

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИПИРРОНИМИДОВ

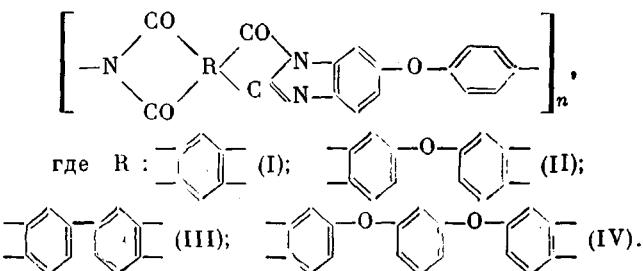
*Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. А. Лайус,
М. И. Бессонов, Т. А. Маричева, Ю. Н. Сазанов,
Ф. С. Флоринский*

В настоящее время проводят исследования по синтезу полимеров, содержащих в полимерной цепи различные гетероциклы [1–4].

Данная работа посвящена синтезу полимеров, содержащих в основной цепи пирроновые и имидные звенья. По литературным данным, такого рода полимеры были получены при взаимодействии пиromеллитового диангидрида с ароматическими триаминалоном [5] и 3,4,4'-триаминодифенилоксидом [6]. Однако свойства этих полимеров в литературе описаны недостаточно.

С целью более полного исследования свойств этого класса термостойких полимеров мы синтезировали полипирронимиды на основе 3,4,4'-триаминодифенилоксида* и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот.

Синтезированные полипирронимиды имели следующее строение:



Синтез полипирронимидов проводили двухстадийным методом поликонденсации. Первую стадию реакции осуществляли в растворе в диметилформамиде при -15° ; образующиеся полiamидоаминокислоты имеют характеристические вязкости $0,5\text{--}2,0 \text{ дL/g}$ и из растворов образуют эластичные окрашенные пленки. Вторую стадию осуществляли на пленках термическим способом.

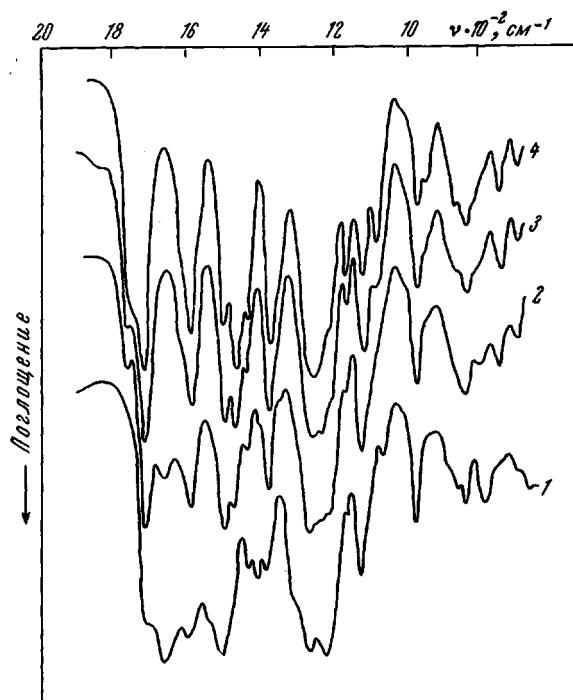
За процессом поликонденсации следили по изменениям в ИК-спектрах (рисунок). В процессе термообработки в ИК-спектрах полимеров появляются полосы поглощения, характерные для имидных (1780 и 750 см^{-1}) и пирроновых циклов (1770 , 1470 , 735 см^{-1}) [7, 8].

В спектрах пленок полимеров, прошедших весь цикл термообработки, присутствуют эти полосы поглощения. Прогревание выше 300° не приводит к каким-либо заметным изменениям формы или интенсивности полос спектра, что свидетельствует о том, что к 300° процесс циклизации в основном заканчивается. Однако в целях достижения более глубокой степени циклизации термообработку пленок проводили при максимальной температуре 400° .

Термогравиметрический анализ полимеров в статических условиях при 400° на воздухе показал, что полученные полимеры по скорости потерь в весе близки к наиболее термостабильным полимерам класса пирронов и полиимидов [9]: у большинства исследованных полимеров потери в весе в этих условиях составляют $1,6\text{--}2,0 \% / \text{час.}$

* Авторы выражают глубокую признательность Н. Н. Ворожцову за любезное предоставление 3,4,4'-триаминодифенилоксида.

По данным динамического термогравиметрического анализа (таблица), наиболее термостойкими являются полимеры, полученные на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты.



ИК-спектры полипирронимида, полученного на основе диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира) гидрохинона на разных стадиях термообработки: 1 — исходный, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 300—400°

С накоплением в молекуле простых эфирных связей термостабильность полимеров несколько понижается.

Наиболее низкие значения прочности при разрыве σ_p и удлинения ε_p имеет полимер, полученный на основе пиromеллитового диангидрида. Этот

Термические и физико-механические свойства полимеров I—IV

Полимер	Temperatury (по данным динамического ТГА), °C			T. размягч., °C	$\sigma_p^{20^\circ}$, $\text{kG}/\text{см}^2$	$\varepsilon_p^{20^\circ}$, %
	начала деструкции	5%-ной убыли веса	10%-ной убыли веса			
I	380	445	510	Не размягчается до 500°	870	4
II	380	480	520	320	1600	10
III	400	480	520	365	2000	15
IV	360	460	480	270	1230	25

полимер не размягчается до 500°. Пленки из полимеров, полученных на основе других диангидридов, характеризуются высокими значениями механических характеристик и высокими температурами размягчения.

Экспериментальная часть

Для синтеза полипирронимидов использованы диангидриды широмеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот, а также синтезированные некоторыми из авторов диангидриды 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты [10] и бис-(3,4-ди-карбоксифенилового эфира)резорцина [11].

Синтез полипирронимидов осуществляли двухстадийным методом. Полиамидааминокислоту получали в растворе в диметилформамиде при -15° . К раствору 3,4,4'-триаминофенилоксида в диметилформамиде постепенно добавляли раствор соответствующего диангидрида в том же растворителе. Диангидриды брали в реакцию с 0,5%-ным избытком.

Пленки получали из растворов полиамидааминокислот на стеклянной подложке.

Циклизацию полимеров осуществляли нагреванием пленок соответствующими полиамидааминокислотами в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 400° . Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ [12].

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. B. M. Gulbertson, J. Polymer Sci., B4, 249, 1966.
2. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2429, 1967.
3. L. Frost, G. Bower, J. Polymer Sci., 6, A-1, 215, 1968.
4. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, Л. А. Бerezko, Высокомолек. соед., B13, 824, 1971.
5. G. F. D. Alelio, H. E. Kieffer, J. Macromolec. Sci., A2, 1275, 1968.
6. Японск. пат. 3498948, 1965; РЖХим, 1971, C236.
7. В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
8. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A12, 1834, 1970.
9. А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Л. А. Лайус, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед., A14, 169, 1972.
10. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
11. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Ж. органич. химии, 4, 774, 1968.
12. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ПОЛИМОЧЕВИН И ПОЛИУРЕТАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЕ И ИМИДНЫЕ ЦИКЛЫ

**Т. М. Киселева, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов,
Ю. Н. Сазанов, С. Н. Николаева**

Полибензимидазолы и ароматические полиимиды представляют собой очень термостойкие полигетероциклические полимеры, обусловленные наличием в основной цепи бензимидазольных и имидных циклов. Внимание исследователей привлекают вопросы повышения термостойкости полимочевин и полиуретанов [1–3]. Поэтому представлялось интересным синтезировать и изучить свойства полимочевин, содержащих бензимидазольные циклы (ПМБ), и полиуретанов, содержащих имидные циклы (ПУИ). ПМБ получали взаимодействием различных диаминобензимидазолов [4] с гексаметилен- и 2,4-толуилендиизоцианатовыми. ПМБ, синтезированные на основе гексаметилендиизоцианата, имеют $\eta_{\text{пп}} = 0,57\text{--}0,7 \text{ дL/g}$ (диметилформамид, 20°) и образуют из растворов эластичные пленки. ПМБ на основе 2,4-толуилендиизоцианата имеют $\eta_{\text{пп}} = 0,2\text{--}0,28 \text{ дL/g}$ и дают хрупкие пленки (табл. 1).