

## Выводы

- Показано, что основными надмолекулярными структурами в полиуретановых эластомерах, находящихся в аморфном состоянии, являются ленточные образования.
- Высказано предположение о том, что при синтезе полиуретанов образование полимера идет через стадию возникновения гелеобразных областей с одновременным ростом ленточных структур.
- Показано, что кристаллизующиеся спиртовые полиуретановые эластомеры способны образовывать в определенных условиях высокоорганизованные надмолекулярные структуры.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
26 VII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева. Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
- В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова. Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.
- В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.

УДК 541.64:678.675:678.01:54

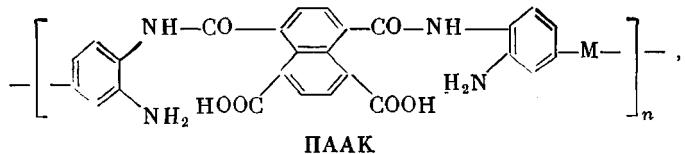
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРААМИНОВ

*А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев*

Ранее нами было показано [1–3], что поли-(ароилен-бис-бензимидазолы), полученные из диангидридов нафталин-1,4,5,8- или перилен-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот и 3,3'-диаминобензидина, обладают полупроводниковыми свойствами и высокой термостабильностью, характерными для полимеров с системой сопряженных связей. В данном сообщении рассматривается синтез и свойства полимеров того же типа из диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, в которых имеет место формальный разрыв сопряжения из-за наличия в основной цепи макромолекулы —O— и CH<sub>2</sub>— промежуточных групп.

### Обсуждение результатов

Для получения полимеров, как и в предыдущих случаях [2], были использованы два метода: метод двухстадийного синтеза с промежуточным выделением форполимера — полииаминоамидокислоты (ПААК)



где  $M = -O-$ ,  $-CH_2-$ , и синтез в полифосфорной кислоте (ПФК) при медленном подъеме температуры без промежуточного выделения ПААК. При двухстадийном методе первую стадию проводили в среде ДМАА или

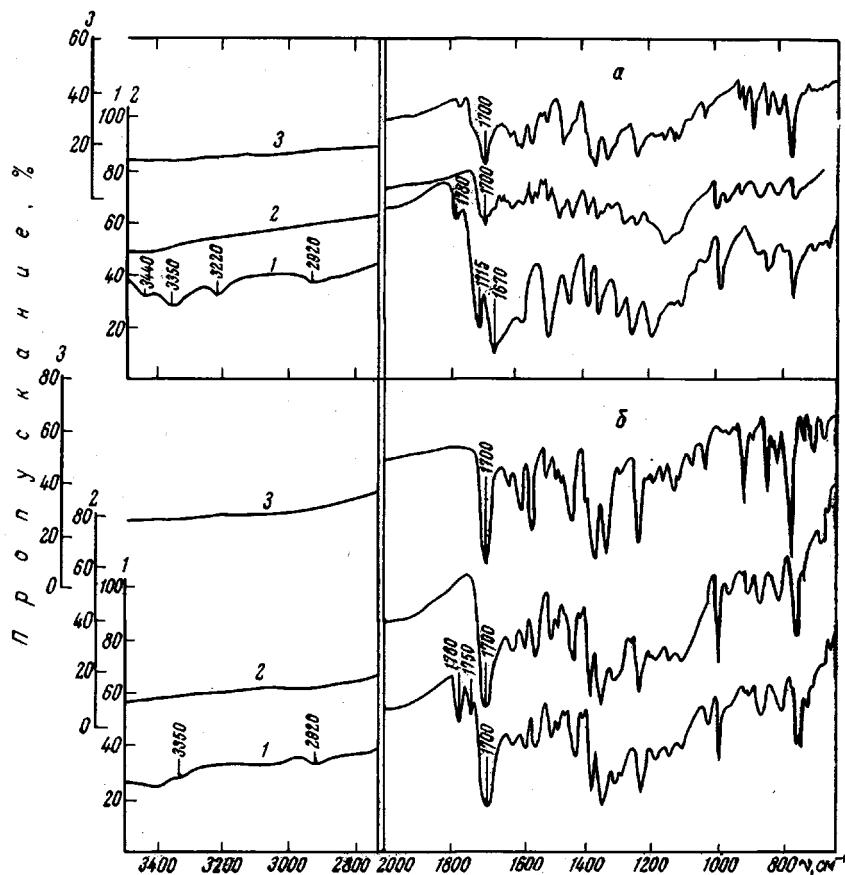
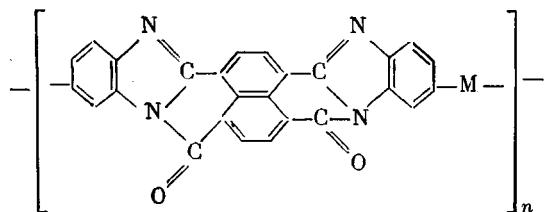


Рис. 1: ИК-спектры полимеров (UR-10, таблетки 2,4 мг/400 мг KBr):

а) 1 — I; 2 — II; 3 — модель с O-мостиком;  
б) 1 — IV; 2 — V; 3 — модель с  $CH_2$ -группой

ДМФА при низкой температуре. Циклодегидратацию ПААК вели в высоком вакууме при  $300^\circ$ .

При проведении синтеза в ПФК использовали тетрагидрохлориды тетрааминов и полимеры конечной структуры



получали при  $200^\circ$ .

Изменение в ИК-спектрах (рис. 1) при переходе от ПААК к полимерам конечной структуры в обоих случаях аналогичны и соответствуют изменениям в ИК-спектрах, наблюдавшихся нами ранее для поли-(нафтилен-бис-бензимидазола) [2]. Такой переход сопровождается исчезновением или

Таблица 1

## Характеристика полученных полимеров

Формула звена	Полимер	Условия синтеза	Найдено, %			Вычислено, %			[η]	Выход, %
			C	H	N	C	H	N		
	I	ДМАА, 50°	61,55	3,62	11,15	62,65	3,61	11,25	0,14*	89,5
	II	Нагревание ПААК, 300° в вакууме	70,45	2,63	13,18	73,23	2,39	13,13	0,7**	100,0
	III	ПФК, 200° в вакуум 300°	72,12	2,96	13,08	—	—	—	1,1**	89,0
	IV	ДМАА, 50°	64,54	4,5	11,21	65,32	4,03	11,22	0,16**	87,0
	V	Нагревание ПААК в вакууме 300°	73,23	3,0	12,72	76,41	2,83	13,21	0,8**	100,0
	VI	ПФК, 200° вакуум 300°	75,71	2,86	12,96	—	—	—	1,4**	93,5

\* Вязкость измерена в ДМФА при 25°.

\*\* Вязкость измерена в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25°; полимеры прогреты в вакууме при 200° в течение 12 час.

резким уменьшением полос 3220, 3350, 3440  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для колебаний OH-карбоксильных групп, NH и NH<sub>2</sub>-групп и поглощения в области 1780 и 1670  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для колебаний C=O карбоксильной и имидной групп; появляется полоса 1700  $\text{cm}^{-1}$  C=O-колебаний третичных амидов в конденсированных циклах. Характер спектров полимеров конечной структуры близок к спектрам модельных соединений. Различие в диффузности ИК-спектров модельных соединений сохраняется и при переходе к ИК-спектрам полимеров.

Таблица 2

## Характеристика спектров ЭПР получаемых полимеров

Индекс полимеров	I	II	III	IV	V	VI	ПААК	Поли-(нафто-пирен-бис-бензимидазол)
$e/\epsilon$ $\Delta H$ , э	$7,9 \cdot 10^{15}$ 18,4	$2,0 \cdot 10^{18}$ 7,6	$2,8 \cdot 10^{17}$ 8,0	$3,5 \cdot 10^{16}$ 11,2	$5,1 \cdot 10^{17}$ 7,2	$1,6 \cdot 10^{18}$ 6,4	$1,8 \cdot 10^{18}$ 12,5	$2,4 \cdot 10^{18}$ 4,0

Полиаминоамидокислоты представляют собой коричневые порошки, хорошо растворимые в щелочных растворах, ДМФА, ДМАА, диметилсульфоксида и др., образуют из растворов прочные пленки. Полимеры конечной структуры — порошки черного цвета, нерастворимые в обычных растворителях и растворяющиеся с темно-красной окраской в конц. серной кислоте и ПФК. Следует отметить, что наиболее высокомолекулярные соединения были получены при проведении обеих стадий в среде ПФК. В этом случае характеристическая вязкость в конц. серной кислоте составляла 1,1—1,4, в то время как при проведении синтеза в две стадии характеристическая вязкость была равна 0,7—0,8 (табл. 1).

Ранее [2] нами отмечалось наличие интенсивного сигнала ЭПР в полииаминоамидокислоте, полученной из диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина (ПААК). Этот факт мы объ-

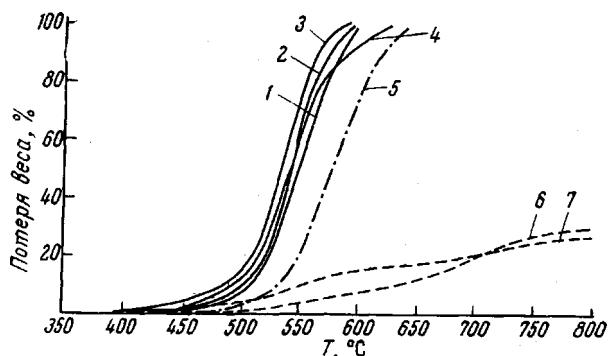


Рис. 2. Термогравиметрические кривые ( $\Delta T = 2^\circ/\text{мин}$ ):  
1—4 — полимеры I, II, III, V и IV, соответственно, на воздухе;  
6, 7 — полимеры II, VI, соответственно, в аргоне

яснили возможностью образования изоамидной сопряженной структуры и комплексобразованием между донорными  $\text{NH}_2$ - и акцепторными  $\text{COOH}$ -группами. Наличие  $-\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2-$  промежуточных групп приводит к резкому уменьшению интенсивности (на 2—3 порядка) сигнала ЭПР форполимеров (табл. 2). Интенсивности сигналов ЭПР полимеров конечной структуры отличаются в меньшей степени.

Уменьшение сопряжения вдоль цепи макромолекулы при введении промежуточных  $-\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2-$  групп более четко сказывается на электрических свойствах полимеров (табл. 3). Наличие таких групп приводит к довольно значительному увеличению энергии активации и ухудшению электропроводности.

Таблица 3  
Электрические свойства полученных полимеров

Формула звена полимера	Температурный интервал измерения, °C	$E, \text{ эс}$	$\sigma_0, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\lg \sigma_{150^\circ}$
	200	0,47	$8,5 \cdot 10^{-1}$	-5,7
	300	0,34	$1,25 \cdot 10^{-1}$	-4,25
	150	0,67	$4 \cdot 10^{-2}$	-9,35
	200	0,67	$4 \cdot 10^{-2}$	-9,35
	150	0,63	$3,1 \cdot 10^{-2}$	-9,01
	200	0,57	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-8,35

Термогравиметрический анализ полученных полимеров показал, что они стабильны до температуры  $450^\circ$  на воздухе, в вакууме они не подвергаются прогрессирующему распаду вплоть до  $800^\circ$ .

Как видно из рис. 2, оба полимера мало отличаются по термостабильности друг от друга, но уступают в термостабильности поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолу).

Способ получения полимера также не оказывает существенного влияния на термостабильность (см. рис. 2 кривые II, III, V, VI).

### Экспериментальная часть

3,3',4,4'-Тетрааминодифениловый эфир получен по методике [4],  $T_{\text{пл}} = 150-151^\circ$ ; 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан марки «чистый»,  $T_{\text{пл}} = 138-140^\circ$ . Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты очищался, как и ранее [2]. Найдено: С 62,53, Н 1,75, вычислено С 62,70, Н 1,51.

Поликонденсация в полифосфорной кислоте. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и хлоркальциевой трубкой, вносят 135 г 116%-ной ПФК и 1,87 г тетрагидрохлорида 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана или 1,88 г тетрахлоргидрата 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира. Температуру смеси поднимали до  $140^\circ$  и поддерживали эту температуру до прекращения выделения HCl. Раствор тетраамина охлаждали до  $20^\circ$ , после чего вносили 1,34 г диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. Температуру за 8 час. повышали до  $200^\circ$  и выдерживали реакционную смесь при этой температуре 8 час. Тельный раствор полимера выливали в воду, многократно промывали водой, раствором карбоната аммония, опять промывали водой и затем метанолом. Полимеры сушили сначала в вакуум-сушильном шкафу при  $60^\circ$ , а затем в вакууме  $10^{-4}$  мм при  $300^\circ$  12 час.

Поликлизация полiamиноамидокислот. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой в атмосфере аргона вносили в 12 мл сухого ДМАА 0,575 г 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира или 0,57 г 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана. После растворения тетраамина в течение часа вносили 0,67 г диангидрида. Смесь нагревали 2 часа при  $50^\circ$ . Из полученного раствора полимер высаживали в метанол, отделяли на фильтре, промывали метанолом и сушили 6 час. сначала в вакууме 1 мм, а затем в вакууме  $10^{-4}$  мм при  $25^\circ$ . Полученную сухую ПААК нагревали в вакууме  $10^{-4}$  мм при  $300^\circ$  в течение 12 час.

Авторы выражают благодарность А. А. Дулову и Г. В. Беловой за определение электропроводности и термостабильности полимеров.

### Выводы

1. Синтезированы полимеры на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и тетрааминов: 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана.

2. Выяснено, что введение в цепь макромолекулы кислорода и метиленовых групп приводит к значительному увеличению энергии активации и ухудшению электропроводности, а также к резкому уменьшению парамагнетизма форполимеров, однако их влияние на величину парамагнетизма конечных полимеров незначительно.

3. Полимеры стойки к термоокислительной деструкции до  $450^\circ$  и теряют в весе менее 30% при нагревании до  $800^\circ$  в вакууме.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 IX 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 5.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1930, 1967.
3. А. А. Берлин, Т. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
4. R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 417, 1965.