

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОПИРРОЛОНОВ

*Н. П. Любченко, Н. И. Букетова, Б. А. Жубанов,  
И. А. Архипова*

Высокая термическая устойчивость полибензимидазопирролонов и возможность получения из них полимерных материалов привлекают к этому классу соединений внимание исследователей [1]. Однако в большинстве случаев полибензимидазопирролоны представляют собой жесткие ароматические структуры, трудно перерабатываемые в изделия. Понижение жесткости может быть достигнуто различными путями, в частности, введением в полимерную цепь гибких связей — сложноэфирных и амидных. Однако в этом случае происходит уменьшение теплостойкости таких полимеров.

В настоящей работе получен ряд полибензимидазопирролонов, модифицированных эфирными фрагментами, на основе арилен-*bis*-(тримеллитат)диангидридов и ароматических тетрааминов и изучена связь термической устойчивости этих полимеров с их химическим строением.

## Экспериментальная часть

**Мономеры.** *n*-Фенилен-*bis*-(тримеллитат)диангидрид (I) синтезирован по методике [2] из диацетата гидрохинона и ангидрида тримеллитовой кислоты. После перекристаллизации из дифенилового эфира имел т. пл. 269—271° и эквивалент нейтрализации 113,6 (вычислено 114,0).

Дифенилсульфон-*bis*-(тримеллитат)диангидрид (II) синтезирован из диоксиди-фенилсульфона и хлорангидрида тримеллитового ангидрида. После перекристаллизации из уксусного ангидрида имел т. пл. 251—252° и эквивалент нейтрализации 148,9 (вычислено 149,5).

3', 3'', 4, 4''-Тетрааминодифениловый эфир (III) и 3', 3'', 4', 4'''-тетрааминодифениловый эфир гидрохинона (IV), дважды перекристаллизованные из воды, имели температуры плавления, соответствующие литературным данным, и эквивалентны нейтрализации 115,0 (вычислено 115,0) и 160,5 (вычислено 161,0) соответственно.

Таблица 1

## Вязкость полиэфироаминоакислот и некоторые свойства полиэфиропирролонов

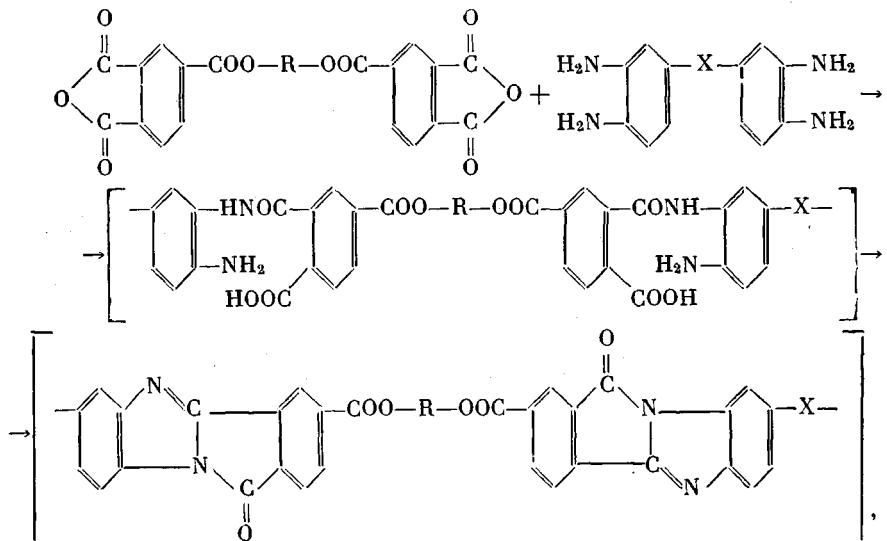
Полимеры на основе	[η], дЛ/г	Механические свойства пленок		Диэлектрическая постоянная	Удельное сопротивление, ом·см
		σ, кГ·мм <sup>2</sup>	ε, %		
I + IV	0,83	1090	1,8	0,43	$2,5 \cdot 10^{12}$
I + III	0,60	800	1,8	1,52	$5,47 \cdot 10^{15}$
II + IV	0,25	Пленка хрупкая		—	—
II + III	0,22	Пленка хрупкая		—	—

**Синтез полиэфиропирролонов** проводили методом двухстадийной поликонденсации. Так, например, к раствору 0,001 моля III в диметилформамиде добавляли 0,001 моля I. Реакцию продолжали в течение 60 мин. при 25°. Образовавшуюся полиэфироаминоакислоту высаживали избытком метилового спирта, промывали метанолом и сушили при комнатной температуре до постоянного веса; последующим нагреванием при 250° и остаточном давлении 0,1 мм в течение 3 час. превращали полиэфироаминоакислоту в полиэфиропирролон.

Кинетику термического разложения исследовали методом термогравиметрии в изотермических условиях на установке типа весов Мак-Бена. Опыты проводили в интервале температур 500—580° на воздухе. Полученные при различных температурах кинетические кривые для каждого полимера обрабатывали и вычисляли зависимости скоростей термического разложения от температуры.

## Результаты и их обсуждение

Образование полиэфиропирролонов может быть представлено следующими схемами:

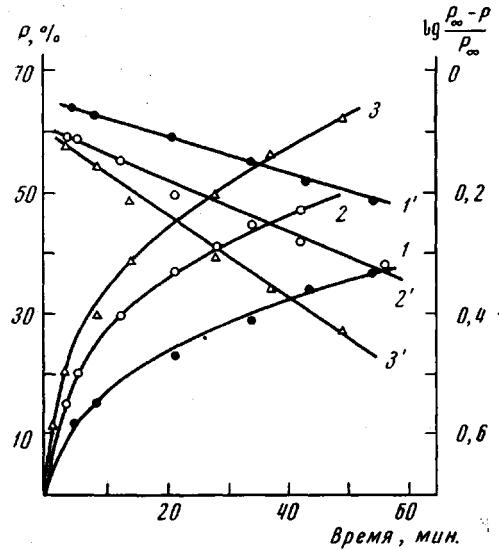


где  $R = n\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-}n\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $X = \text{O}$  и  $n\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}-$ .

На ИК-спектрах полиэфироаминоокислот имеются полосы  $1260\text{ cm}^{-1}$ , характерные для сложноэфирных групп, и полосы  $1540$ ,  $1650$ ,  $3380\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям амидных связей. Процесс циклодегидратации сопровождается исчезновением амидных полос и появлением новых — в области  $1720$ — $1780\text{ cm}^{-1}$ , приписываемых колебаниям  $\text{C=O}$  в имидном цикле, и полосы  $1620\text{ cm}^{-1}$ , характерной для бензимидазольного кольца [3].

Образующиеся на первой стадии полиэфироаминоокислоты имели характеристическую вязкость  $0,83$ — $0,22\text{ дL/g}$  (в диметилформамиде,  $25^\circ$ ). Из растворов полиэфироаминоокислот были отлиты пленки, которые затем подвергали термической поликлодегидратации при  $250^\circ$ . Механические свойства синтезированных полиэфиропирролонов хорошо согласуются со значениями, обычными для полимеров такого типа (табл. 1). Электрические свойства синтезированных полиэфиропирролонов оказались сравнимыми со свойствами органических диэлектриков и соизмеримы с электрическими свойствами известных полибензимидазопирролонов [4].

Термическую устойчивость полимеров оценивали по данным изотермической термогравиметрии. На рисунке представлены типичные кинетич-



Кинетические кривые потери в весе  $P$  (1—3) при  $540^\circ$  и их алломорфозы ( $1'$ — $3'$ ):  
1 — полимер на основе I + III; 2 — I + IV, 3 — II + IV

ские кривые потери в весе и их анаморфозы для полимеров, различающихся характером связей между фенильными ядрами в диаминном остатке. На основании кинетических кривых были вычислены константы скорости термоокислительной деструкции синтезированных полизифиропирролонов. Как видно из рисунка, большей термостойкостью обладает полизифиропир-

Таблица 2  
Потери в весе полизифиропирролонов при изотермическом нагревании на воздухе

Полимер на основе	Потери в весе за 30 мин. (%) при температуре		Константы скорости деструкции $k \cdot 10^3$		$E_a$ , ккал/моль
	500°	560°	540°	580°	
I + III	6,5	29,5	3,2	7,2	37,9
I + IV	10,8	47,0	4,4	8,6	33,4
II + III	10,6	46,9	—	—	—
II + IV	12,7	54,0	7,0	10,4	29,1

ролон на основе тетраамина III. Введение в полимерную цепь большего количества «шарнирных» атомов —O— (тетраамин IV) приводит к заметному понижению термической устойчивости полимера: полизифиропирролон на основе IV разлагается со скоростью, в два раза большей, чем полимер на основе тетраамина III. Введение в полимерную цепь «шарнирных» групп  $-\text{SO}_2-$  приводит к резкому понижению термоустойчивости полизифиропирролона (табл. 2).

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
13 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. D. F. Longini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963; Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 172, 1347, 1967.
4. V. Bell, R. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
5. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., А12, 873, 1970.

УДК 541.64:547.82

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ПИРИДИНОМ

*М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, К. М. Муминов*

Данная работа посвящена изучению процесса полимеризации, протекающей при взаимодействии винилбензилхлорида (ВБХ) с пиридином. При взаимодействии ВБХ с пиридином при  $-2^\circ$  и выше происходит самопроизвольная полимеризация, схему реакции которой можно представить следующим образом:

