

УДК 547.921

ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ

Коршак В. В., Кнунианц 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

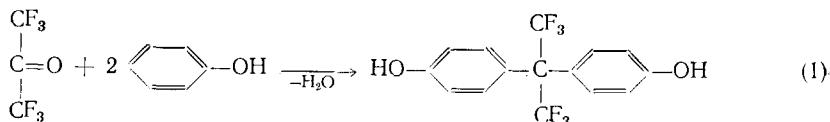
I. ВВЕДЕНИЕ

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 обстоятельных обзоров [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.

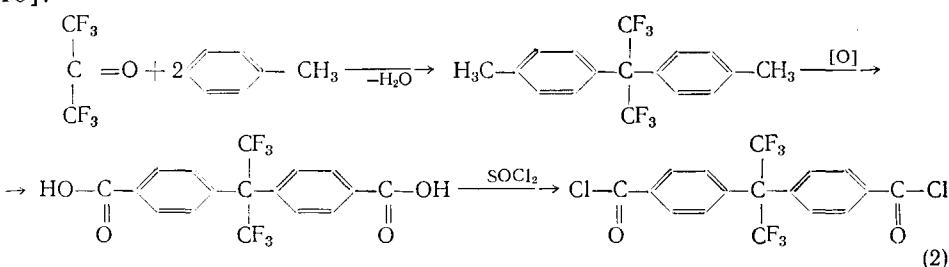
II. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫЕ ГРУППЫ

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].

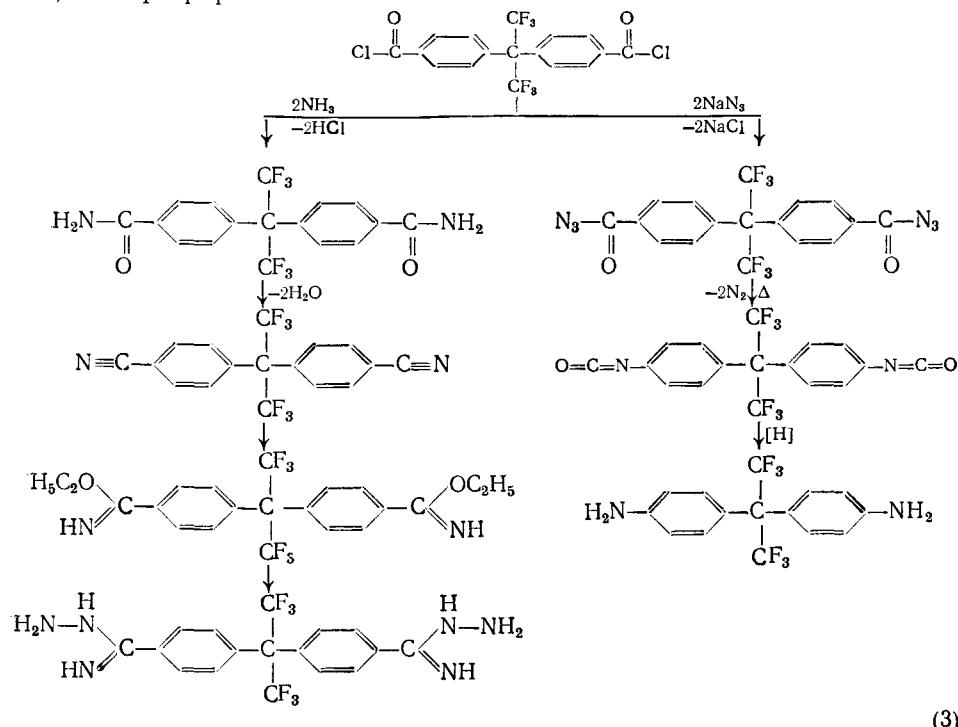
Так, Кнунианцем с соавт. [16] была осуществлена конденсация гексафторацетона с фенолом в присутствии безводного HF, в результате чего был получен 2,2-бис-(*n*-оксифенил)гексафторпропан, выпускаемый в настоящее время в значительных количествах и известный под названием «бисфенол AF» [11]:



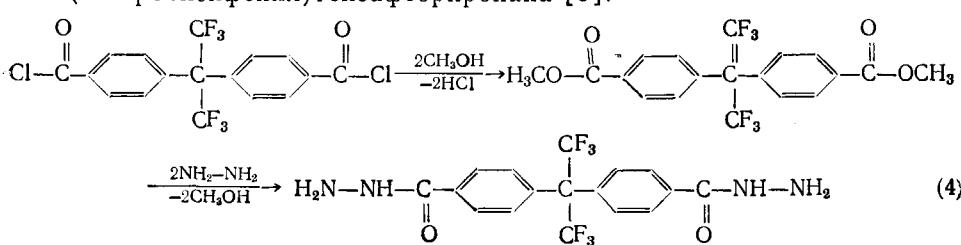
Развитие подобного подхода применительно к синтезу бифункциональных производных 2,2-диарилгексафторпропана привело к получению целого ряда соединений с гексафторизопропиленовыми группировками [7—10], представляющих самостоятельный интерес в качестве мономеров для поликонденсации или служащих полупродуктами 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]:



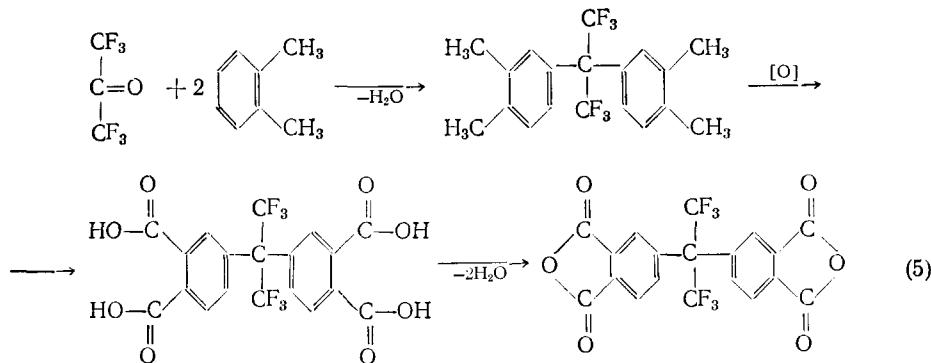
Дальнейшие превращения дихлорангидрида 2,2-*bis*-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана привели к получению соответствующих диамида, диазида, диизоцианата и диамина [7—9], а также динитрила, *bis*(иминоэтилового эфира) и *bis*-амидразона 2,2-*bis*-(*n*-карбоксифенил)гексафторпропана:



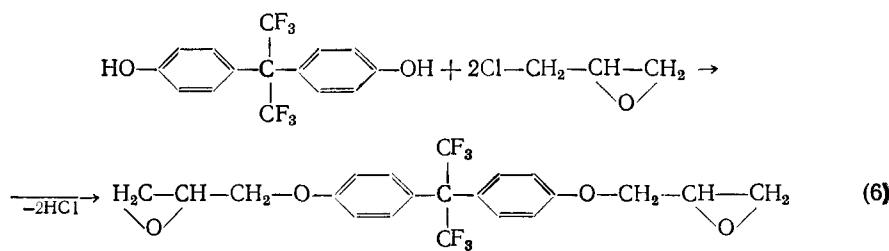
и далее, дифенилового эфира, диметилового эфира и дигидразида 2,2-бис-(*n*-карбоксифенил)гексафтпропана [8]:



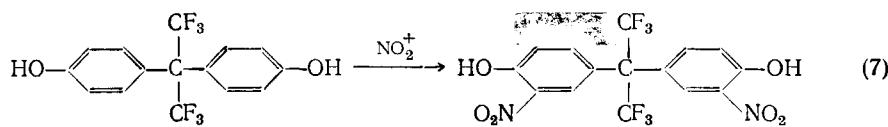
Взаимодействием гексафторацетона с *o*-ксилолом был получен 2,2-*bis*-(3,4-диметилфенил)гексафторпропан, а окислением последнего — 2,2-*bis*-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан, дегидратированный далее в соответствующий диангидрид [9]:



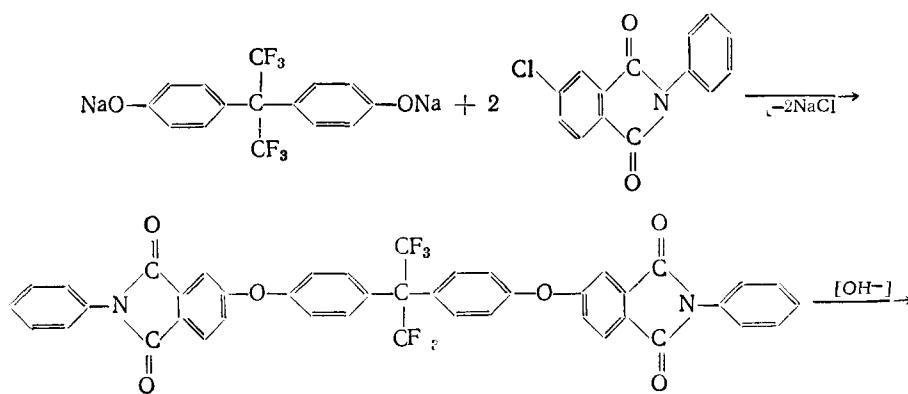
Как видно, конечные и ряд промежуточных продуктов, указанные в схемах (1)–(5), относятся к большинству классов мономеров, применяемых в реакциях поликонденсации [12]. В то же время многие из них были использованы в различных реакциях, приводящих к новым мономерам. Особенно интенсивно для этого применяют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

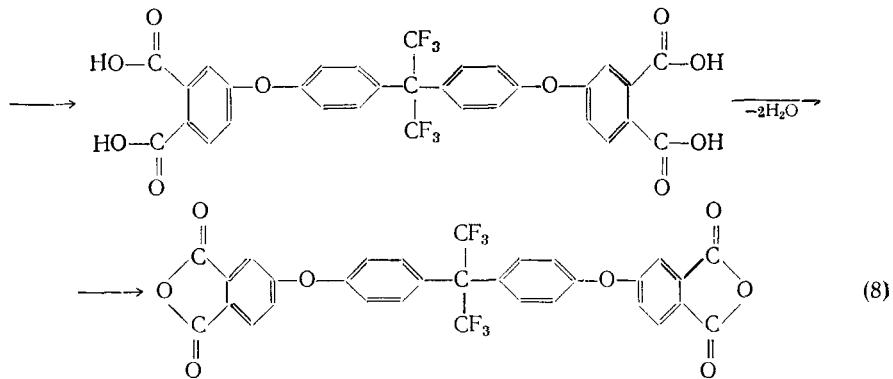


Нитрованием этого *bis*-фенола был получен 2,2-*bis*-(3-нитро-4-оксифенил)гексафторпропан [14]:

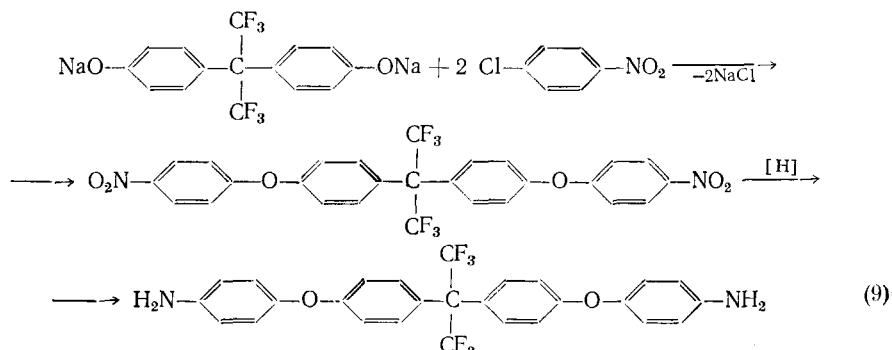


а взаимодействием его динатриевой соли с N-фенил-4-хлорфталими-
дом и последующими превращениями — диангидрид 2,2-*bis*-[4(3,4-ди-
карбоксифенокси)фенил]гексафторпропана [15, 16].

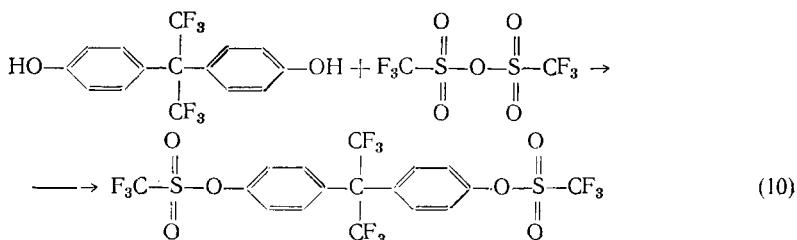




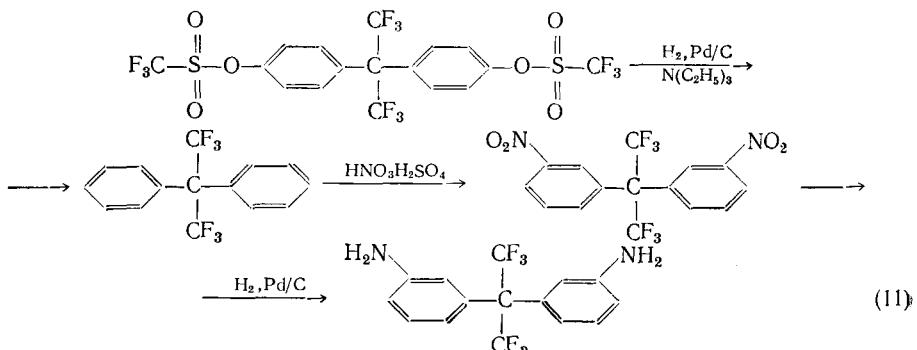
Взаимодействие этого же дифенолята с двухкратным мольным количеством *n*-нитрохлорбензола позволило получить 2,2-бис-[4(4-нитрофенокси)фенил]гексафторпропан, восстановленный далее в 2,2-бис-[4(4-аминофенокси)фенил]гексафторпропан [18]:



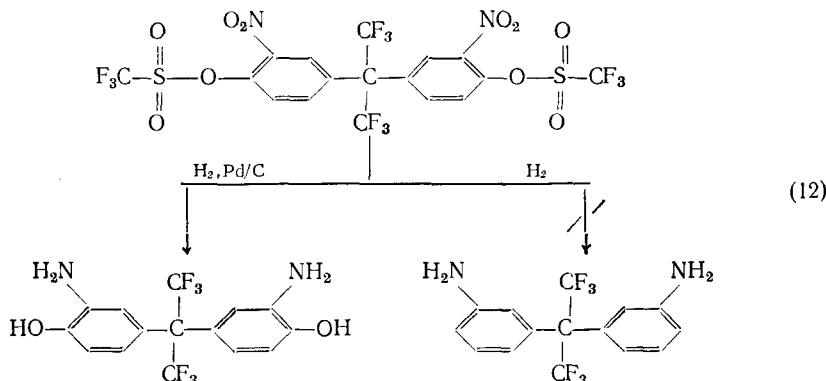
Значительное количество гексафторизопропилиденсодержащих мономеров синтезировано [11] на основе 2,2-бис-(4-трифторметансульфонатофенил)гексафторпропана, получаемого обработкой бисфенола AF трифторметилсульфоновым (трифликовым) ангидридом [20, 21]:



Полученный таким образом дитрифлат подвергали катализитическому 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]:

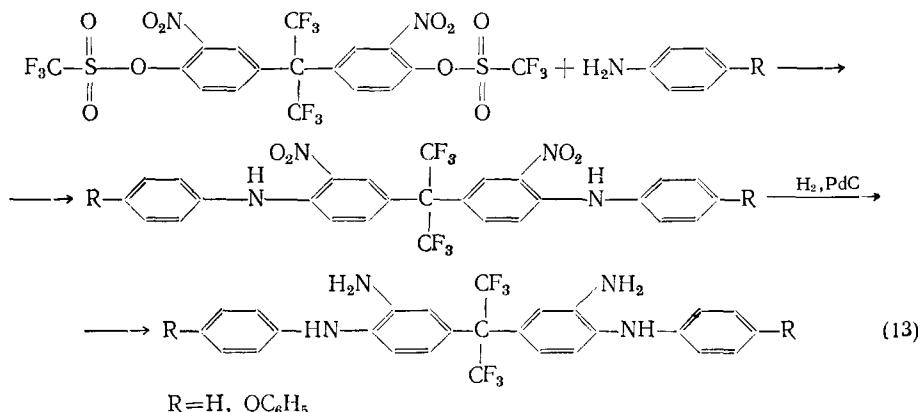


Нитрованием дитрифлата был получен 2,2-бис-(3-нитро-4-трифлато-фенил)гексафторпропан, гидрирование которого привело к образованию не ожидаемого 2,2-бис-(3-аминофенил)гексафторпропана, а 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)гексафторпропана [11]:

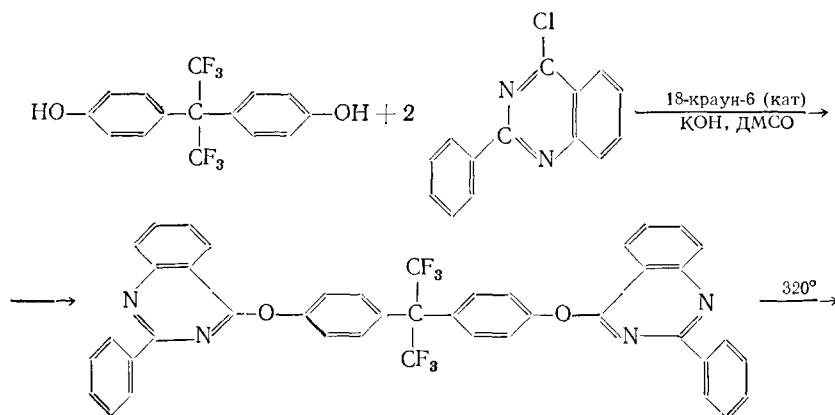


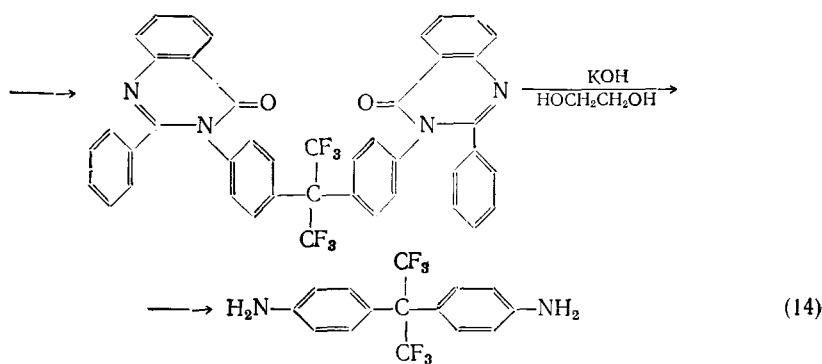
Отметим, что последний продукт, по-видимому, может быть получен и более простым путем, посредством нитрования бисфенола AF [14] и восстановления полученного 2,2-бис-(3-нитро-4-оксифенил)гексафторпропана.

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

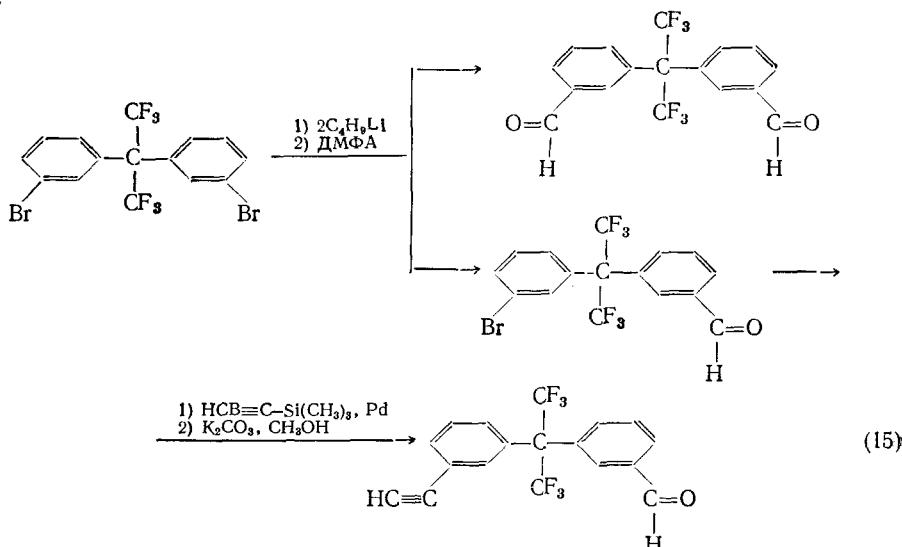


Наконец, бисфенол AF был превращен [11] в 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропан. Для этого использовали методику [22], которая представляется общей для превращения фенолов и бис-фенолов в амины и диамины:

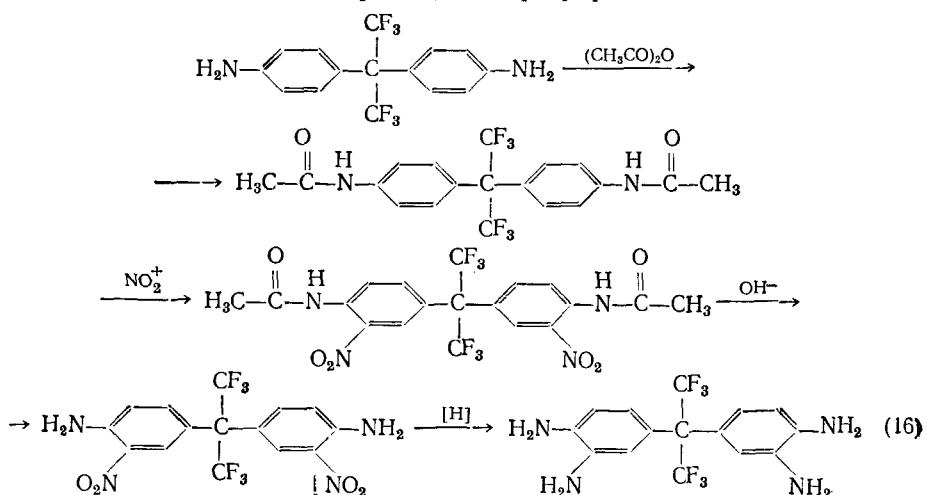




Посредством ряда превращений новые мономеры были получены и из изомерных гексафторизопропиленодиленов содержащих ароматических диаминов. Так, 2,2-бис-(3-аминофенил)гексафторпропан был по реакции Зандмайера превращен в 2,2-бис-(3-бромфенил)гексафторпропан [11], который, в свою очередь, путем обработки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



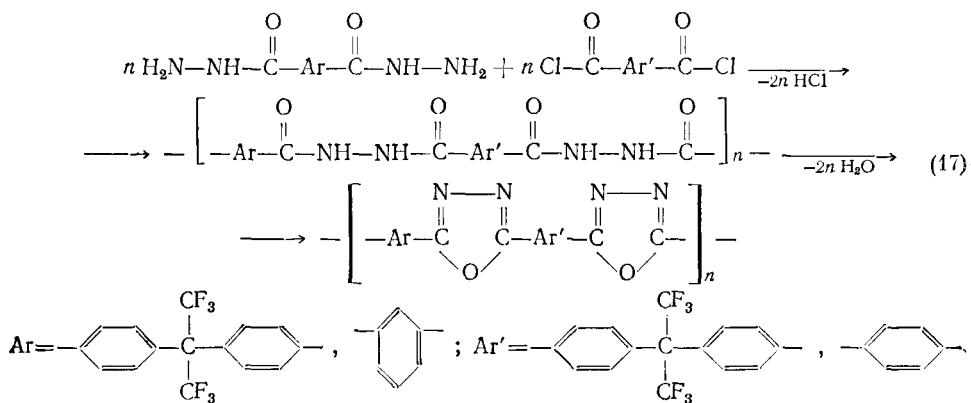
Из 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропана был получен соответствующий бис-(*o*-фенилендиамин) через стадии ацетилирования аминогрупп, нитрования, снятия ацильной защиты и восстановления полученного 2,2-бис-(3-нитро-4-аминофенил)гексафторпропана [9]:



Простейшие мономеры, содержащие гексафторизопропилиденовые группировки, были в начале 60-х гг. успешно использованы для получения гетероцепенных 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. ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ В ОСНОВНЫХ ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Одними из первых полигетероариленов, привлекших 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]:



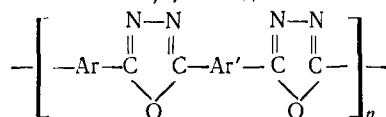
Некоторые характеристики синтезированных таким способом поли-1,3,4-оксадиазолов приведены в табл. 1.

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 средством 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 поликлизацией (275°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

Таблица 1

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



Ar	Ar'	$T_{\text{разм}}^*$	Растворимость **			
			нитро-бензол	ТХЭфенол (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 холода, ± — растворим при нагревании, — набухает, — — нерастворим.

гексафтторизопропилиденовые 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 гексафтторизопропилиденовые группировки. Эти полимеры были получены реакцией восстановительной полигетероциклизации [14, 32] в соответствии со схемой [14, 32–34]:

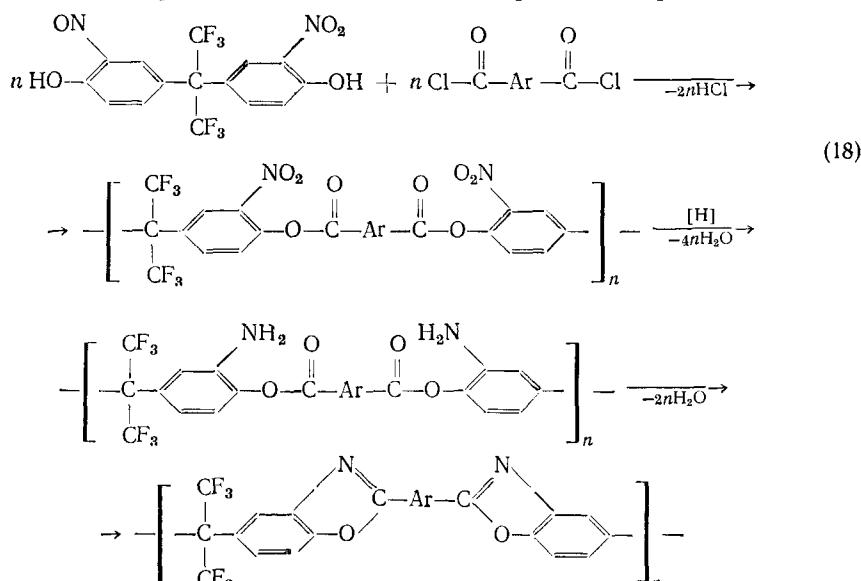
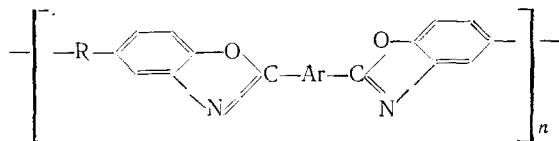


Таблица 2

Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы [14]



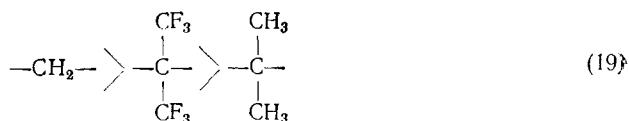
R	Ar	$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г	$T_{\text{разм}}^{**}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	Растворимость	
					TXЭ:фенол (3:1)	N-МП
CH_3	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	1,20	260—270	400	+	—
CH_3	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	1,32	250—260	360	+	+
CH_3	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	1,48	280—290	435	+	—
$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	1,37	280—270	410	+	—
CF_3	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	0,82	270—280	420	+	+
CF_3	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	1,08	240—250	370	+	+

* Приведенная вязкость ($\eta_{\text{прив}}$) определялась в TXЭ: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, $\Delta T=4,5^\circ \text{C}/\text{мин}$).

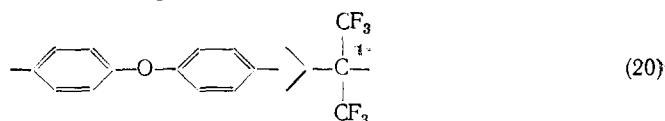
Осуществление синтеза в среде N-метилпирролидона-2 (N-МП) с применением восстановленного железа и HCl, который одновременно играет роль восстановителя и катализатора циклизации, приводило к получению высокомолекулярных полимеров, характеризующихся высокими степенями циклизации. Некоторые характеристики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



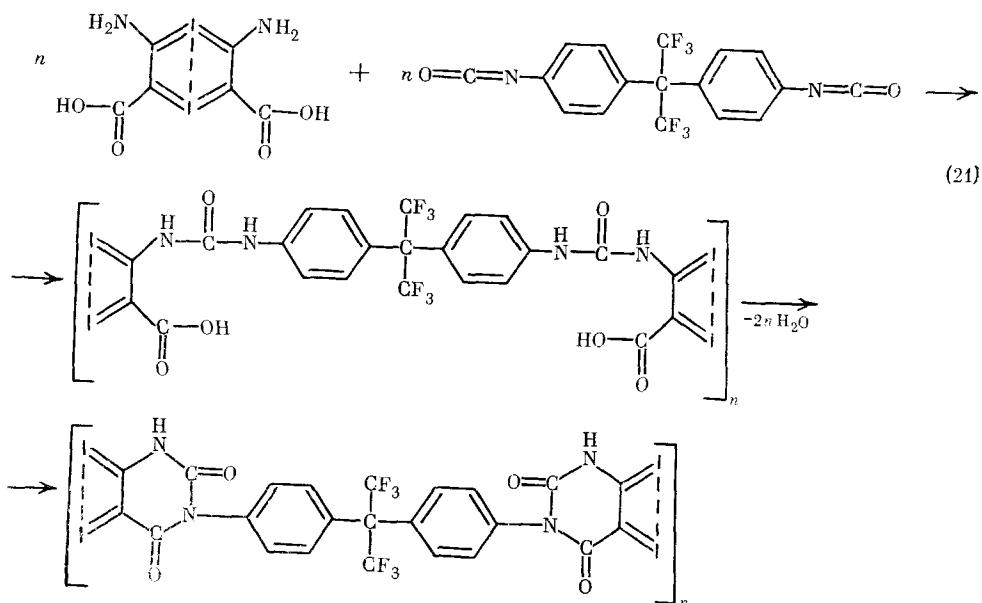
а применительно к остаткам дикарбоновых кислот Ar



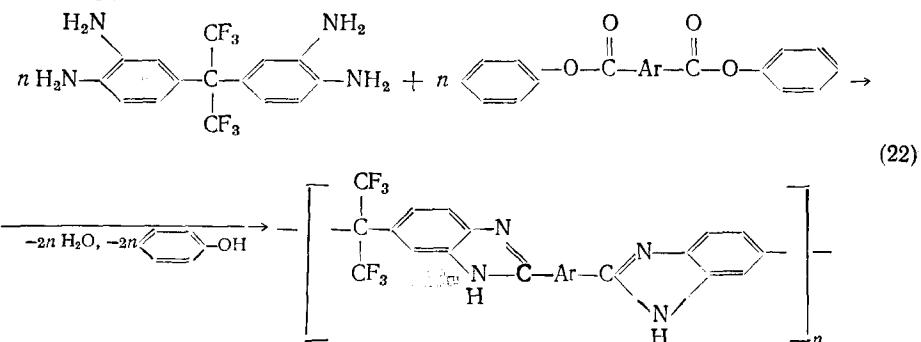
Полученные данные находятся в согласии как с данными работы [23], утверждающей большую термостойкость поликарбоната на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропана по сравнению с поликарбонатом на основе бисфенола-А, так и с данными работы [27], утверждающей пониженную термостойкость полигетероариленов,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

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

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



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

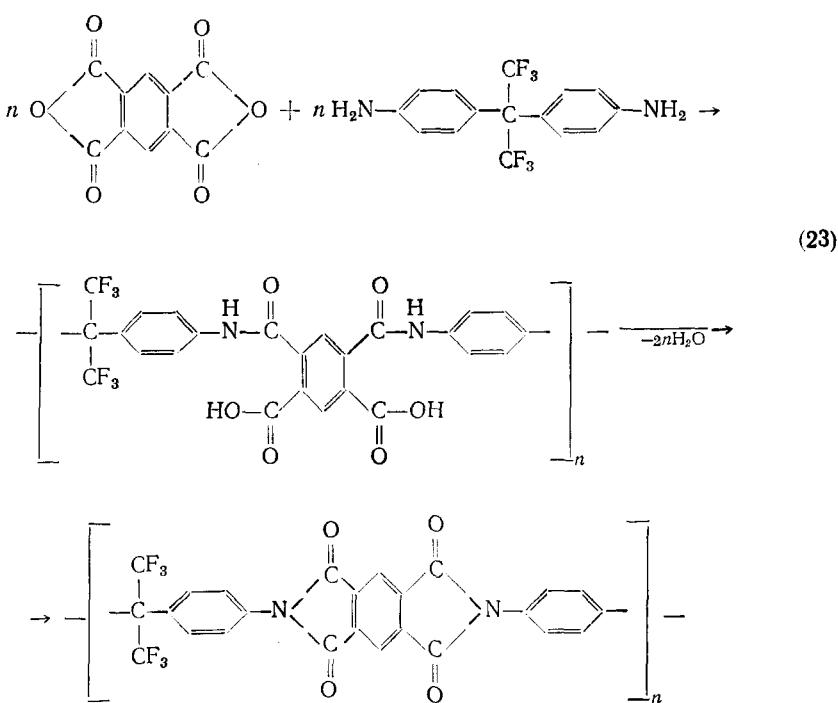


Во всех случаях введение гексафторизопропилиденовых группировок приводило к тем же изменениям свойств полимеров, которые были отмечены выше, а кроме того к значительному повышению их огнестойкости. Последнее обстоятельство представляется весьма важным ввиду значительного интереса к огнестойким полимерам [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 полиииды. Это в значительной мере объясняется особым местом, которое занимают полиииды в ряду полигетероариленов [30, 38], а также значительными возможностями модификации их структуры гексафторизопропилиденовыми группировками.

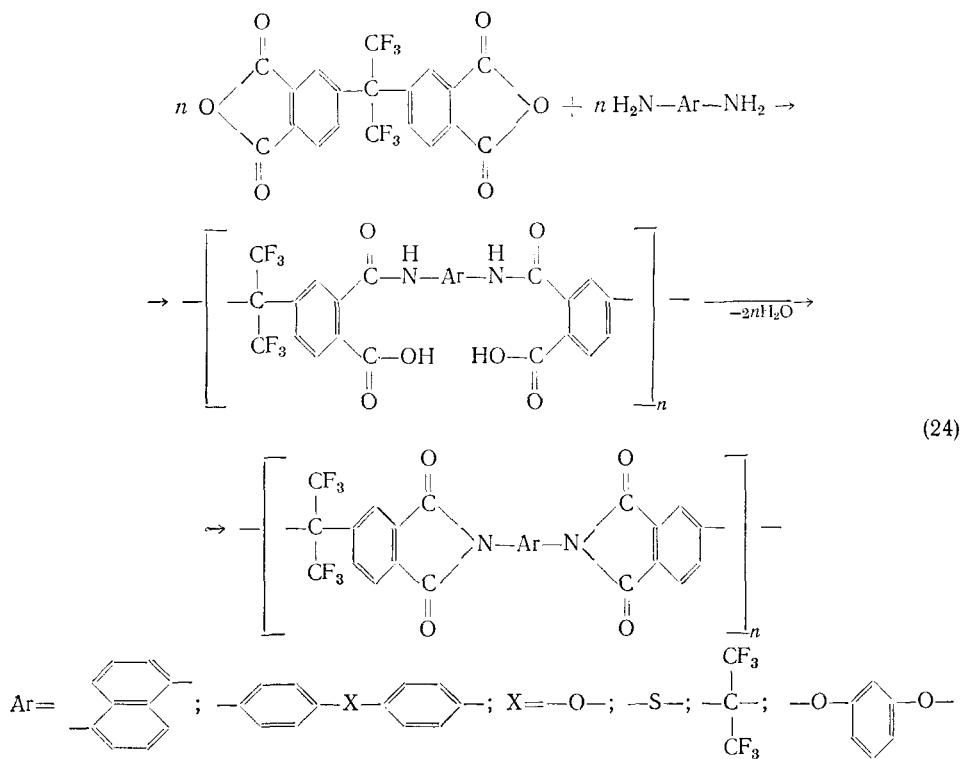
Следует отметить, что именно применительно к полииидам анализ зависимости «строение — свойства», и в частности, «строение — растворимость» в значительной мере затруднен из-за различия методов их синтеза (термическая циклизация полиамидокислот или каталитическая циклизация форполимеров в растворе), разницы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

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



Полученные полиииды оказались нерастворимыми в органических растворителях.

Растворимостью только в SbCl_3 отличаются, по данным [39—43] и полиииды на основе диангидрида 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтормапропана (диангидрида 6F) и различных диаминов, также полученные двухстадийным методом в соответствии со схемой:



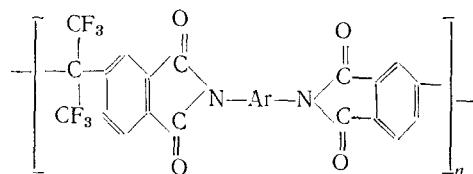
С другой стороны, согласно данным [17], полиииды, содержащие гексафтоторизопропилиденовые группы, в ряде случаев характеризуются удовлетворительной растворимостью в диполярных аprotонных растворителях (табл. 3).

В поисках путей увеличения растворимости полииидов исследователи обратились к использованию диамина и диангидрида, содержащих в молекулах комбинации одной гексафтоторизопропилиденовой и двух простых эфирных связей, а именно 2,2-бис-[(4-аминофенокси) фенил]гексафтоторпропана [18] и диангидрида 2,2-бис-[4(3,4-дикарбоксифенокси) фенил]гексафтоторпропана [15, 16, 44—46]. Однако существенного повышения растворимости целевых полииидов достичь на этом пути не удалось. Более того, весьма детальный анализ взаимосвязи строения полииидов на основе несимметричных диаминов и их растворимости [17, 47] показал, что полимеры на основе диангидрида 6F растворимы значительно лучше, чем полиииды на основе тех же диаминов и диангидрида 2,2-бис-[4(3,4-дикарбоксифенокси) фенил]гексафтоторпропана [17]. Это кажущееся на первый взгляд аномальным явление связано, вероятно, с большим содержанием гексафтоторизопропилиденовых звеньев на условную единицу длины макромолекулы в полиииде на основе диангидрида 6F. Некоторые характеристики полииидов на основе диангидрида 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 полииида на основе диангидрида 6F и *n*-фенилендиамина по сравнению с полииидами на основе диангидрида 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 гексафтоторизопропилиденовых звеньев на условную единицу длины макромолекулы полииида на основе *n*-фенилендиамина.

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

Таблица 3

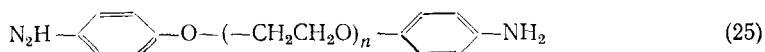
Некоторые характеристики полиимидов общей формулы [17]



Ar	$\eta_{\text{пол}}$	$T_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость			
			N-МП	ДМЛЛ	ДМФЛ	m-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	+	+	+	+

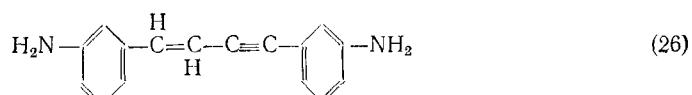
* Логарифмическая вязкость ($\eta_{\text{пол}}$) определялась в N-МП при 25° С.

Взаимодействием диангидрида 6F с диаминами, содержащими олигоксиметиленовые группы общей формулы:

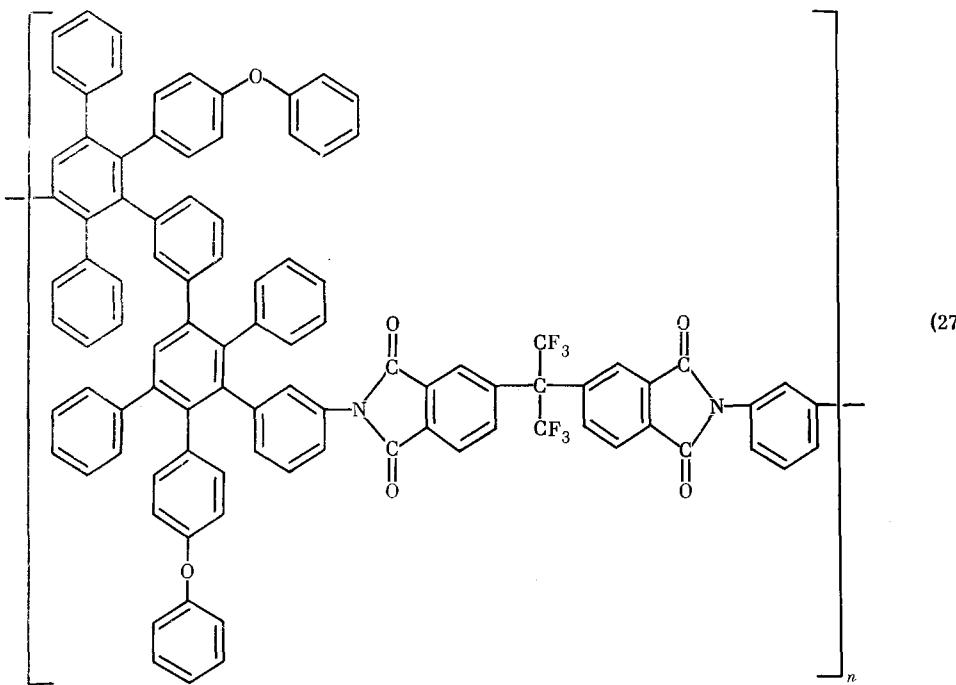


($n=1,2,3,4$), в m-крезоле при 165—180° С получены полиимиды, растворимые в хлороформе и размягчающиеся, в зависимости от структуры диамина, при 135—255° С [48, 49].

В аналогичных условиях из диангидрида 6F и (E) 3,3'(-(1-бутен-3-инилен)дианилина:



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



содержащий наряду с гексафторизопропилиденовыми группами 4-феноксифенильные и фенильные боковые группировки, которые сообщают жесткоцеленным полимерам улучшенную растворимость [51]. Подобный полиимид характеризуется температурой стеклования 240° С, растворимостью в ароматических, хлорированных и полярных аprotонных растворителях, а также сохранением 80% исходной массы при термостарении в течение 200 ч при 343° С [50].

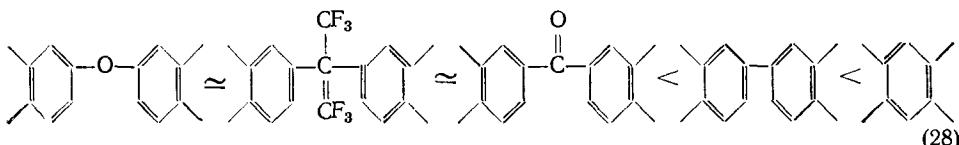
Сравнительно низкие температуры размягчения гексафторизопропилиденсодержащих полиимидов позволяют получать из низкомолекулярных полимеров этого класса изделия с хорошими физико-механическими свойствами с применением литьевого формования или экструзии [42, 52, 53]. Наиболее перспективные полимеры этого типа — системы на основе диангидрида 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 диангидрида 6F и различных ароматических диаминов получают химической циклизацией поли(*o*-карбокси)амидов. Полученные полимеры растворимы в пиридине, N-МП и ДМФА. Температуры стеклования полиимидов, в зависимости от строения диаминов, составляют 229—385° С. Низкое содержание пустот (~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(*o*-карбокси)амидов. Во всех случаях наличие гексафторизопропилиденовых группировок препятствует кристаллизации полиимидов. Стеклопластики на основе NR-150 обладают прочностью на разрыв до 3500 кг/см², модулем упругости $2,24 \cdot 10^5$ кгс/см², прочностью на статический изгиб 4900 кгс/см² и прочностью при сдвиге 660 кгс/см² [59]. Наиболее теплостойкие из этих систем могут эксплуатироваться при 342° С [54] и сохраняют 80% исходных прочностных характеристик после старения в течение 5000 ч при 260° С [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].

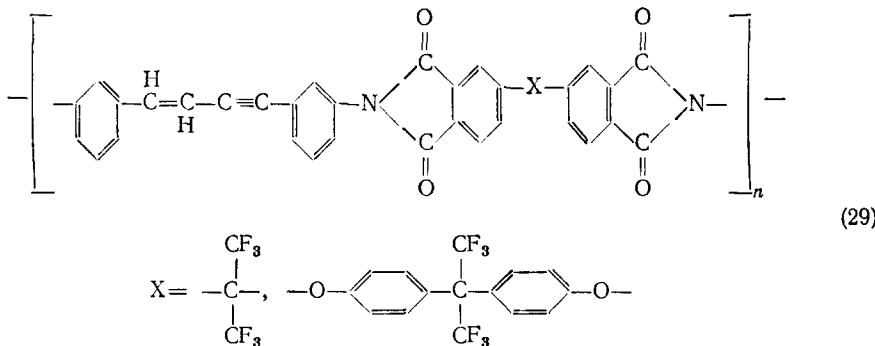
Положительное влияние гексафторизопропилиденовых групп на растворимость полиимидов было продемонстрировано и на примере карбодых сopolиимидов различной микроструктуры, синтезированных с использованием в числе различных мономеров диангидрида 6F [61, 62] и 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропана [62, 63].

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



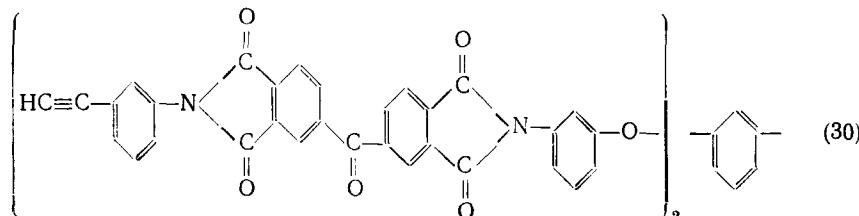
Уникальная перерабатываемость гексафторизопропилиденсодержащих олиго- и полигетероариленов предопределила целесообразность их использования в качестве термореактивных полимерных систем. В последние годы это направление, сводящееся к созданию легко перерабатываемых систем, подвергаемых отверждению после 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. Этинильные 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 этинильные 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]:

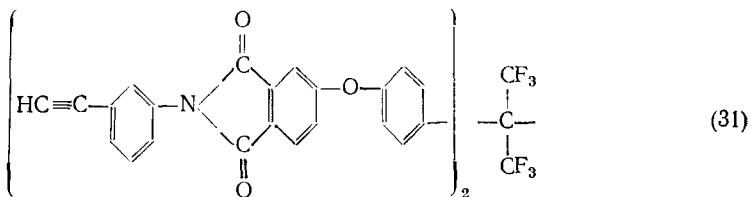


Отверждение этих полимеров при 265–316° С приводило к получению «сшитых» трехмерных систем.

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

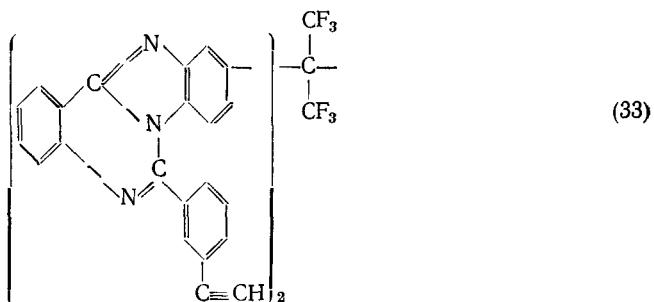
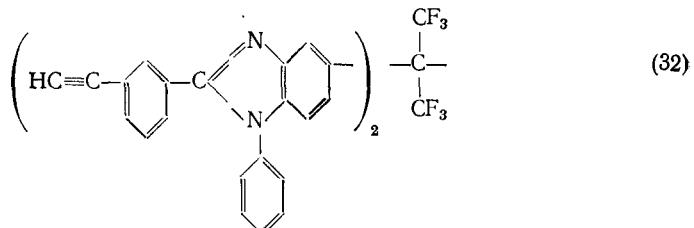


используют реакционный пластификатор:



получаемый взаимодействием диангидрида 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:

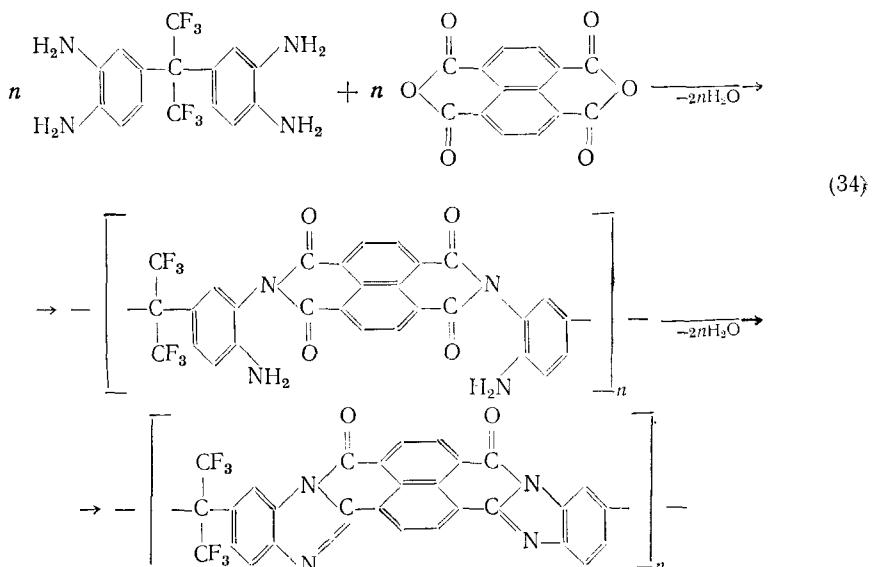


были превращены в термостойкие трехмерные продукты путем термической полициклогидратации [64].

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 теплостойкость, но крайне неудовлетворительная перерабатываемость в изделия [67—71].

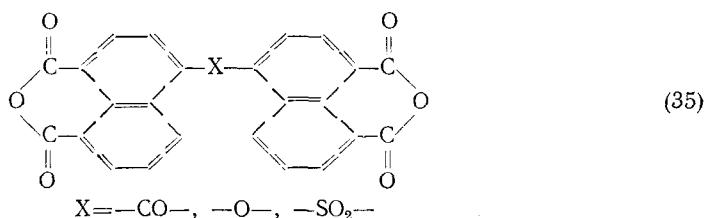
Исследования в области гексафторизопропиленсодержащих лестничных полигетероариленов осуществляли в рамках синтеза полинафтоilenазолов, а именно полинафтоиленбензимидазолов и полинафтоилен-симм-триазолов, являющихся продуктами трехстадийной реакции взаимодействия бис(нафтальевых ангидридов) с тетрафункциональными ароматическими нуклеофилами [бис(*o*-фенилендиаминами) и бисамид-разонами дикарбоновых кислот] [67], а также полибензимидазолохина-золинов и полибенз(дипirimидобензимидазолов), которые получали в две стадии взаимодействием диаминов, содержащих в *o*-положениях относительно аминогруппы бензимидазольные циклы, с производными ароматических дикарбоновых кислот [69–71].

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



Процесс был осуществлен в среде фенольных растворителей — *m*-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 (*m*-крезол, смесь фенола с тетрахлорэтаном). Поливом из таких растворов были получены пленки, обладающие при 25° С прочностью на разрыв 980 кг/см² и разрывным удлинением 60% и сохраняющие удовлетворительные деформационно-прочностные характеристики вплоть до 380° С.

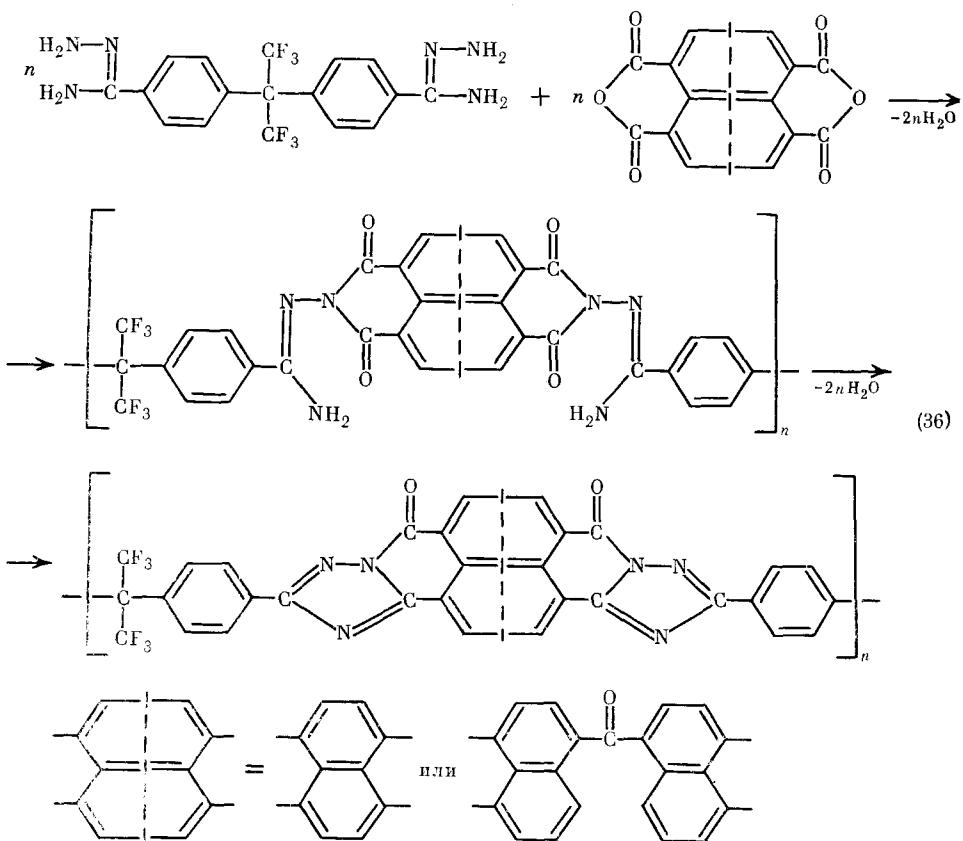
С целью дальнейшего увеличения растворимости полинафтоиленбензимидазолов диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты был заменен в реакции, представленной схемой (33), на диангидриды кето-, окса- и сульфон-бис(нафтальевых кислот) [77—82]:



Полученные в результате полинафтоиленбензимидазолы, содержащие чередующиеся гексафтотриизопропилиденовые 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 ($\eta_{\text{прик}} \approx 0,3$ дL/g). Это не позволяет сделать однозначных выводов о влиянии их строения на растворимость.

В целом полинафтоиленбензимидазолы с гексафторизопропилиденовыми 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].



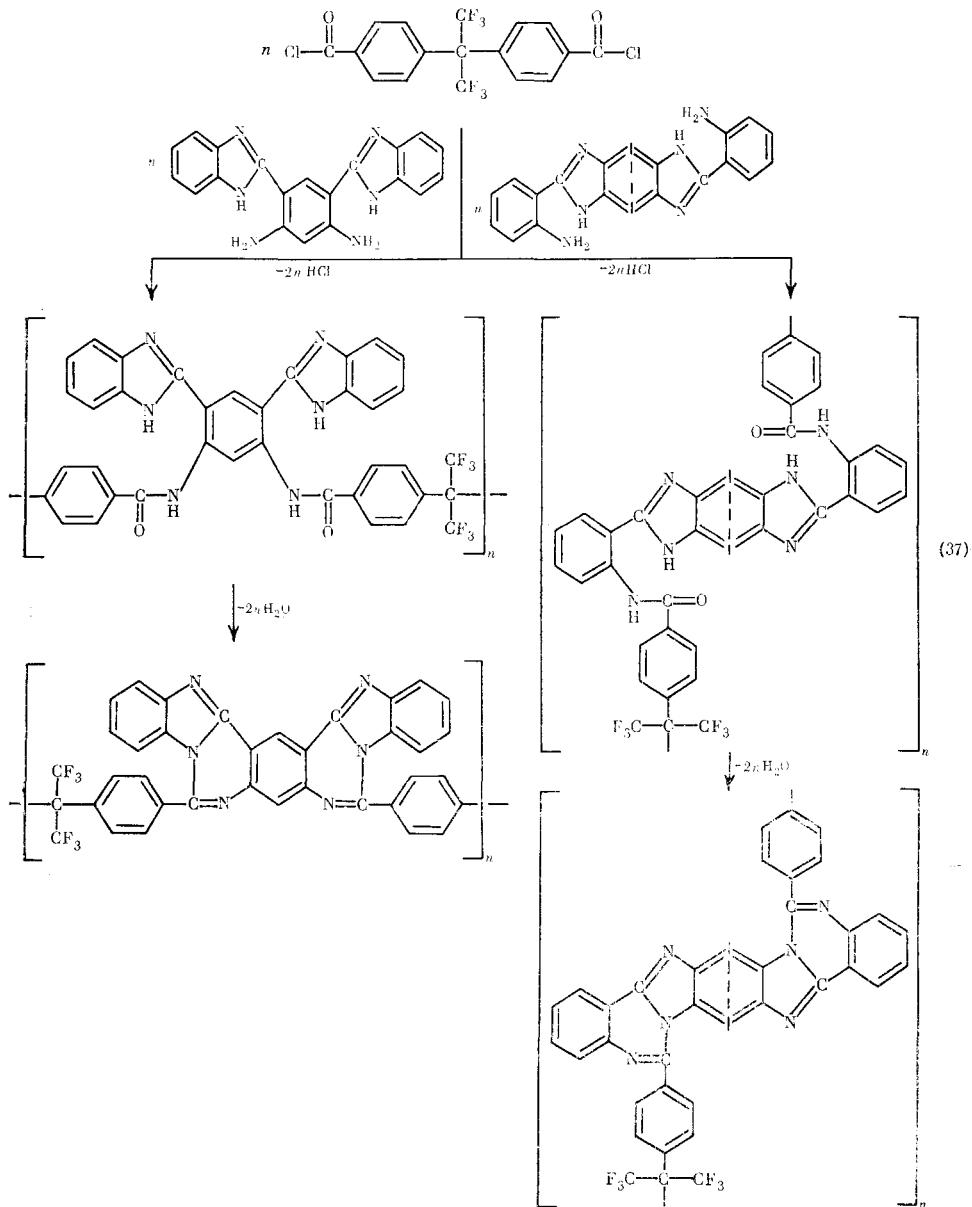
Синтез полинафтоилен-*симм*-триазолов [83, 84] осуществляли в условиях, идентичных применявшимся для получения полинафтоиленбензимидазолов; он приводил к образованию высокомолекулярных полимеров, растворимых в фенольных растворителях и обладающих температурами размягчения 380—420° С при кислородных индексах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

С целью получения полибензимидазолохиназолинов и полибенз[ди(пиrimидобензимидазолов)], 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 гексаметилfosфорамиде, а вторая — в твердой фазе при 350—380° С. Полученные полибензимидазолохиназолины и полибенз[ди(пиrimидобензимидазолы)] растворялись только в H₂SO₄ и CF₃COOH, 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

- Пономаренко В. А., Круковский С. П., Альбина А. Ю. Фторсодержащие гетероциклические полимеры. М.: Наука, 1973.
- Пономаренко В. А., Круковский С. П., Альбина А. Ю. В сб.: Успехи в области синтетических элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1980, с. 154.
- Маличенко Б. Ф. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 547.
- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979.
- 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.
- Куняянц И. Л., Чень Циньюнь, Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 4, с. 686.

7. Лившиц Б. Р., Дымшиц 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. Cole D. G. Пат. США № 3310573 (1968); С. А., (1968), в. 68, 14078.
10. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Лившиц Б. Р., Симонян Л. А. Авт. свид. СССР № 179764 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 6, с. 27.
11. Lau K. S. Y., Landis A. L., Kellegaham 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. Vaughan R. W., Jones R. J., Orell M. K., Zakrzewski 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, 13C, 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. Бардамова М. Д., Чебуров 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., Лившиц Б. Р. Авт. свид. СССР № 226845 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 29, с. 73.
27. Лившиц Б. Р., Виноградова С. В., Кнунянц И. Л., Берестнева Г. Л., Дымшиц Т. Х. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, № 5, с. 961.
28. Коршак В. В., Русанов А. Л. Пласт. массы 1978, № 3, с. 9.
29. Лившиц Б. Р., Дымшиц 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.: ВИНИТИ, 1971, т. 6, с. 3.
32. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугущи Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
33. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л., Тугущи Д. С., Джапаридзе З. Ш., Цейтлин Г. М., Чернихов 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., Тугущи Д. С., Джапаридзе З. Ш., Чернихов А. Я., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, № 8, с. 1855.
35. Лившиц Б. Р., Хоффбаум Э. И., Фронберг М. Б., Дымшиц 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., Лившиц 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. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайтус Л. А., Рудаков А. П. Полимида — 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 — Term 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. Yu. 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. Н., Иремашвили 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. Иальчик, 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., Силютина Л. Н., Блинов В. Ф. Высокомолек. соед., 1979, т. 21A, 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., Адырахеева 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., Adyraheeva F. I., Tabidze R. S., Fidler S. Kh. Пат. НИР № 117848 (1982).
79. Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Миронов Г. С., Москвичев Ю. А., Коболов Г. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1981, т. 23A, с. 1586.
80. Гаик У., Ковальски Б., Едлинский 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., Lekae T. V. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 1233.
86. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekae T. V. Macromolecules, 1976, v. 9, № 9, p. 626.
87. Русанов А. Л. Плиева Л. Х., Кереселидзе М. К., Джашашвили 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. Несмиянова АН СССР, Москва