ному весу полимера, полученного в работе [7]. Характер диполей в *цис*- и *транс*-полихлоропренах обусловливает различия в электрических свойствах обоих полимеров.

Физические свойства *цис*- и *транс*-1,4-полихлоропренов

Образец полимера	Уд. вес	ε_{20} при 1 *кгц*	$\operatorname{tg}\delta_{20}$ при 1 *кгц*	ρ_v^{20}, *ом·см*
Наирит П	1,238	6,0	0,03	$4 \cdot 10^{11}$
транс-1,4 *цис*-1,4	1,29 *	3,0	0,06	$3 \cdot 10^{15}$

* Удельный вес полимера, полученного в [7], равен 1,283 при 25°.

Выводы

1. Предложен метод получения *цис*-1,4-полихлоропрена из *транс*-1,4-полибутадиена путем полимераналогичных превращений.
2. Полученный полимер — аморфный порошок, трудно растворимый в большинстве органических растворителей.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступила в редакцию 25 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci., **13**, 251, 1954.
2. H. F. Mark, S. M. Atlas, Chem. Engng, **11**, 143, 1962.
3. N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, J. Amer. Chem. Soc., 85, 64, 1963.
4. N. Jamazaki, K. Sasaki, T. Nishimura, S. Kambara, J. Amer. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, 667, 1964; Chem. Abstrs, 64, 12810, 1966.
5. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 6, 1294, 1964.
6. C. A. Aufdermarch, Chem. Engng News, 16, 26, 1963.
7. C. A. Aufdermarch, I. Pariser, J. Polymer Sci., **A2**, 4727, 1964.
8. M. Hoff, K. Creenly, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3329, 1951.
9. Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., **19**, 597, 1966.
10. Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., **20**, 98, 1967.
11. N. G. Gaylord, T. K. Kwei, H. F. Mark, J. Polymer Sci., **42**, 417, 1960.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГОМО- И СМЕШАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Пайесишвили

Ароматические полиимиды, обладающие хорошими физико-механическими свойствами и повышенной термостойкостью, являются в настоящее время объектом интенсивных исследований [1—6].

Изучаются не только условия синтеза, но и зависимость свойств полиимидов от их строения и состава. В настоящее время удалось показать [7], что полиимиды, содержащие в цепи группировки большого объема, растворяются в органических растворителях, в то время, как подавляющее большинство полиимидов не растворимы в них. Последнее обстоятельство позволило Котону с сотр. [8] предположить, что в процессе имидизации полиамидокислот происходит образование поперечных имидных связей.

Нам казалось интересным выяснить, как будет влиять на свойства полиимида введение в макромолекулу атома фосфора наряду с объемистым ароматическим радикалом. С этой целью мы попытались синтезировать полиимид из 4,4′-диаминодифенилоксида (ДДО) и диангидрида окиси ди-(3,4-дикарбоксифенил)фенилфосфина (ДФФ), а также получить смешанные полиимиды, используя тот же диамин и смеси ДФФ с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА). Взаимодействием ДДО и ДФФ в диметилацетамиде была получена фосфорсодержащая полиамидокислота, растворимая в диметилацетамиде. Из растворов полиамидокислоты в диметилформамиде были получены пленки. В ИК-спектре полученной полиамидокислоты (рис. 1) содержатся полосы поглощения, характерные для амидной группы (1540 и 1650 $см^{-1}$). Дегидратация полиамидокислоты нагреванием в вакууме привела к образованию полиимида, в ИК-спектре которого отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы CONH и COOH, но появляются полосы поглощения, характерные для имидных циклов (1715 и 1770 $см^{-1}$). Полученный фосфорсодержащий гомополиимид растворим при нагревании в диметилформамиде. Смешанный полиимид, синтезированный при мольном соотношении ДФФ : ПМДА = 1 : 1, неполностью растворяется при нагревании, причем незначительный нерастворимый остаток сильно набухает.

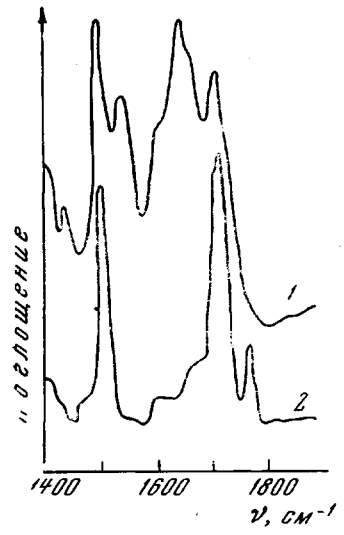

Рис. 1. ИК-спектры поглощения:
1 — гомополиамидокислоты;
2 — гомополиимида

Термогравиметрический анализ полученных полиамидокислот показал (рис. 2), что имидизация, сопровождающаяся выделением воды, происходит в интервале температур 180—250°.

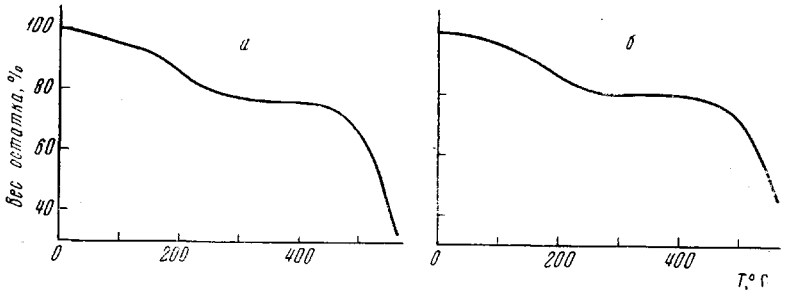

Рис. 2. Изменение веса гомополимера (*а*) и смешанного полимера (*б*) в зависимости от температуры

Наблюдающиеся потери в весе до температуры имидизации можно объяснить удалением адсорбированной влаги и растворителя, а также распадом комплекса полиамидокислоты с растворителем.

Экспериментальная часть

Окись ди-(3,4-дикарбоксифенил)фенилфосфина получали окислением ди-(3,4-ксилил)фенилфосфина по методике, описанной Морганом и Херром [9] для окисления окиси бис-(*п*-толил)фенилфосфина.

Синтезированную тетракарбоновую кислоту использовали для получения диангидрида. ДФФ получали кипячением окиси ди-(3,4-дикарбоксифенил)фенилфосфина в смеси уксусного ангидрида и хлористого ацетила в течение нескольких часов.

После отгонки большей части уксусного ангидрида выпадал ДФФ. После трехкратной перекристаллизации из уксусного ангидрида ДФФ имел т. пл. 293—294°, выход около 40% от теоретич.

	Найдено, %:	C 63,31; 63,17;	H 2,86; 2,79;	P 6,90; 7,07;	кислотное число 530.
$C_{22}H_{11}O_7P$.	Вычислено, %:	C 63,16;	H 2,63;	P 7,42;	кислотное число 535.

ПМДА очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида с последующей возгонкой в вакууме, т. пл. 285—286°; по литературным данным, т. пл. 286° [10].

ДДО после перекристаллизации из хлорбензола имел т. пл. 185—186°, что согласуется с литературными данными [11].

Диметилацетамид обезвоживали кипячением над фосфорным ангидридом и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 166—167°.

Полиамидокислоты получали сополимеризацией ДДО с ДФФ или со смесью ДФФ с ПМДА, взятых в мольном соотношении 1 : 1.

К раствору ДДО в диметилацетамиде (0,5 *моль/л*) добавляли небольшими порциями при постоянном перемешивании в атмосфере инертного газа эквимолекулярное количество диангидрида. Реакцию проводили при 15° в течение 5—6 часов. Полиамидокислоту осаждали из реакционной смеси сухим бензолом.

Циклодегидратацию осуществляли ступенчатым нагреванием полиамидокислоты при 200—300° в вакууме (2—3 *мм*) в течение 6 час.

Выводы

1. Синтезированы фосфорсодержащие гомо- и смешанные полиимиды. Строение полученных полимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии.

2. Установлено, что полученные фосфорсодержащие полиимиды характеризуются повышенной растворимостью.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, **165**, 1069, 1965.
2. З. Ю. Плонка, В. М. Альбрехт, Высокомолек. соед., **7**, 2177, 1965.
3. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 171552; РЖХим, 1966, 11С285.
4. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, **164**, 1293, 1965.
5. C. E. Sroog, S. V. Abramo, C. E., Berr, W. M. Edwards, A. L. Endrey, K. L. Olivier, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, **5**, 132, 1964.
6. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбауэр, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., **А9**, 612, 1967.
7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
8. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, **161**, 517, 1965.
9. P. W. Morgan, B. C. Herr, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4528, 1952.
10. W. Untermark, W. Schicke, Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin, 1963.
11. Словарь органических соединений, т. I, Изд-во иностр. лит., стр. 644.