

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ

*О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, В. В. Коршак,
Б. А. Киселев, И. Ф. Давыдова, Г. А. Попова,
З. С. Федотова*

Существенным преимуществом одностадийного метода получения полииimidов в нитробензоле перед двухстадийным синтезом в амидных растворителях является отсутствие деструктивных реакций под действием растворителей в процессе полициклизации.

Для этой цели необходимо использовать такие мономеры, которые обеспечили бы получение растворимых полииimidов.

В данной работе описан синтез растворимых полииimidов на основе диангидрида окси-*bis*-(3,4-дикарбоксифенил)фенилфосфина (ДФФ) и диаминов — 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и 4,4'-диамино-3,3'-диметоксидифенилметана. Введение метильного и метоксильного заместителей в ароматическое ядро диамина приводит к улучшению растворимости полииimidов по сравнению с полученными ранее [1] на основе того же диангидрида. Синтезированные полииimidы растворимы на холода не только в амидных растворителях, но и в хлороформе и нитробензоле.

Исследование условий синтеза полиамиドокислот при нагревании диангидрида и диаминов в нитробензоле при постепенном подъеме температуры от 40 до 210° показало, что в пределах до 140° образующаяся полиамиドокислота выпадает в осадок и только при более высокой температуре переходит в раствор. Величина η_{sp} полиамиドокислот невысока — 0,08—0,12 дL/g; η_{sp} полииimidов — 0,52—0,54 дL/g, что свидетельствует о продолжающемся росте цепей, протекающем одновременно с циклизацией. ИК-спектры полиамиドокислот, снятые в процессе реакции, обнаруживают образование циклов уже при 40°. Наибольшая η_{sp} полииimidов достигается при 180—190°. При повышении температуры до 200—210° наблюдается понижение η_{sp} , что, по-видимому, является следствием гидролиза полимера выделяющейся водой, которую не удается удалить из сферы реакции в связи с высокой скоростью имидизации.

Термостойкость полииimidов, определенная термогравиметрическим методом, 360—400°. На основании данных термомеханического исследования на приборе Цетлина при постоянной нагрузке 1 кГ/см² можно сделать вывод, что образцы размягчаются при ~300°, а затем структурируются. Нагревание выше 400° приводит к разложению, что согласуется с данными термогравиметрического анализа. Пленки на основе полииimidов, полученные поливом из раствора в хлороформе, имеют предел прочности при растяжении 1100 кГ/см²; относительное удлинение 8%.

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

Поступила в редакцию
29 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили. Авт. свид. 227325, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 30; Высокомолек. соед., Б10, 781, 1968.