

СИНТЕЗ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

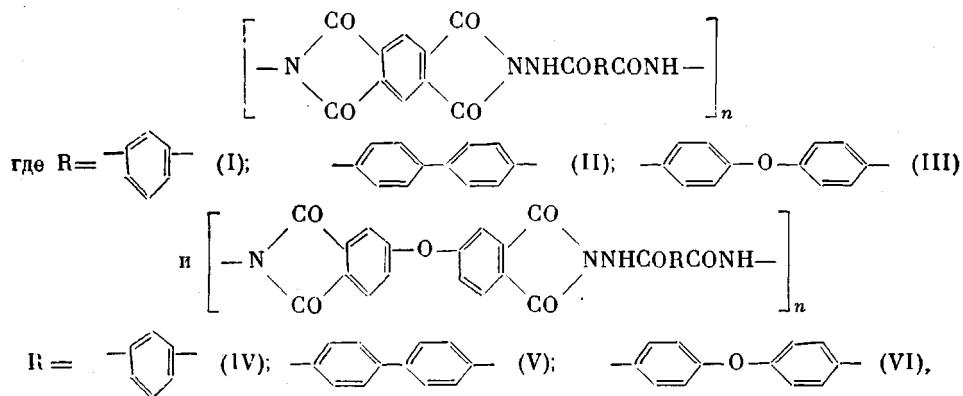
*Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева,
А. П. Рудаков*

В настоящее время широко проводятся исследования полиимидов, модифицированных амидными [1—3] и сложноэфирными связями [2, 4].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию полиаримидов, получаемых при взаимодействии диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот (пиromеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой) с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот: изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой.

Полигидразидокислоты получали поликонденсацией в растворе в диметилформамиде при 20°. Полученные полигидразидокислоты растворимы в диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА), диметилсульфоксида (ДМСО). Характеристические вязкости, определенные в растворе в ДМФА, равны 0,5—0,9 дL/g. Превращение полигидразидокислот в полиимиды осуществляли термическим методом при постепенном нагревании пленок полигидразидокислот в вакууме до 280°.

Строение синтезированных нами полиамидоимидов может быть представлено следующими формулами:



и подтверждено данными ИК-спектров поглощения (рис. 1). Особенностью синтезированных полиамидоимидов является их способность растворяться в органических растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО) с образованием стабильных растворов. Кристаллизации в растворе не происходит. По-видимому, способность полиамидоимидов указанного строения растворяться

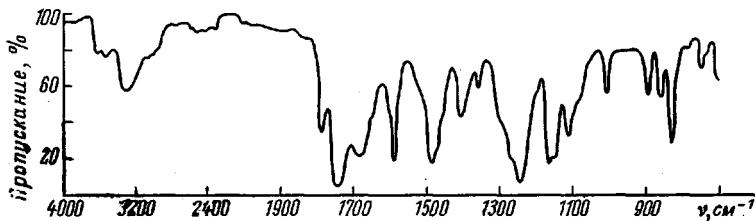


Рис. 1. ИК-спектр полиамидоимида, полученного на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и дигидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты

в органических растворителях определяется расположением амидной связи в цепи полиамидоимида непосредственно у азота имидного цикла. Синтезированные ранее [5] полиамидоимиды были нерастворимы в органических растворителях. Характеристические вязкости полиамидоимидов, определенные в растворе в ДМФА, приведены ниже.

Полимеры	I	II	III	IV	V	VI
$[\eta]$, д.л./г	0,45	—	0,75	0,70	0,60	0,67

Полиамидоимиды I, II, IV и V образуют хрупкие пленки. Полиамидоимиды III и VI, полученные на основе дигидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты, образуют прозрачные прочные пленки.

В табл.1 приведены физико-механические свойства пленок полиамидоимида VI и полиимida ДФО на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-дiamинодифенилоксида [6], близких по строению.

Из приведенных данных видно, что введение амидной связи в цепь полиимida приводит к уменьшению эластичности полимерной цепи и повышению температуры размягчения, что может быть обусловлено увеличением межмолекулярного взаимодействия за счет введения полярных групп NHCO или изменением конфигурации цепи.

Изучение термической стабильности синтезированных полиамидоимидов методом термогравиметрии показало, что они устойчивы при нагревании на воздухе до 350—400°.

Рис. 2. Кривая термогравиметрического анализа полиамидоимида, полученного на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и дигидразида 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты

На рис. 2 приведена кривая термогравиметрического анализа полимера VI, снятая на воздухе при скорости подъема температуры 5°/мин.

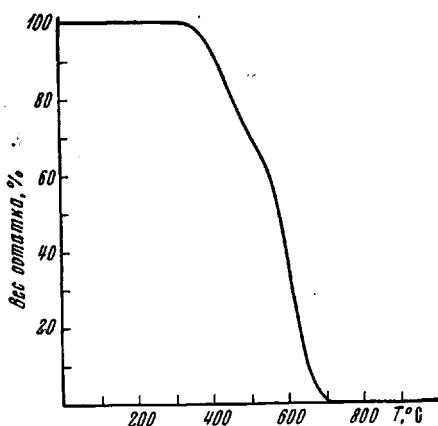


Таблица 1

Физико-механические свойства полимеров

Полимер	$\sigma_{P_{20}^{\circ}}$, кГ/см ²	$\varepsilon_{P_{20}^{\circ}}$, %	$E_{P_{20}^{\circ}}$, кГ/см ²	Т. размягч., °C
Полиамидоимид VI	1180	19	50 000	305—310
Полиимид ДФО	1400	50	32 000	270

Авторы выражают благодарность Н. А. Глухову за проведение термогравиметрических исследований полимеров.

Экспериментальная часть

Синтез дигидразидов ароматических дикарбоновых кислот проводили взаимодействием диэтиловых эфиров этих кислот с гидразингидратом при кипячении в спиртовом растворе.

Таблица 2

Свойства синтезированных дигидразидов дикарбоновых кислот

Дикарбоновая кислота	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °C	Т. пл., °C по литературным данным
Изофталевая 4,4'-Дифенилкарбоновая 4,4'-Дифенилоксиксиддикарбоновая	80%-ный спирт ДМФА Вода	224—226 > 350 229—231	220 [7] — 230—231 [8]

Свойства синтезированных дигидразидов приведены в табл. 2. Полиамидоимиды получали по методу, описанному ранее для синтеза полиимида [9]. Термическую дегидроциклизацию проводили термической обработкой пленок при постепенном подъеме температуры до 280° в вакууме.

Выводы

Взаимодействием диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот синтезирован ряд новых термостойких полиамидиомидов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Teripobu, J. Polymer Sci., B3, 679, 1965.
2. D. F. Longrini, W. L. Walton, R. B. Hugness, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
3. J. Mai, K. Uno, I. Iwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
4. Chem. Week, 97, 37, 1965.
5. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 1395, 1963.
6. А. П. Рудаков, Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
7. Th. Gurtius, Prakt. Chem., [2], 54, 74, 1896.
8. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A9, 87, 1967.
9. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

УДК 66.095.26:678.(742+744)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОМ

А. Вдовин, П. Шевчик

Несмотря на то, что *цис*-, *транс*-, *транс*-циклогодекатриен-1,5,9 можно отнести к разряду новых химических соединений, он уже нашел достаточно широкое применение в химии высокомолекулярных соединений в качестве пластификатора, антиокислителя мономера при сополимеризации с винильными производными (1—3).

Значительный теоретический и практический интерес может представлять исследование сополимеризации 1,5,9-циклогодекатриена (ЦДТ) с метилметакрилатом (ММА). Сополимеризацию этих двух мономеров проводили по свободнорадикальному механизму в присутствии 0,5 мол.% (в расчете на мономеры) перекиси бензоила при 80°.

При изучении химических свойств ЦДТ было установлено, что наибольшую химическую активность проявляет одна из двух *транс*-двойных