

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.

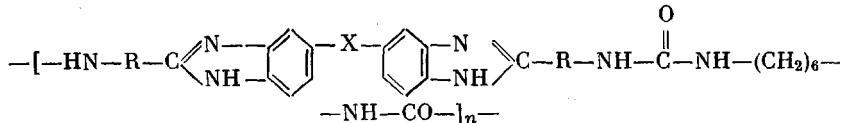
УДК 541.64 : 542.954

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

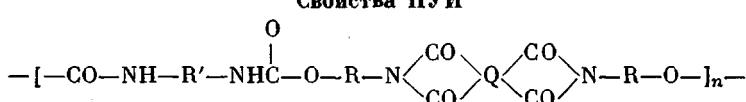
Полибензимидазолы и ароматические полиимиды представляют собой очень термостойкие полигетероциклические полимеры, обусловленные наличием в основной цепи бензимидазольных и имидных циклов. Внимание исследователей привлекают вопросы повышения термостойкости полимочевин и полиуретанов [1–3]. Поэтому представлялось 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).

Таблица 1
Свойства ПМБ на основе гексаметилендиизоцианата



R	X	$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$ при 0,5%-ном растворе в ДМФА, dL/g	ϵ^{20° , nG/cm^2	ϵ^{20° , %	$E^{20^\circ} \cdot 10^{-3}$, nG/cm^2	T_c , $^\circ\text{C}$	Temperaturы (по данным ТГА), $^\circ\text{C}$		
							начала деструкции	10%-ной потери веса	конца деструкции
<i>n</i> -C ₆ H ₄	—O—	0,70	1200	74	25	200	180	280	640
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄	—O—	0,60	1200	79	34	165	170	250	610
<i>n</i> -C ₆ H ₄	—O-n-C ₆ H ₄ -O—	0,57	845	5,5	32	200	170	295	630
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄	—O-n-C ₆ H ₄ -O—	0,31	1100	34	24,5	200	160	300	600
<i>n</i> -C ₆ H ₄	Отсутствует	0,26				Пленка хрупкая			

Свойства ПУИ



Q	R	R'	$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$ при 0,5%-ном растворе полимера, dL/g	Temperatura (по данным ТГА), $^\circ\text{C}$		
				начала деструкции	10%-ной потери веса	конца деструкции
	—CH ₂ -CH ₂	—(—CH ₂) ₆ —	0,28 *	220	280	595
	<i>m</i> -C ₆ H ₄	—(—CH ₂) ₆ —	0,2 **	210	260	595
	<i>m</i> -C ₆ H ₄	2,4-C ₆ H ₄ -CH ₃	0,11 **	260	340	600
	—CH ₂ -CH ₂	2,4-C ₆ H ₄ -CH ₃	0,08 *	260	310	610
	—CH ₂ -CH ₂	—(—CH ₂) ₆ —	0,48 *	200	240	630
	—CH ₂ -CH ₂	2,4-C ₆ H ₄ -CH ₃	0,2 **	240	290	600

* В растворе в ДМФА при 20°. ** В *m*-крезоле при 30°.

Пленки ПМБ на основе гексаметилендиизоцианата обладают хорошими механическими свойствами, особенно в случае диаминов, содержащих кислородный и дифенилоксидный мостики.

По данным термогравиметрического анализа (табл. 1) ПМБ устойчивы при высокой температуре; 10%-ная потеря в весе наблюдается в интервале температур 250–300°.

ПУИ получены взаимодействием специально синтезированных N,N-бис-[2-оксиарил(алкил)]имидов тетракарбоновых кислот — пиромеллитовой и 3,3'4,4'-тетракарбоксигидрофенилоксида [5] с теми же дизоцианатами.

Синтез ПУИ проводили в растворе в диметилформамиде (ДМФА) или диметилсульфоксиде (ДМСО) при 80–100° в атмосфере инертного газа. ПУИ выделяли из растворов осаждением водой в виде окрашенных порошков, растворимых в ДМФА, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, ДМСО и *m*-крезоле. ПУИ имели значения приведенной вязкости от 0,08 до 0,29 дл/г.

Термогравиметрические исследования ПУИ проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм при скорости нагревания 1 град/мин.

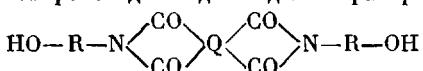
ПУИ на основе гексаметилендиизоцианата имели 10%-ную потерю в весе при 240–280°; на основе 2,4-толуилендиизоцианата — при 290–340° (табл. 2).

Экспериментальная часть

Диоксипроизводные диimidов пиromеллитовой кислоты и 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида получали нагреванием соответствующих диангидридов сmonoэтаноламином или с *m*-аминофенолом в растворе в ДМФА; свойства диоксипроизводных диimidов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства диоксипроизводных диimidов тетракарбоновых кислот



Q	R	Выход, %	T. п.л., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
	—CH ₂ —CH ₂ —	71,66	276—278	54,60 54,76	4,35 4,34	10,01 9,85	55,26	3,95	9,21
	<i>m</i> -C ₆ H ₄	70,75	432—435	65,67 65,47	3,57 3,46	7,20 6,89	66,0	3,00	7,00
	—CH ₂ —CH ₂ —	78,00	165—167	60,26	4,29	7,08	60,60	4,04	7,07
	<i>m</i> -C ₆ H ₄	81,63	320—323	67,78 67,76	3,60 3,51	5,64 5,88	68,29	3,25	5,69

Синтез ПУИ. К 20%-му раствору 0,01 моля диоксипроизводного в сухом ДМСО по каплям при размешивании в токе инертного газа добавляли 0,01 моля диизоцианата в растворе в ДМСО и нагревали в течение 2 час. при 80–100°. Полимер осаждали водой и высушивали до постоянного веса. ПУИ представляют собой порошки, окрашенные от желтого до коричневого цвета. Свойства полимеров приведены в табл. 2.

Получение ПМЕ. К раствору 0,01 моля диамина в растворе в ДМФА или ДМСО при комнатной температуре и перемешивании в токе инертного газа добавляли по каплям раствор 0,01 моля диизоцианата. По окончании реакции раствор перемешивали еще 1 час, отливали из него пленки на стеклянную подложку. Пленки высушивали в термостате при 80°, затем подвергали термообработке при постепенном подъеме температуры до 170°. Свойства пленок приведены в табл. 1.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Ch. E. Caggiano Jr., C. W. Krugele, Makromolek. Chem., **133**, 219, 1970.
- В. П. Ткач, А. П. Греков, К. А. Корнев, В. В. Медведев, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 5, 806.
- H. Beachell, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 2021, 1969.
- Н. П. Кузнецова, М. М. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **A14**, 2034, 1972.
- С. С. Гитис, В. М. Иванова, С. А. Немцева, З. Н. Сейна, Ж. органич. хими, **2**, 1265, 1966.
- G. Greber, R. Pense, Angew. Chemie, **78**, 610, 1966.