

живанием и размораживанием при глубоком вакууме. По окончании реакции образовавшийся полимер растворяли в спирте и осаждали эфиром. Характеристическую вязкость полимеров определяли в 0,1 н. KCl. Содержание хлора в полимере определяли аргентометрическим методом.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию
15 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, М. Н. Набиев, Узб. химич. ж., 1971, № 4, 61.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНОВ

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг

В последние годы ведутся усиленные поиски новых типов термостойких полимеров. В связи с этим значительный интерес представляют полимеры с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланы [1, 2], которые получают взаимодействием тетранитрилов и диаминов. Эти полимеры начинают разлагаться на воздухе при 400° и не размягчаются вплоть до температуры интенсивного разложения (~600°). Однако существенным недостатком известных полигексазоцикланов является их нерастворимость в органических растворителях, что существенно затрудняет изучение закономерностей реакций их образования, переработку, а следовательно, и использование этих полимеров.

Цель настоящей работы — получение таких полигексазоцикланов, которые сочетали бы высокую термостойкость с растворимостью. Для этого нами было исследовано влияние строения исходного диамина на термостойкость и растворимость полигексазоцикланов. В качестве исходных соединений для синтеза полимеров были выбраны тетранитрил пиromеллитовой кислоты и ароматические диамины с боковыми заместителями у фенильного ядра и объемистыми заместителями, замкнутыми в цикл, у центрального углеродного атома. Для сравнения были исследованы также продукты конденсации пиromеллитонитрила с бензидином и диамино-дифенилметаном. Поликонденсацию проводили в слабокислой среде — в феноле в присутствии LiCl [3]. Реакцию считали законченной по прекращении или резком замедлении выделения амиака. Результаты исследований приведены в таблице. Из таблицы видно, что как боковые заместители у фенильного ядра, так и объемистые заместители у центрального углеродного атома диамина оказывают существенное влияние на растворимость полимера. Так, если полимеры 1 и 2, не имеющие в остатках диамина боковых заместителей, нерастворимы в органических растворителях, то полимер 3 с метоксильными заместителями у фенильных ядер растворяется в гексаметилфосфорамиде и N-метилпирролидоне. Наличие же в полимерной цепи остатков диамина с группировками карбового типа [4] — фталидными или флуореновыми (полимеры 4 и 5) приводит к дальнейшему повышению растворимости полигексазоциклана.

Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов полимеров 3—5 в диметилсульфоксиде составляет ~0,3 д.л./г. При нагревании этих полимеров в твердом состоянии в токе аргона при температурах, превышающих 200°, наблюдается выделение амиака, по-видимому, за счет дальнейшей поликонденсации по концевым группам. Приведенная вязкость при этом повышается, однако, полигексазоцикланы, прогретые до 280°, теряют свою растворимость.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученные нами растворимые полигексазоциклоаны представляют собой аморфные вещества, обладающие высокой термо- и теплостойкостью. По данным термогравиметрического анализа температура начала разложения этих полимеров на воздухе при скорости подъема температуры 5 град/мин превышает 400°.

Зависимость растворимости полигексазоциклоанов на основе тетранитрила пиromеллитовой кислоты от строения исходного диамина

Поли- мер, №	Диамин	Степень завершен- ности реакции, %	Растворители *, в которых полимер:	
			растворяется	не растворяет- ся **
1	Бензидин	95	Не растворим ни в одном из растворителей	
2	4,4'-Диаминодифенилметан	90	»	
3	4,4'-Диамино-3,3'-диметоксидифенилметан	95	ГМФА, N-МП	ДМСО, ДМФА, диоксан
4	4,4'-Диаминодифенилфталид	90	ГМФА, ДМФА, ДМСО, N-МП	Диоксан
5	4,4-Диаминодифенил-9,9-флуорен	95	ГМФА, ДМФА, ДМСО, N-МП, диоксан	—

* ДМФА — диметилформамид, ГМФА — гексаметилфосфорамид, ДМСО — диметилсульфоксид, N-МП — N-метилпирролидон.

** Все исследованные полимеры не растворяются в спирте, бензоле, ацетоне, хлороформе и эфире.

Полимеры не размягчаются вплоть до температуры интенсивного разложения. Следует отметить, что структура исходного диамина не оказывает заметного влияния на термостойкость полигексазоциклоанов.

Растворимость полученных нами полимеров в сочетании с высокой термо- и теплостойкостью открывает возможности для использования их в качестве kleев, связующих для стеклопластиков и т. д.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Packham, F. A. Rackley, Chem. Ind., 1967, 1254.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Л. А. Федоров, Докл. АН СССР, 195, 1113, 1970.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Т. М. Хренкова, Авт. свид. 339563, 1970; Бюлл. изобретений, 1972, № 17.
4. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский К. А. Бычко, Л. И. Комарова, И. В. Журавлева, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1971, № 8, 10.