336 (1967).
40. Rogers F. E. Пат. Франции № 1399078 (1967).
41. Rogers F. E. Пат. США № 3356648 (1967).
42. Rogers F. R. Пат. США № 3959350 (1976).
43. Collins W. E., Mass K. Пат. США № 3376150 (1968).
44. Reinhardt B. A., Arnold F. E. Пат. США № 4220750 (1980).
45. Reinhardt B. A., Arnold F. E. ACS Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 83.
46. Reinhardt B. A., Arnold F. E. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, № 8, p. 2679.
47. Harris F. W., Feld W. A., Lanier L. H. ACS Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 353.
48. Feld W. A., Harris F. W., Ramalingan B. Ibid. 1981, v. 22, № 1, p. 215.
49. Feld W. A., Ramalingan B., Harris F. W. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1983, v. 21, № 2, p. 319.
50. Chem. Eng. News, 1982, Sept. 20, p. 37.
51. Коршак В. В., Русанов А. Л. Успехи химии, 1983, т. 52, № 5, с. 812.
52. Hedberg F. L., Arnold F. E. US Air Force Tech. Rep., AFML-TR-76-198. March 1977, цит. по [11].
53. Bilow N. In: Resins for Aerospace, chap. 13. Ed: May C. A. Amer. Chem. Soc., Washington, 1980, p. 139. Цит. по [11].
54. Gibbs H. H., Breder C. V. ACS Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 775.
55. Gibbs H. H. XXVIII Annual Conference API Reinforced Plastics/Composites Institute, Section 2-D, p. 1, цит. по [45].

56. Gibbs H. H. XVIII National SAMPE Symposium., p. 307. (April, 1973), цит. по [45].
57. Gibbs H. H. XVII National SAMPE Symposium., p. III-B-6 (April, 1972), цит. по [45].
58. Gibbs H. H., Breder C. V. Polyblends and Compos. Symp., Los Angeles, 1974, № 7, p. 9, цит. по [59].
59. Жубанов Б. А., Баярстанова Ж. Ж., Шафран И. Б. В сб.: Химия и физика высокомолекулярных соединений, 1981. Алма-Ата: Наука, т. 55, ч. 14, с. 140.
60. Gibbs H. H. IUPAC Macromolecular Symposium «Long — Tern Properties of Polymers and Polymeric Materials». Stockholm, 1976, p. 111.
61. Виноградова С. В., Нагиев З. М., Выгодский Я. С., Урман Я. Г., Коршак В. В. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Тезисы докл. Ташкент, 1982, с. 102.
62. Нагиев З. М. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983.
63. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Nagiev Z. M., Urman Ya. S., Alekseeva S. G., Slonim I. Ya. Makromol. Chem., 1983, v. 184, p. 235.
64. Hergenrother P. M. J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., 1980, v. C19, № 1, p. 1.
65. Lau K. S. Y., Landis A. L., Kelleghan W. J., Beard C. D. Contract № F-33615-78-C-5197. Third Quarterly Prog. Rep., July 1979, цит. по [64].
66. Boschan R. H. Hughes Aircraft. Personal Communication, цит. по [64].
67. Русанов А. Л., Леонтьева С. И., Премашвили Ц. Г. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 151.
68. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh. Faserforsch. u. Textiltechn., 1977, B. 28, S. 371.
69. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 115.
70. Русанов А. Л. В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1980, с. 188.
71. Korshak V. V., Rusanov A. L. J. Macromol. Sci-Revs, 1981, v. C21, № 2, p. 272.
72. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Авакова Н. А. Авт. свид. СССР № 587139 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 1, с. 70.
73. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Силютин Л. Н., Блинов В. Ф. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 657.
74. Korshak V. V., Rusanov A. L. In: Polymer Yearbook/Ed. Pethrick R. A. L. — Paris — N. Y.: Harwood Acad. Publ., 1986, p. 115.
75. Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х. Международ. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978. Тезисы кратких сообщений, т. 3, с. 48.
76. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. Авт. свид. СССР № 652194 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 10, с. 108.
77. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Адырхаева Ф. И., Табидзе Р. С., Фидлер С. Х., Едлинский З., Гаик У., Фудаль М. Авт. свид. СССР № 759546 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 32, с. 108.
78. Jedlinski Z., Gaik U., Fudal M., Korshak V. V., Rusanov A. L., Berlin A. M., Adyrchaeva F. I., Tabidze R. S., Fidler S. Kh. Пат. ИНР № 117848 (1982).
79. Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Миронов Г. С., Москвичев Ю. А., Колобов Г. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 1586.
80. Гаик У., Ковальски Б., Едлински З., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 19.
81. Гаик У., Ковальски Б., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Коршак В. В., Едлински З. VIII Междунар. микросимп. по поликонденсации. Алма-Ата, 1981. Тезисы докл., с. 19.
82. Jedlinski Z., Gaik U., Kowalski B., Korshak V. V., Rusanov A. L., Berlin A. M., Fidler S. Kh. Makromol. Chem., 1982, B. 183, S. 1615.
83. Коршак В. В., Табидзе Р. С., Русанов А. Л., Лившиц Б. Р. Авт. свид. СССР № 836022 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 21.
84. Коршак В. В., Русанов А. Л., Табидзе Р. С., Кереселидзе М. К., Лившиц Б. Р. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1982, т. 8, № 4, с. 320.
85. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Plieva L. Kh., Lekaе T. V. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 1233.
86. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekaе T. V. Macromolecules, 1976, v. 9, № 9, p. 626.
87. Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашишвили Т. К., Лакае Т. В. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978. Тезисы кратких сообщений, т. 3, с. 42.
88. Плиева Л. Х. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976. 156 с.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва