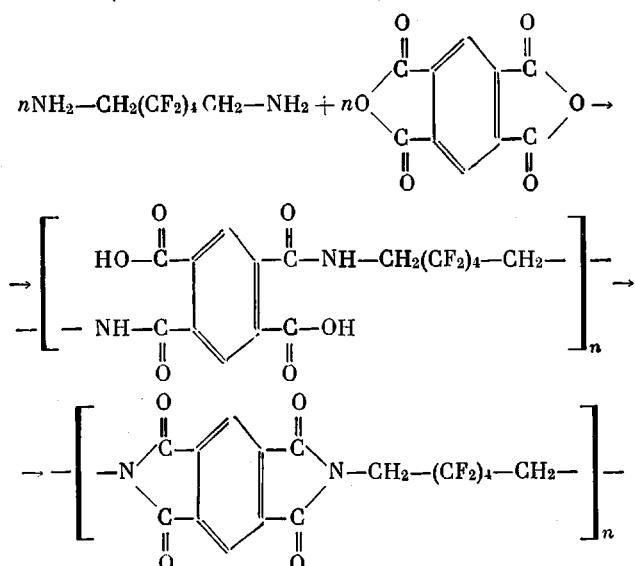


СИНТЕЗ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА С ФТОРАЛКИЛЕНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Н. Я. Цукерман, А. Л. Клебанский, Н. А. Боровикова,
Г. А. Селиванская, Г. А. Алексеичук*

Получены циклические полипирамеллитимиды, содержащие фотопрированные радикалы в боковой цепи [1].

Нами синтезированы [2], исходя из 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1,6-гександиамина* и диангидрида пиромеллитовой кислоты соответствующая полiamидокислота и циклический полиимид по схеме



Реакцию проводили в растворе в диметилформамиде при 10—15° в течение 1 часа. Характеристическая вязкость полiamидокислоты в диметилформамиде 0,4.

В ИК-спектре полiamидокислоты имеется полоса поглощения, характерная для OH-группы в области 3550 см^{-1} , полосы поглощения NH-группы (3280 см^{-1}) карбонильной связи (1720 см^{-1}) и той же связи при группе NH (1660 см^{-1}).

Дегидроциклизацию (имидаизацию) проводили в вакууме 10^{-2} мм при нагревании. Температуру 150, 200° поддерживали в течение 45 мин.; 300° — в течение 30 мин.

В ИК-спектре полимера отсутствовали полосы поглощения, характерные для OH- и NH-групп, и имелись полосы поглощения в области 1720 и 1780 см^{-1} , характерные для групп CO пятичленного имидного цикла.

Найдено, %: N 6,45, F 31,8. $C_{16}H_8F_8N_2O_4$. Вычислено, %: N 6,33, F 34,38.

Пленки полиимida не растворяются в органических растворителях. При нагревании в вакууме до 350° деструкции полимера не наблюдается.

Выводы

Конденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты с 2,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1,6-гександиамином получена соответствующая полiamидокислота. Дегидроциклизация последней приводит к образованию полиимидов.

* Указанный диамин получен восстановлением динитрила перфторадипиновой кислоты [3].

имида. Пленка полимера нерастворима в органических растворителях. При нагревании в вакууме до 350° деструкции полимера не наблюдается.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Голл. пат. 6406900, 1964; Chem. Abstrs., 62, 14857e, 1965.
2. А. Л. Клебанский, Н. Я. Цукерман, Н. А. Боровикова, И. М. Долгопольский, В. Н. Шведова, Г. А. Селивановская, Г. А. Алексейчик, Авт. свид. 248208, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 23.
3. Е. Т. McSweeney, P. A. Wiseman, J. B. Bachman, Industr. and Engng Chem., 39, 3, 1947.

УДК 541.64:547.313.3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-НИТРОПРОПИЛЕНА

*В. Н. Агания, Е. Г. Горлов, Л. В. Слободских,
С. И. Вигушина*

Анализ современной литературы дает немногочисленные сведения о полимеризации 1-нитропропилена. Описана полимеризация 1-нитропропилена под влиянием щелочей [1], пиридина [2], перекиси бензоила [3]. Полученные полимеры имеют низкий молекулярный вес порядка 1400—1500, т. е. по существу являются олигомерами. Нами получен полинитропропилен молекулярного веса порядка 10 000—30 000.

Экспериментальная часть

1-Нитропропилен получали по реакции альдегидонитропарафиновой конденсации с последующей дегидратацией полученного нитроспирта. Полимеризацию мономера (99,9% чистоты) проводили в дилатометрах и в запаянных ампулах. Дозировку мономера, растворителя и катализатора осуществляли в вакууме.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли в вискозиметре Остwalda. Рентгенограммы снимали на приборе УРС-60. Термомеханические кривые снимали на видоизмененном консистометре Хёпплера при нагрузке 88 кГ/см².

Полимеризацию 1-нитропропилена проводили при 15, 10, 0, -10, -20, -40, -60, -78°. Количество катализатора варьировали от 0,005 до 0,015 моль/л. Концентрация мономера 2—4 моль/л. Полимеризацию проводили в толуоле, тетрагидрофуране (ТГФ) и диметилформамиде (ДМФА).

Обсуждение результатов

На рисунке представлены зависимости выхода полимеров от продолжительности полимеризации. Кинетические кривые имеют вид кривых с насыщением. Характер кривых свидетельствует о том, что в исследуемой системе, по-видимому, существенную роль играет реакция гибели активных центров благодаря взаимодействию NO₂-группы с активными центрами полимеризации. Предельный выход полимеров увеличивается с понижением температуры, а затем резко снижается при температурах порядка -40, -78°, так как при этих температурах начинают преобладать реакции обрыва цепи.

Полимер, полученный на C₄H₉Li, имел каучукоподобный вид. Характеристическая вязкость его лежит в пределах 0,1—0,3. Полимер растворим в бензоле, толуоле и в сильных полярных растворителях ДМФА, диметилсульфоксида, гексаметаноле. Полимер, полученный над метилатом натрия — порошок белого цвета, частично растворим в тех же растворителях.