

УДК 541.64:541.68+546.171.1+547.539.1

## Полиимиды АА/ВВ- и АВ-типов на основе новых перфторированных мономеров

Е. В. МАЛЫХИН, Т. А. ВАГАНОВА, И. К. ШУНДРИНА, С. З. КУСОВ, В. И. РОДИОНОВ, Е. В. КАРПОВА

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: malykhin@nioch.nsc.ru

### Аннотация

Разработаны удобные методы синтеза новых перфторароматических мономеров ВВ- и АВ-типов и полиимидов на их основе. Обсуждено влияние структурных факторов (природы ароматического остова, заместителей и мостиков, изомерии) на реакционную способность мономеров и основные характеристики полиимидов. Установлено, что полученные полиимиды обладают перспективными свойствами для оптоэлектронных приложений.

**Ключевые слова:** полифторарилендиамины, полифторгетарилендиамины, аминдефторирование, жидкий аммиак, синтез фторароматических полиимидов, термостабильность, оптическая прозрачность

### ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие ароматические полиимиды (ПИ) (схема 1) используются в современных оптоэлектронных приложениях [1] благодаря уникальной прозрачности и низким оптическим потерям в ближней ИК-, видимой и УФ-областях спектра, хорошим диэлектрическим свойствам, высокой гидрофобности и термической устойчивости [2]. Все требуемые для материалов ключевые свойства улучшаются с увеличением содержания фтора, однако синтез высокофторированных ПИ ограничен малой доступностью и низкой реакционной способностью полифторированных диаминов-мономеров.

В этой связи целью нашей работы было: исследование аминирования высокофторированных ароматических соединений безводным

(жидким) аммиаком как кратчайшего пути получения мономеров АВ- и ВВ-типов; развитие специальных методов синтеза высокофторированных ПИ на основе получаемых мономеров; изучение влияния структурных факторов (изомерии и природы ароматического остова, заместителей и мостиков) на характеристики ПИ.

### АМИНОДЕФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗВОДНЫМ АММИАКОМ

Полифторарилендиамины, используемые в качестве мономеров при получении ПИ-материалов для оптоэлектронных приложений, должны быть высокочистыми, т. е. не содержать примесей как моноаминов, так и гидродефторированных соединений. Это обуслов-

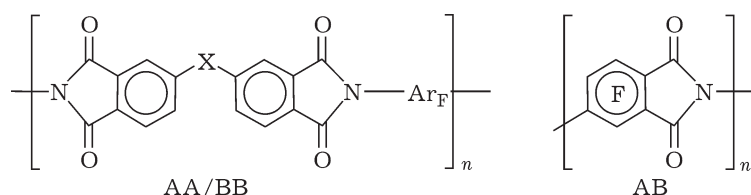


Схема 1.

лено тем, что моноамины обрывают рост цепи ПИ, а водородсодержащие фрагменты молекул уменьшают прозрачность ПИ на рабочих длинах волн оптических телекоммуникационных устройств (ближняя ИК-область).

Известно, что аминодегалогенирование аренов в водном аммиаке, обычно проводимое в стальных автоклавах при высоких температурах (до 250 °С), зачастую сопровождается конкурирующими превращениями, такими как гидрокси- и/или гидродегалогениро-

вание аренов, протекающими с участием воды и материала автоклава. Например, действие водного аммиака на гексафторбензол при 180–220 °С приводит к образованию смеси изомерных тетрафторфенилендиаминов и 2,4,5-трифторфенилен-1,3-диамина. Содержание продуктов гидродефторирования существенно зависит от температуры и продолжительности реакции, а также от концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  (сопутствующий продукт процесса аминодефторирования) и иона  $\text{Fe}^{3+}$  (образуется при окислении

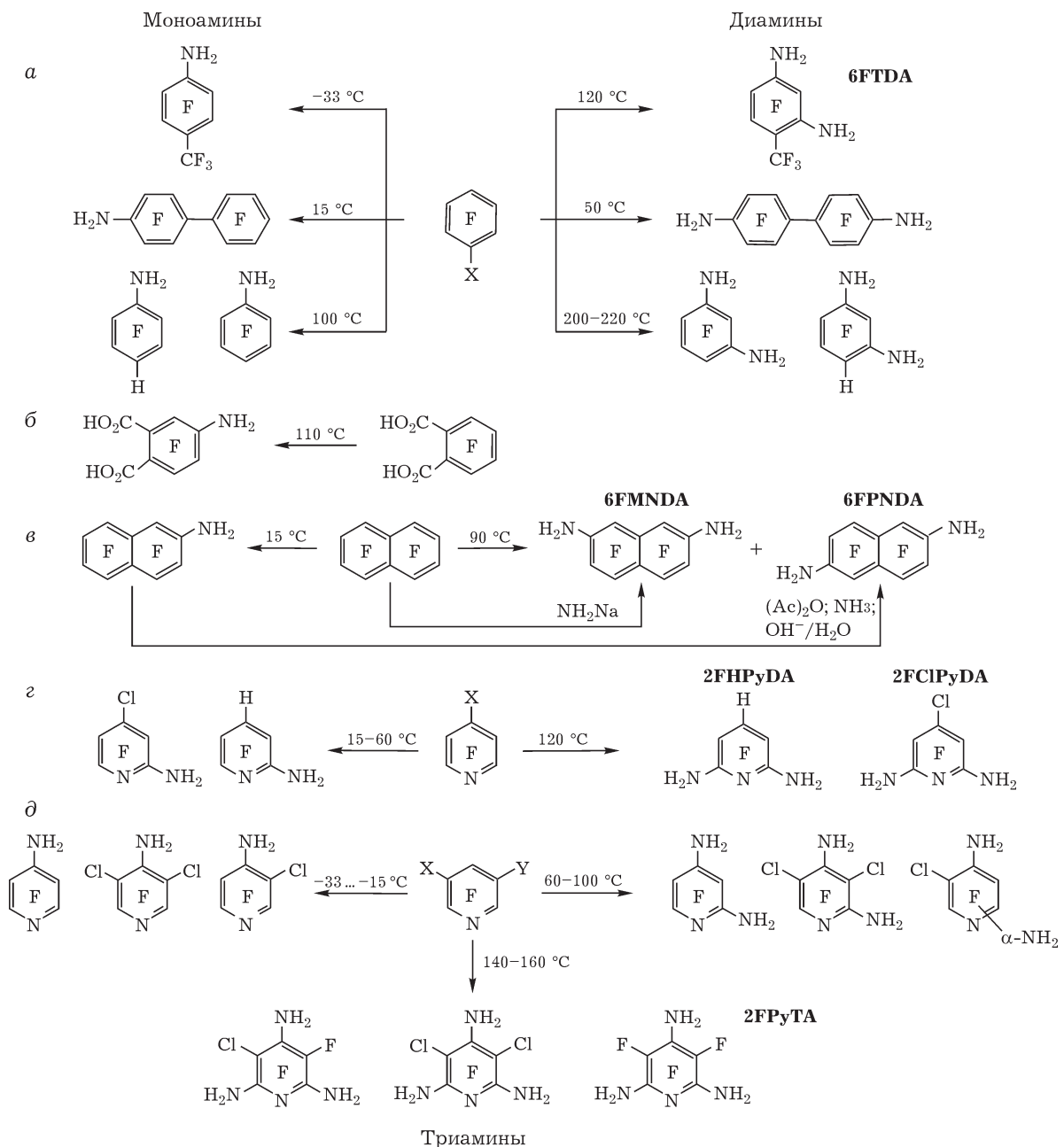


Схема 2.

поверхности автоклава). В жестких условиях образуется даже продукт двойного дефторирования (2,5-дифторфенилен-1,3-диамин) [3].

Развиваемый нами метод аминирования полифтораренов основан на использовании безводного жидкого аммиака в качестве реагента и реакционной среды одновременно. Показано, что в безводном аммиаке (или в его смесях с апротонными растворителями) в стальном автоклаве селективно осуществляется моно- и бис-аминирование различных полифтор-(гет)аренов, при этом продукты гидродефторирования не образуются даже при 220 °С.

В этих условиях реализовано аминодефторирование гекса- и пентафторбензолов, октафтортолуола, декафторбифенила (схема 2, а) [4], 2,3,5,6-тетрафтор- и 3-хлор-2,4,6-трифторпиридинов (см. схему 2, з), пентафтор-, 3,5-дихлортрифтор- и 4-хлотетрафторпиридинов (см. схему 2, д) [5]. Температуры, при которых осуществляется введение первой, второй и третьей аминогрупп в ароматическое ядро, существенно различаются, что обеспечивает условия для селективного получения моно-, ди- и триаминопроизводных (при использовании пергалогенопиридинов в качестве исходных соединений) с высоким выходом и чистотой.

Аминодефторирование тетрафторфталевой кислоты безводным аммиаком приводит к селективному получению 4-амино-3,5,6-трифторфталевой кислоты с высоким выходом (см. схему 2, б); изомерная 3-аминокислота практически не образуется [6]. Под действием дигексикарбодиимида аминофталева кислота количественно превращается в 4-амино-3,5,6-трифторфталевый ангидрид – простейший ароматический мономер АВ-типа.

Моноаминирование октафторнафталина безводным аммиаком приводит к образованию 2-аминогептафторнафталина в качестве основного продукта (препаративный выход 85–90 %), в то время как диаминирование дает смесь изомерных 1,6-, 1,7-, 2,6- и 2,7-диаминонафталинов с существенным преобладанием 2,7-изомера (около 70 %) (см. схему 2, в) [7]. Для селективного получения перфторированных диаминафталинов разработан метод, основанный на обратимой модификации аминогруппы. Показано, что соотношение изомеров 2,7/2,6 при аминировании 2-Х-гептафторнафталинов ( $X = \bar{N}H, NH_2$  и  $NHAc$ )

возрастает с увеличением электронодонорного эффекта заместителя X. Так, 2,7-диаминогексафторнафталин образуется в реакциях 2-аминогептафтор- или октафторнафталина с избытком  $NaNH_2$  в безводном аммиаке; в этих условиях аминогруппа в ароматическом кольце ионизируется путем элиминирования протона. 2,6-Диаминогексафторнафталин образуется при взаимодействии 2-ацетиламиногептафторнафталина с безводным аммиаком и последующем гидролизе ацетиламиногруппы.

В некоторых случаях мономеры ВВ-типа высокой чистоты выделены с использованием обратимого селективного комплексования с 18-краун-6. Разработанная методика позволяет отделять целевые продукты от следовых количеств моноаминов, а также разделять смеси изомерных полифторарилендиаминов. Селективность образования кристаллических ассоциатов зависит от энтальпии плавления кристаллической фазы: ассоциаты, обладающие большей теплотой плавления, селективно кристаллизуются из растворов смесей изомерных диаминов при недостатке краун-эфира [4, 7, 8].

Таким образом, комбинация аминодефторирования перфтораренов безводным аммиаком (количество вводимых аминогрупп зависит от температуры процесса) и сокристаллизации арилендиаминов с краун-эфиром (селективность зависит от соотношения теплот плавления изомерных ассоциатов) – эффективный и удобный метод получения новых перфторированных мономеров ВВ- и АВ-типов.

#### СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ МАЛОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ

С использованием спектроскопии  $^{19}F$  ЯМР и моделирования внутренних и концевых фрагментов полимерной цепи исследованы особенности и закономерности поликонденсации перфторарилендиаминов, обладающих низкой реакционной способностью. На этой основе разработаны специальные экспериментальные методики получения высокофторированных ПИ (схема 3): высокотемпературное твердофазное наращивание полимерной цепи (метод а) и однореакторный синтез ПИ в расплаве бензойной кислоты (методы б, в). Синтезированы

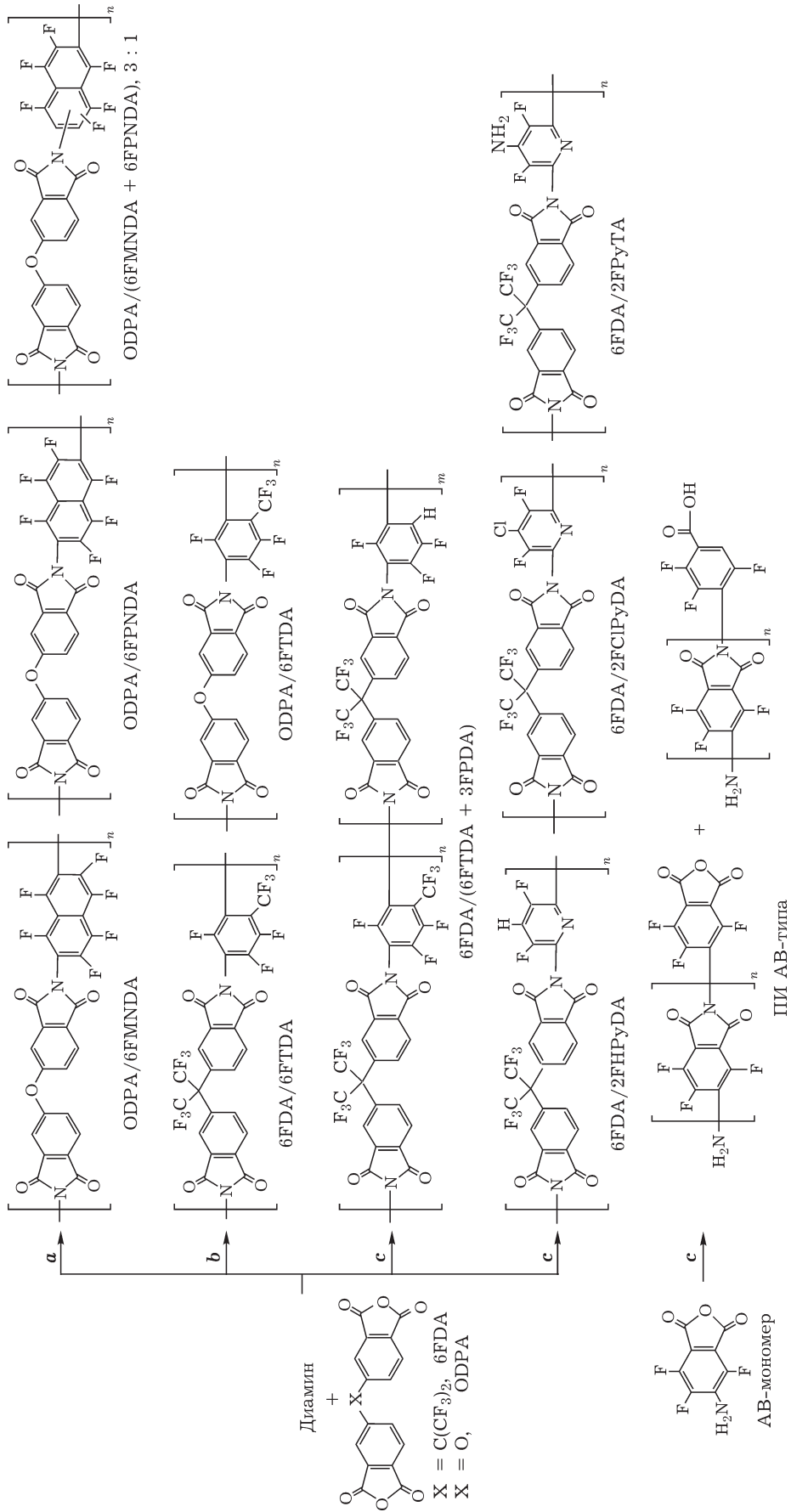


Схема 3.

ПИ на основе новых мономеров ВВ-типа и первый ароматический ПИ АВ-типа, не содержащий атомов водорода. Строение полимеров охарактеризовано спектральными методами (ЯМР, ИК, MALDI TOF) и элементного анализа.

Высокофторированные ПИ, содержащие гексафторнафтиленовый фрагмент в основной цепи, получены двухстадийной поликонденсацией гексафторнафтилен-2,6- и гексафторнафтилен-2,7-диаминов (6FPNDA и 6FMNDA соответственно) или их смеси с 4,4'-оксидифталевым диангидридом (ODPA) [9] (см. схему 3, метод а и табл. 1). Проведение реакции в амидных растворителях при 80 °С в течение 40–50 ч приводит к образованию низкомолекулярных преполимеров, содержащих внутри цепи амидокислотные и имидные фрагменты; ангидридные концевые группы в этих молекулах в значительной степени гидролизуются. Удаление растворителя и последующий медленный прогрев массы преполимера от 150 до 250 °С обеспечивает рост полимерной цепи. С использованием этого приема получены растворимые ПИ со среднечисленной молекулярной массой  $\bar{M}_n = 3500\text{--}7500$ . Масс-спектры ПИ содержат повторяющийся фрагмент с периодом  $m/z$  540 а. е. м., равным молекулярной массе структурной единицы полимера  $C_{26}H_6F_6N_2O_5$ . Таким образом, фрагментация и деструкция макромолекул в ходе твердофазной поликонденсации не реализуются. Последующий нагрев ПИ до 350 °С приводит к дальнейшему росту молекулярной массы полимера и позволяет получать нерастворимые полиимидные пленки. Повышенная по сравнению с 6FPNDA способность 6FMNDA к поликонденсации обусловлена отсутствием сопряжения аминогрупп, препятствующего получению высокомолекулярных ПИ. Отметим, что использование доступной и дешевой смеси мономеров 6FMNDA + 6FPNDA (соотношение 3 : 1) обеспечивает получение ПИ с молекулярной массой и свойствами, сопоставимыми с характеристиками структурно однородного полимера ODPA/6FMNDA.

Ароматические мономеры с электронодефицитными остовом или заместителями, такие как 2,4-диаминогексафтортолуол (6FTDA), диамины полифторированных пиридинов и мономер АВ-типа, существенно менее реакционноспособны по сравнению с

производными перфторнафталена. Эти диамины взаимодействуют с ODPA или 4,4'-гексафторизопропилидендифталевым ангидридом (6FDA) очень медленно: конденсационный раствор, полученный в амидных растворителях при 80 °С в течение 75 ч, содержит исходный диамин (до 15 %) и соединения с одной модифицированной аминогруппой. На жидкофазной стадии практически не образуются молекулы с двумя модифицированными аминогруппами. Проведение процедуры твердофазного наращивания цепи, даже в циклическом режиме (повторное растворение ПИ с последующим прогревом), приводит лишь к образованию низкомолекулярных ПИ. По этой причине более практичным для поликонденсации мономеров с низкой реакционной способностью представляется метод высокотемпературной поликонденсации в высококипящих растворителях с использованием добавок кислот-катализаторов. В частности, в качестве эффективной каталитической среды для одностадийного синтеза полностью имидизованных ПИ можно использовать расплав бензойной кислоты, который не токсичен по сравнению с высококипящими хлорсодержащими растворителями и может быть легко отделен от продукта.

Высокофторированные ПИ на основе 6FTDA и ODPA синтезированы поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты с азеотропной отгонкой воды на начальной стадии [10] (см. схему 3, метод б). Выполнение синтеза без удаления воды приводит к образованию сополиимида (со-ПИ), который содержит два типа полифторароматических фрагментов, происходящих из 6FTDA и 2,4,5-трифторфенилен-1,3-диамина (3FPDA) (см. схему 3, метод с, табл. 1). Появление модифицированного фрагмента в цепи ПИ обусловлено гидролизом группы  $CF_3$  и последующим декарбоксилированием, которые протекают при высокой температуре под действием воды на мономер, олигомер или полимер. Состав со-ПИ зависит от условий поликонденсации. Так, доля фрагмента 3FPDA возрастает при проведении реакции в запаянной ампуле.

Полиимиды, содержащие в основной цепи пиридиновый фрагмент с варьируемым  $\gamma$ -заместителем, синтезированы методом с из 6FDA и 3,5-дифторпиридилен-2,6-диаминов:

ТАБЛИЦА 1

Характеристики полиимидов на основе высокофторированных мономеров ВВ- и АВ-типов

Параметры	ODPA /6FMNDA [9]	ODPA /6FPNDA [9]	ODPA /6FMNDA + 6FPNDA (75 + 25) [9]	6FDA /6FTDA + 3FPDA (85 + 15) [10]	6FDA /6FTDA + 3FPDA (40 + 60) [10]	ODPA /6FTDA + 3FPDA [10]	ODPA /6FTDA (70 + 30) [10]	6FDA /2FNPyDA [11]	6FDA /2FCFyDA [11]	6FDA /2FyPyTA [11]	III-AB [6]
$M_n$	(>10 000)	(≤10 000)	(>10 000)	<15 000	<15 000	15 000	<15 000	30 000	12 000	17 000	1800
Содержание F, %:											
найдено	20.3	20.2	20.3	33.5	30.1	22.1	18.0	26.5	25.0	25.8	26.6
расчитано	21.1	21.1	21.1	34.7	31.9	22.6	18.9	27.5	25.9	26.8	28.6
Растворимость:											
амидные растворители	-	-	-	+	+	+	+	+	+	гель	+
$\text{CHCl}_3$ , $\text{Me}_2\text{CO}$	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
Температура стеклования $T_{ст}$ , °C	Отс.	Отс.	Отс.	346	327	328	318	342	324	Отс.	Отс.
Температура 5 % потери массы, °C:											
инертная атмосфера	562	549	570	528	511	549	524	519	504	511	476
окислительная атмосфера	527	504	511	515	492	534	474	512	496	511	478
Качество пленки	T, F	O, C	T, F	T, F	-	T, F	-	-	-	-	T, C
Граница пропускания $\lambda_{cut-off}$ нм	362	-	371	311	-	360	-	-	-	-	400
Пропускание при 450 нм*, %	88/20	-	83/20	98/10	-	94/10	-	-	-	-	73/40
Влагопоглощение, %	0.30	-	0.35	0.35	-	0.54	-	-	-	-	-
Диэлектрическая проницаемость $\epsilon^{**}$	-	-	-	2.86/2.92	-	2.87/3.27	-	-	-	-	-
Диэлектрические потери $\text{tg } \delta^{**}$	-	-	-	00003/00013	-	00009/00016	-	-	-	-	-

Примечания. 1.  $M_n$  – среднечисленная молекулярная масса, установленная по соотношению внутренних и концевых фрагментов (данные  $^{19}\text{F}$  ЯМР); для III на основе 6FMNDA и 6FPNDA оценена экстраполяцией величины для растворимых образцов. 2. Качественная растворимость определена визуально как “полностью растворим” (+), “нерастворим” (-). 3. T – прозрачная; O – мутная; F – гибкая; C – хрупкая. 4. Отс. – отсутствует; прочерк – нет данных.

\* Второе значение – толщина пленки, мкм.

\*\* Первое значение – для сухой пленки, второе – для пленки, выдержанной при относительной влажности 50 %.

$\gamma$ -X = H (2FHPyDA), Cl (2FCIPyDA), NH<sub>2</sub> (2FPyTA) [11] (см. схему 3). Молекулярная масса этих ПИ зависит от электронного эффекта  $\gamma$ -заместителя и растворимости полимера. Установлено, что в поликонденсации 2FPyTA участвуют исключительно  $\alpha$ -аминогруппы. Этот наиболее реакционноспособный мономер дает ПИ с  $\bar{M}_n = 17\ 000$  за 3 ч при 135 °С, после чего реакционная масса разделяется на две фазы, а поликонденсация практически прекращается. Для полиимида на основе менее реакционноспособного 2FHPyDA достигается  $\bar{M}_n = 30\ 000$  за 24 ч при ступенчатом нагревании до 190 °С, при этом ПИ остается растворимым в расплаве бензойной кислоты. Пергалогенированный 2FCIPyDA образует ПИ с относительно низкой молекулярной массой из-за минимальной нуклеофильности аминогрупп (см. табл. 1).

Поликонденсация в расплаве бензойной кислоты использована для получения первого перфторированного ароматического ПИ АВ-типа с длиной цепи 10–12 звеньев [6] (см. схему 3, метод с). Дальнейший рост макромолекул лимитируется низкой реакционной способностью аминогруппы, ограниченной подвижностью концевых групп жесткой полимерной цепи, а также частичной деструкцией ангидридных фрагментов – примерно 30 % макромолекул имеют декарбоксилированные концевые фрагменты. Масс-спектр MALDI TOF этого ПИ содержит группы сигналов с периодом  $m/z$  199 (масса структурной единицы C<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), соответствующие молекулам ПИ и его монодекарбоксилированного аналога.

#### ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

В табл. 1 приведены данные по термической и термоокислительной стабильности ПИ, гидрофобности, оптическим и диэлектрическим свойствам. Полученные данные демонстрируют влияние структурных факторов (ароматический остов, изомерия, заместители и мостики) на свойства ПИ.

Установлено, что изомерия гексафторнафтиленового фрагмента влияет на качество ПИ-пленки. Пленка ODPА/6FPNDA хрупкая, что, по-видимому, обусловлено относительно низкой молекулярной массой ПИ. Кроме

того, эта пленка не прозрачна из-за образования специфической кристаллической структуры, характерной для ПИ с *para*-замещенными фрагментами остова. Напротив, асимметричное расположение *meta*-замещенных фрагментов в цепи ПИ ODPА/6FMNDA повышает ее гибкость и свободный объем. В результате этот ПИ образует гибкую и прозрачную пленку, которая характеризуется низким значением границы пропускания ( $\lambda_{\text{cut-off}}$ ). Отметим, что наличие *para*-замещенного фрагмента в со-ПИ ODPА/(6FMNDA + 6FPNDA) с соотношением 3 : 1 незначительно ухудшает оптические свойства пленки.

Установлено, что комбинация в структуре ПИ асимметрично размещенной относительно цепи пendantsкой группы CF<sub>3</sub> и атомов фтора (фрагмент 6FTDA) исключительно благоприятна для исследуемых свойств. Полиимиды на основе 6FTDA демонстрируют хорошую растворимость в органических растворителях, включая такой низкокипящий растворитель, как хлороформ, а также имеют высокую температуру стеклования, термо- и термоокислительную стабильность. Благодаря высокому содержанию фтора гибкие ПИ-пленки имеют низкие диэлектрическую константу и влагопоглощение. Все эти характеристики улучшаются при замене кислородного мостика на гексафторизопропилиденный при переходе от ODPА/6FTDA к 6FDA/6FTDA. Кроме того, благодаря электронному и стерическому эффектам группы CF<sub>3</sub> уменьшают образование меж- и внутрицепных комплексов с переносом заряда, что обеспечивает крайне важные для оптоэлектронных материалов характеристики: бесцветность пленок 6FDA/6FTDA, превосходную прозрачность в УФ- и видимой частях спектра и чрезвычайно низкую величину  $\lambda_{\text{cut-off}}$ .

Перфторароматический ПИ АВ-типа не имеет в структуре гибких мостиков и пendantsких групп, однако демонстрирует хорошую растворимость в различных органических растворителях. Несмотря на относительно низкую молекулярную массу, этот ПИ обладает удовлетворительной термической и термоокислительной стабильностью. Величина  $\lambda_{\text{cut-off}}$  для него смещена к большим длинам волн по сравнению с таковой для высокофторированных CF<sub>3</sub>-содержащих ПИ. Не исключено, что

этот эффект обусловлен сопряжением хромофорных групп. В спектре ПИ в ближней ИК-области отсутствует поглощение гармоник связей С–Н и О–Н, что характеризует перфторированные ПИ АВ-типа как перспективные материалы для оптоэлектронных систем.

Установлено, что по термо- и термоокислительной стабильности ПИ 6FDA/2FHPyDA, 6FDA/2FCIPyDA и 6FDA/2FPyTA близки к ПИ на основе полифторарилендиаминов. Другие свойства ПИ, содержащих пиридиновый фрагмент, пока исследуются. Наличие в структуре этих полимеров потенциально модифицируемых фрагментов, таких как атом азота ароматического остова и заместители в  $\gamma$ -положении (H, Cl, NH<sub>2</sub>), обеспечивает возможность химических трансформаций, направленных на придание этим полимерам перспективных свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан кратчайший недорогой метод селективного синтеза новых перфторароматических мономеров ВВ- и АВ-типов посредством прямого аминирования полифторированных производных бензола, нафталина и пиридина безводным аммиаком, используемым как система реагент – среда. Развита практически целесообразная и эффективная методика получения ПИ на основе диаминов с низкой реакционной способностью. Получены новые высокофторированные ПИ, обладающие комплексом ценных ключевых (оптических и диэлектрических) и технологических (раство-

римостью в органических сольвентах и термической устойчивостью) свойств, что характеризует их как перспективные материалы для высокотехнологичных приложений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pat. 1275679 EP; Chem. Abstr. 2003 Vol. 138. P. 90676; Kobayashi J., Matsuura T., Sasaki S., Maruno T. // Appl. Opt. 1998. Vol. 37. P. 1032–1038.
- 2 Hougham G. // Fluoropolymers 2: Properties / G. Hougham (Ed.). NY: Kluwer Acad./Plenum Publ., 1999. P. 233–276; Ando S., Matsuura T., Sasaki S. // Fluoropolymers 2: Properties / G. Hougham (Ed.). NY: Kluwer Acad./Plenum Publ., 1999. P. 277–303.
- 3 Vaganova T. A., Kusov S. Z., Rodionov V. I., Shundrina I. K., Malykhin E. V. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. Vol. 58. P. 823–827.
- 4 Vaganova T. A., Kusov S. Z., Rodionov V. I., Shundrina I. K., Malykhin E. V. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2007. Vol. 56. P. 2239–2246.
- 5 Kusov S. Z., Rodionov V. I., Vaganova T. A., Shundrina I. K., Malykhin E. V. // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130. P. 461–465.
- 6 Vaganova T. A., Shundrina I. K., Kusov S. Z., Karpova E. V., Bagryanskaya I. Yu., Malykhin E. V. // J. Fluorine Chem. DOI 10.1016/j.jfluchem.2011.09.010
- 7 Vaganova T. A., Kusov S. Z., Rodionov V. I., Shundrina I. K., Sal'nikov G. E., Mamatyuk V. I., Malykhin E. V. // J. Fluorine Chem. 2008. Vol. 129. P. 253–260.
- 8 Kusov S. Z., Gatilov Yu. V., Bagryanskaya I. Yu., Romanenko G. V., Vaganova T. A., Shundrina I. K., Malykhin E. V. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2010. Vol. 59. P. 382–390; Vaganova T. A., Kusov S. Z., Shundrina I. K., Gatilov Yu. V., Malykhin E. V. // J. Mol. Struct. 2011. Vol. 995. P. 109–115.
- 9 Shundrina I. K., Vaganova T. A., Kusov S. Z., Rodionov V. I., Karpova E. V., Koval V. V., Gerasimova Yu. V., Malykhin E. V. // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130. P. 733–741.
- 10 Shundrina I. K., Vaganova T. A., Kusov S. Z., Rodionov V. I., Karpova E. V., Malykhin E. V. // J. Fluorine Chem. 2011. Vol. 132. P. 207–215.
- 11 Ваганова Т. А., Шундрин И. К., Кусов С. З., Родионов В. И., Мальных Е. В., неопубликованные данные.