

2. Полученные полиазины являются неплавкими, термостабильными продуктами, обладающими полупроводниковыми свойствами. Электропроводность образцов полимеров составляет $10^{-13} - 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, Химич. пром.-сть, 1962, № 12, 23
2. I. R. Bridge, A. Morgan, Amer. Chem. J., 20, 766, 1898.
3. P. Ruggli, G. Bartusch, Helv. Chim. Acta, 27, 1371, 1944.

УДК 541.64:678.674/675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

H. A. Адррова, M. M. Котон, И. Н. Бенина

Среди полимеров с гетероциклическими звеньями в основной цепи особое место занимают ароматические полиииды — полимеры, обладающие высокой термической стабильностью и необычайным комплексом физико-механических характеристик. В настоящее время приобретают интерес также полимеры, у которых в основной цепи наряду с имидными циклами имеются сложноэфирные, амидные связи, мочевинные группы [1—6].

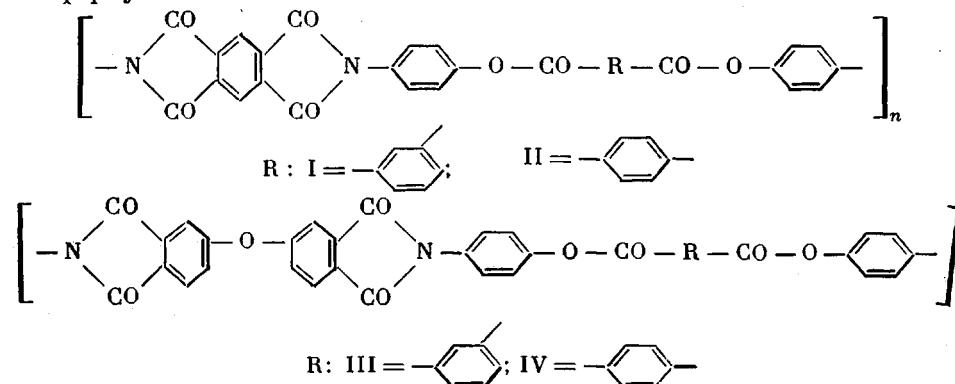
Нам представлялось интересным использовать для синтеза полиефиримидов два изомерных ароматических диамина — бис-(4-аминофенил)изофталат и бис-(4-аминофенил)терефталат и изучить влияние различий в структуре полученных полимеров на их свойства.

Синтез полииидов осуществлялся на основе двух диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот: пиромеллитового и бис-(3,4-дикарбоксифенил)оксида. Полииид на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и бис-(4-аминофенил)изофталата был ранее синтезирован Фростом и Бовером [7]. Остальные полиефиримиды синтезированы нами впервые.

Для синтеза полимеров был использован двухстадийный метод поликонденсации. Полученные на первой стадии реакции в растворе в диметилформамиде полиефиралидокислоты были растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде и имели характеристические вязкости $[\eta] = 0,9 - 1,3$ (диметилформамид, 20°).

Более низкую характеристическую вязкость имела полииидокислота, полученная из бис-(4-аминофенил)терефталата и диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенил)оксида. Превращение полиефиралидокислот в полиефиримиды проводили термическим методом при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 300°.

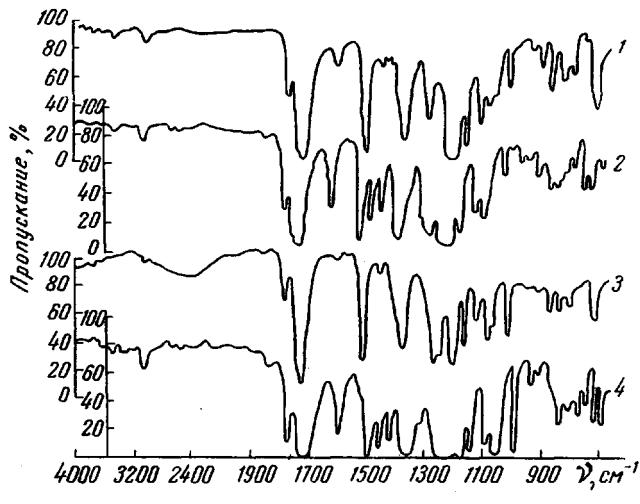
Строение полученных полимеров может быть представлено следующими формулами



Строение полученных полимеров подтверждалось данными ИК-спектроскопии (рисунок). Различия в структуре полученных полимеров, обусловленные различным строением исходных ароматических диамидов и диангидридов тетракарбоновых кислот, существенно сказываются на их физико-механических свойствах.

Использование в качестве диаминной компоненты *бис*-(4-аминофенил)изофталата приводит к получению эластичных пленок (полиимиды I и III), а использование *бис*-(4-аминофенил)терефталата (полиимиды II и IV) — к получению хрупких пленок.

Применение в качестве диангидридной компоненты диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)оксида (полиимид III) не приводит к заметному



ИК-спектры полизэфиримидов:

1 — полимер I; 2 — полимер II; 3 — полимер III; 4 — полимер IV

увеличению эластичности при комнатной температуре по сравнению с полиимидом I. Это различие в строении диангидридов более заметно сказывается на свойствах полиимидов при высоких температурах, когда увеличивается подвижность эфирной связи между бензольными кольцами в диангидридной компоненте полиимида III. Полиимид III имеет т. размягч. 250°.

Изучение термической стабильности полученных полиимидов на воздухе показало, что при 350° они не теряют в весе. При 400° потери в весе для всех полиимидов составляют 3—4%. При 450° полиимид I теряет в весе 13,3%, полиимид II — 6,4%, полиимид III — 32,6%, полиимид IV — 28,2%. При 500° все полимеры теряют в весе около 40%. Таким образом, из приведенных данных видно, что полимеры, полученные на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты, более устойчивы, чем полимеры, полученные на основе диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)оксида. Полимеры, полученные на основе *бис*-(4-аминофенил)терефталата, более устойчивы, чем соответствующие полимеры, полученные на основе *бис*-(4-аминофенил)изофталата.

Экспериментальная часть

бис-(4-нитрофенил)изофталат. Смесь 36 г хлорангидрида изофталевой кислоты, 48,4 г *n*-нитрофенола и 300 мл пиридинина кипятили в течение 2—2,5 час. По окончании реакции смесь выливали в 0,5 л холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 10%-ным KOH и водой. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты *бис*-(4-нитрофенил)изофталат имел т. пл. 244°, выход 78% от теоретич.

Найдено, %: N 6,99; 6,95. C₂₀H₁₂N₂O₈. Вычислено, %: N 6,94.

бис-(4-Аминофенил)изофталат. К смеси 20 г *бис-(4-нитрофенил)изофталата*, 234 мл спирта и 94 мл уксусной кислоты при перемешивании прибавляли 45 г цинковой пыли в виде пасты со спиртом таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°, затем при 40° реакционную смесь перемешивали еще некоторое время. По окончании реакции осадок отфильтровывали, кипятили с водой, а затем кипячением со спиртом извлекали из него амин. После неоднократной перекристаллизации из этилового спирта *бис-(4-аминофенил)изофталат* имел т. пл. 177°; выход 30% от теоретич.

Найдено, %: С 68,99; Н 4,81; N 7,99.
 $C_{20}H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68,96; Н 4,59; N 8,09.

бис-(4-Нитрофенил)терефталат получали аналогично *бис-(4-нитрофенил)изофталату*. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты *бис-(4-нитрофенил)терефталат* имел т. пл. 248°; выход 72% от теоретич.

Найдено, %: N 6,65. $C_{20}H_{12}N_2O_8$. Вычислено, %: N 6,94

бис-(4-Аминофенил)терефталат получали восстановлением *бис-(4-нитрофенил)терефталата* цинковой пылью в присутствии спирта и уксусной кислоты по методу, описанному выше для получения *бис-(4-аминофенил)изофталата*. После неоднократной перекристаллизации из спирта *бис-(4-аминофенил)терефталат* имел т. пл. 238°; выход 24% от теоретич.

Найдено, %: С 60,14; Н 5,11; N 8,18.
 $C_{20}H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68,96; Н 4,59; N 8,09.

Пиромеллитовый диангидрид имел т. пл. 286°, диангидрид *бис-(3,4-дикарбоксифенил)оксида* имел т. пл. 224—226°.

Полимеры получали двухстадийным методом поликонденсации, описанным ранее [8]. Циклизация полизифирамидокислот в полизифириимидах осуществлялась ступенчатым нагреванием полизифирамидокислот при температурах от 130 до 300°.

Термическую устойчивость полизифириimidов определяли по потере в весе навески полимера на воздухе при нагревании последовательно при 300, 350, 400, 450 и 500° по одному часу при каждой температуре.

Выводы

Реакцией поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, содержащими в молекуле сложнозифирные группы, синтезированы термостойкие полизифириимиды различной структуры и изучены их свойства.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Weekbl., 97, 37, 1965.
2. D. F. Longrini, W. L. Walton, R. B. Hugness, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
3. D. F. Longrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
4. T. Unishi, J. Polymer Sci., B3, 679, 1965.
5. J. Imai, K. Uno, J. Iwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
6. I. Unishi, T. Tujimura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 2275, 1965.
7. L. W. Frost, G. M. Bower, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
8. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвица, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

УДК 66.095.26:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ В ЗАМОРОЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СМЕСЯХ МАГНИЯ И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ, МЕТОДОМ ЭПР

A. A. Панасенко, B. B. Голубев, B. P. Зубов, B. A. Каргин

Известно [1, 2], что в системах, получаемых совместной вакуумной конденсацией паров магния или натрия с парами мономеров акрилового и метакрилового рядов на охлажденную жидким азотом поверхность, происходит очень быстрая полимеризация ниже температуры плавления соот-