ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVI 1974 № 6

УДК 541.64 : 542.954

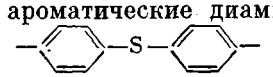
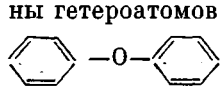
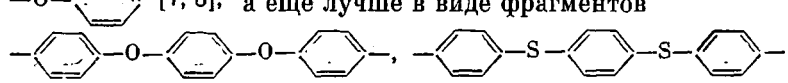
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ (ПОЛИАРИМИДОВ) И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

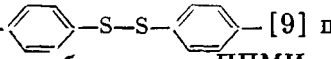
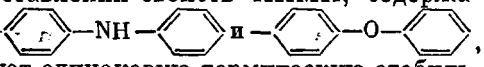
М. М. Котон

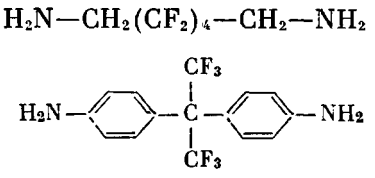
В статье излагается современное состояние исследований в области ароматических полиимидов (полиаримидов), полиэфироимидов, полиэфироамидоимидов, полиамидоимидов, пирронимидов и спирополиимидов и перспективы дальнейшего изучения этого класса высокотермостойких полигетероариленов.

Среди термостойких полигетероциклических полимеров ароматические полиимиды (полиаримиды) занимают особое место благодаря тому, что они обладают необычным комплексом ценных химических, механических и диэлектрических свойств, радиационной и термической стабильностью, что предопределило области их практического использования. Если вначале это были материалы для изоляции проводов и кабелей, то в последующие годы диапазон их применения в различных областях техники значительно расширился. Это — изоляция проводов, заливочные компаунды, клеи, пластмассы, волокна и связующие для создания высокотермостойких армированных материалов [1]. Такое развитие полимерных материалов на основе полиаримидов связано с тем, что в настоящее время известны не только чисто ароматические полиимиды (ПИ), но и содержащие в своем составе алифатические, алициклические, гетероциклические звенья, а также атомы различных элементов (фтора, фосфора, кремния). Разнообразие в химической структуре полиаримидов достигается за счет модификации диаминной и диангидридной компонент. В этом направлении работает большое число исследователей. В Советском Союзе ведутся как поисковые исследования по синтезу новых полиаримидов, так и исследования по изучению их структуры и свойств, а также областей их практического использования (В. В. Коршак, М. М. Котон, А. А. Берлин, С. В. Виноградова, Г. И. Кудрявцев, А. Н. Праведников, Б. А. Жубанов, М. И. Бессонов, В. Д. Воробьев и ряд других ученых).

Полипиромеллитимиды

Первые сведения о полипиромеллитимидах (ППМИ), получаемых на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и различных диаминов, как о новом классе термостойких полимеров появились в литературе в 1962—1963 гг. [2, 3]. Подробно описан двухстадийный способ получения различных ППМИ химиками фирмы «Дюпон» [4]. Коршаком с сотр. [5, 6] был предложен одностадийный синтез ППМИ с фталидными, фталимидиновыми, флуореновыми и антроновыми циклами, растворимых в полярных растворителях. Было установлено, что введение в ароматические диамины гетероатомов кислорода и серы в виде звеньев  и  [7, 8], а еще лучше в виде фрагментов 

и  [9] приводит к улучшению механических свойств волокнообразующих ППМИ. Высокотермостойкие ППМИ (значительные потери в весе выше 500°) были получены на основе 2,7-диаминоксантона [10]. Ряд ППМИ синтезирован на основе 4,4′-диаминодифениламина и его производных [11], из которых получали прочные пленки; начало их деструкции на воздухе наблюдалось в пределе температур 340—430° в зависимости от природы диамина. При сопоставлении свойств ППМИ, содержащих в диаминной компоненте звенья  , было показано, что эти полимеры имеют одинаковую термическую стабильность [12]. Получены фторполипиромеллитимиды на основе алифатических и ароматических диаминов формул



[13, 14]. ППМИ на основе кремнийсодержащих диаминов, содержащих звенья $[-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-]_{1-4}$, при наличии метиленовых групп были плавкими (т. пл. 230—240°) и разлагались при 350°; замена метиленовых групп на бензольные кольца ухудшала растворимость, но повышалась температура размягчения (т. размягч. 340—360°) и разложения (~500°) [15, 16].

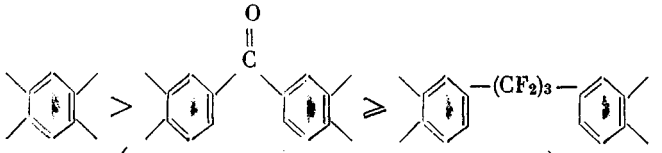
Ароматические полиимиды (полиаримиды)

Наибольшее развитие исследования в области ароматических полиимидов (полиаримидов) получили в связи с синтезом различных тетракарбоновых кислот, что позволило значительно изменять строение и свойства ПИ, получать ряды полимеров и таким образом находить зависимости между химическим строением ПИ и их свойствами. Котон с сотр. [17] на примере ПИ на основе диангидрида 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты показали, что замена бензольного кольца на бифенильное в диангидридной компоненте делает полимерную цепь менее жесткой, чем в случае полипиромеллитимидов. Поэтому использование таких достаточно жестких ароматических диаминов, как *n*-фенилендиамин и бензидин, позволило получать прочные пленки, устойчивые на воздухе до 450—500°. В то же время [18] ПИ на основе диангидрида 2,2′,6,6′-дифенилтетракарбоновой кислоты имели начальную температуру разложения около 400°. Коршак с сотр. [19] получили ПИ на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и 4,4′-дианилино-, 3,3′-диаминодифенила, устойчивые на воздухе до 400—500°.

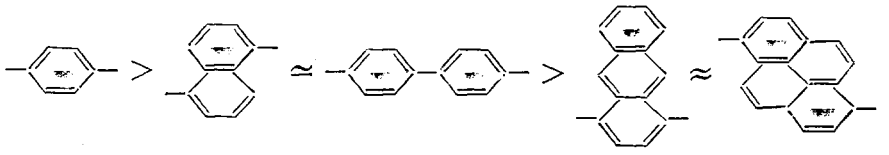
Новые ПИ были синтезированы [20—24] на основе диангидридов кислот: 3,4,3′,4′-бензофенонтетракарбоновой, 3,4,3′,4′-дифенилсульфонтетракарбоновой, 3,4,3′,4′-дифенилоксидтетракарбоновой. Во всех случаях через стадию образования полиамидокислот (ПАК) двухстадийным методом были получены ПИ в виде прозрачных окрашенных прочных пленок с хорошими диэлектрическими свойствами и высокой термостойкостью. Харт и Райт [25] провели систематическое исследование большого числа ПИ, полученных на основе четырех диангидридов тетракарбоновых кислот и 21 диамина. Авторы убедительно показали, что исследования термостабильности ПИ в изотермическом и динамическом режимах ТГА приводят к различным результатам. Поэтому целесообразно проводить все сравнительные исследования термостойкости ПИ в изотермическом режиме. Они

изучили синтезированные ПИ на пленках при 400° на воздухе и получили следующие зависимости термостойкости ПИ от химического строения исходных диаминов и диангидридов.

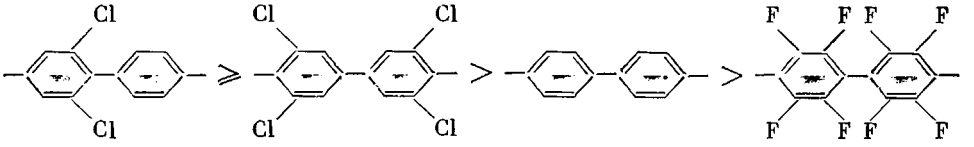
1. Для диангидридов (с *n*-фенилендиамином)

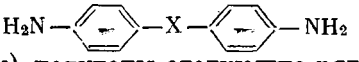


2. Для диаминов (с пиромеллитовым диангидридом)



и

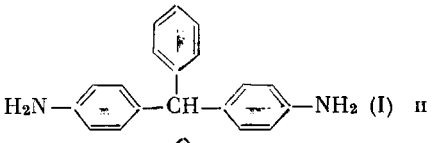


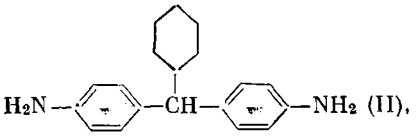
3. Для  (с пиромеллитовым диангидридом) получены следующие ряды со значениями X:

$$-S-\geqslant-SO_2->-CH_2-;\quad -CO->-O->-CH_2-$$

На основании полученных данных авторы делают общий вывод о том, что простота и максимальная симметричность структуры придают ПИ наивысшую термическую стабильность. Мало реакционноспособные диамины дают низкомолекулярные ПИ со сравнительно низкой термостабильностью.

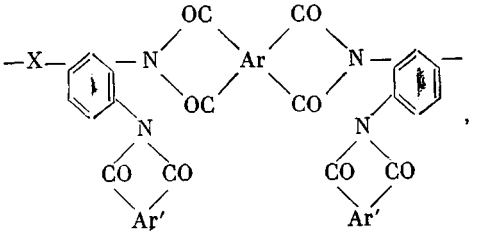
Получены ПИ [26] на основе диаминов

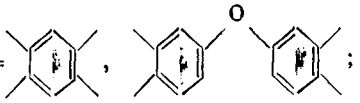
 (I) и

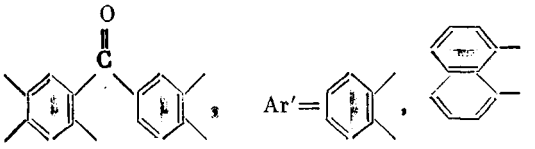
 (II),

содержащих в боковой цепи бензольные и циклогексановые кольца. При этом было показано, что ПИ на основе диамина II был нерастворим и обладал заметно меньшей термической стабильностью (начало разложения на воздухе 360—380°), чем ПИ на основе диамина I, который был растворим и начинал разлагаться при 400—410°.

Синтезированы ПИ, содержащие в основной и боковой цепи имидные циклы



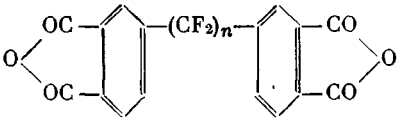
где X=—CH_2—, —O—; —O—C_6H_4—O—; Ar=  ;



Полученные ПИ были растворимы в амидных растворителях и обладали температурами разложения в интервале 400—500° [27].

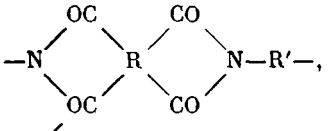
Новые термостойкие ПИ синтезированы [28], исходя из диангидрида 2,3,6,7-антрахинонтетракарбоновой кислоты с 2,6-диаминоантрахиноном, а также с *м*-фенилендиамином. ПИ образуют хрупкие пленки в виде порошков, не имеют потерь в весе до 450° на воздухе и до 550° в атмосфере гелия. При деструкции этих ПИ в продуктах распада обнаружены CO, CO_2 и HCN. Получены также хинон- и гидрохинонсодержащие ПИ [29].

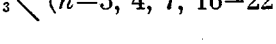
Ряд исследований посвящен синтезу фторсодержащих ПИ. Исходя из диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих различное число перфторалкиленовых звеньев

 ($n = 3,6$),

и 4,4′-диаминодифенилового эфира [30] была получена серия ПИ, температура размягчения которых изменялась в широких пределах. На основе ароматических диаминов, содержащих перфторалкиленовые группы, получены прочные нерастворимые пленки с температурой разложения ~400° [31].

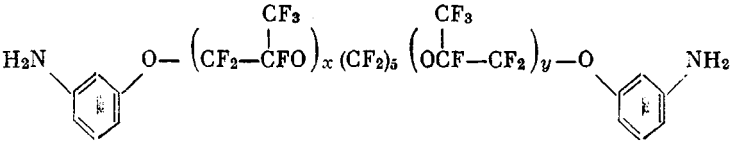
Исходя из 1,3 - *бис* - (3,4 - диметоксикарбонилфенил)гексафторпропана $(CH_3OOC)_2C_6H_3(CF_2)_nC_6H_3(COOCH_3)_2$ (n=4, 6, 7, 8, 16—22), синтезированы [32] соответствующие диангидриды тетракарбоновых кислот, которые конденсировали с 4,4′-диаминодифениловым эфиром. Аналогичным образом были синтезированы фторсодержащие ПИ общей формулы

 ,

где R=  (n=3, 4, 7, 16—22), а R′=—H_4H_6—$(CF_2)_m$—C_6H_4— (m=3, 5).

Эти ПИ образуют пленки и волокна с т. пл. от 175° до неплавких и различной структуры (от аморфной до умеренно кристалличной); большей частью они были нерастворимы. Предполагается, что эти полимеры не сшиты, но имеют сильное межмолекулярное взаимодействие.

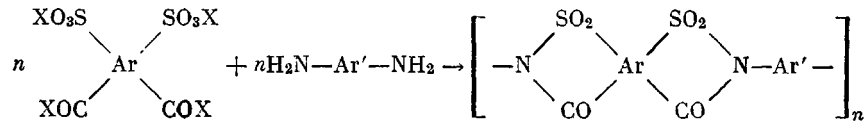
Фторсодержащие полимеры с повышенной эластичностью и термостойкостью получены [33] на основе диаминов общей формулы



и диангидрида 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты. ПИ, у которых $x+y$=3, имеют относительное удлинение при разрыве >200%. Фторсодержащие ПИ вызывают большой интерес при применении в качестве высокотермостойких клеев для склеивания металлов в самолетостроении:

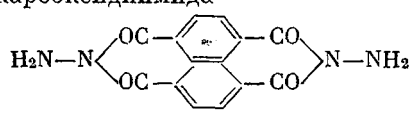
по сравнению с полипиромеллитимидами они обладают повышенной влагостойкостью и образуют более прочный клеевой шов [34].

Новые термостойкие гетероциклические полимеры получены [35] взаимодействием ароматических диаминов с сульфокислотами карбосульфокислот и их производных



Состав полимеров сложнее, чем приведенная форма звена, так как в процессе синтеза наблюдается уменьшение общего содержания серы в полимерах, которые нерастворимы и не разлагаются в азоте до 400°; при 600° они имеют 16% потери в весе и при 1000° — 36%.

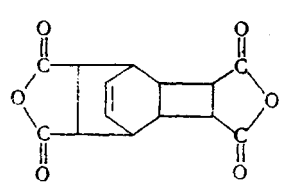
Гидразинсодержащие ПИ синтезированы [36] на основе N,N′-диамино-1,4,5,8-нафталинтетракарбоксидиимида



Образование ПИ идет с трудом, так как полимер быстро окисляется из-за легкости разрыва связи N—N. Конденсацией 4,4′-диаминоазобензола с диангидридами тетракарбоновых кислот получены прочные пленки с хорошими механическими и электрическими свойствами [37].

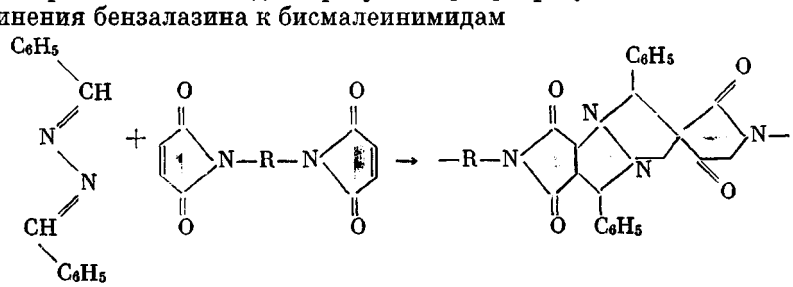
Синтезу алифатических ПИ посвящен ряд работ. Наибольшее число исследований проведено на основе диангидридов этан- и бутантетракарбоновых кислот [38, 39]. Описаны ПИ на основе диангидрида 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты и различных ароматических диаминов [40]; эти полимеры имеют температуру размягчения >260°, образуют пленки с хорошими механическими и электрическими свойствами. На основе ПИ, полученных из диангидридов 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты и диангидрида 1,2,3,4-*цис*,*цис*,*цис*,*цис*-циклопентантетракарбоновой кислоты, получены пластмассы, устойчивые до 300° [42]. На основе алифатических диаминов (1,6-гексаметилендиамина и 1,8-октаметилендиамина) методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе получен ряд ПИ с высокой тепло- и термостойкостью [43].

Получен ПИ на основе диангидрида трицикло-(4,2,2,$0^{2,5}$)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты



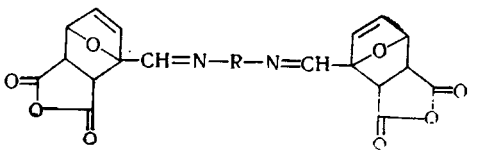
с алифатическими и ароматическими диаминами. Полимеры были растворимы и имели т. размягч. 230—300° и выше, а т. разл. 350° [39].

Интересные полиимиды образуются [44] в результате двойного 1,3-присоединения бензалазина к бисмалеинимидам



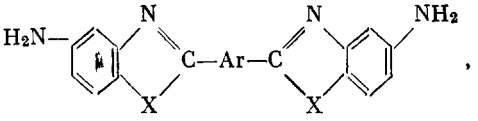
где R=—$(CH_2—)_6$, —C_6H_4—; полимеры были низкомолекулярны, нерастворимы и высокоплавки (выше 350°).

Берлин с сотр. [45] описали синтез ПИ на основе диангидридов, получаемых по реакции диенового синтеза из производных фурана и малеинового ангидрида общей формулы



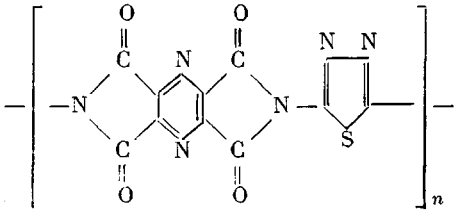
При взаимодействии таких диангидридов с ароматическими диаминами получены полимеры, образующие пленки, устойчивые на воздухе до 350—450°.

Получены ПИ на основе 1,3-диаминоадамантана [46]. Интерес исследователей вызывает синтез и исследование свойств ароматических ПИ, содержащих в своем составе сложные ароматические циклы, гетероциклы, а также возможность получения чисто гетероциклических ПИ. Большое число исследований посвящено синтезу ПИ, содержащих в основной цепи гетероциклические звенья (оксазол, тиазол, бензимидазол, оксадиазол, триазол, хиноксалин и др.). Наиболее простым путем синтеза таких ПИ является введение гетероциклических звеньев в состав ароматических диаминов, например



где X=O, S, NH.

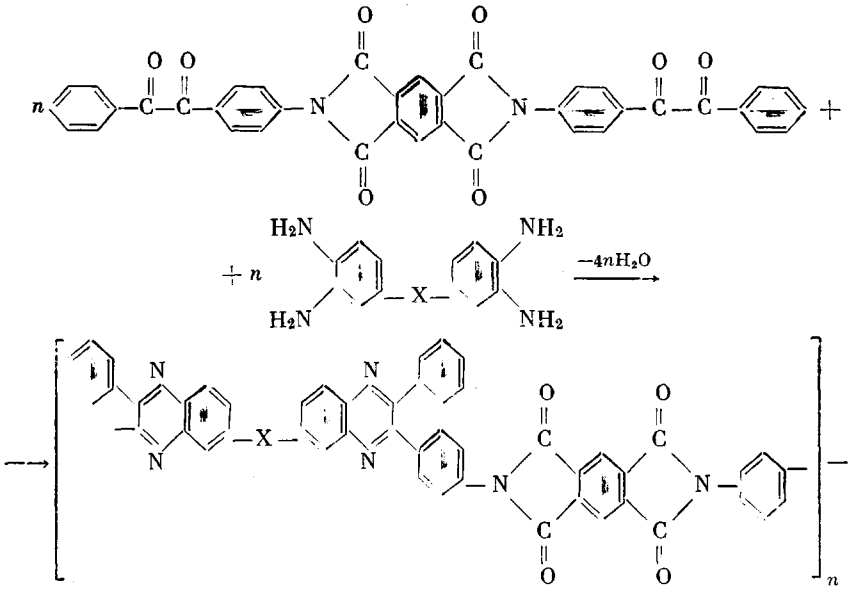
Далее двухстадийным методом с диангидридами тетракарбоновых кислот получают ПИ, обладающие высокими температурами размягчения, очень термостойкие, кристаллизующиеся, способные к образованию прочных пленок и волокон [47—55]. Отмечается, что такие ПИ выдерживают длительное нагревание (332 часа) при 325° без заметного понижения гибкости пленок, а потери в весе при этом не превышают 4—18%. ПИ, содержащие в своем составе бензоксазольные циклы (в виде волокон), стойки к окислению при высокой температуре, сохраняют 80% от исходной прочности после 7 недель нагревания при 300° и 36% — после нагревания при 500° [56]. Сравнение ПИ, содержащих различные гетероциклы в своем составе, показывает, что бензоксазольный цикл обладает бóльшей термостойкостью, чем имидный [57]. Хирш [58] описал получение полностью гетероциклического полимера на основе диангидрида пиразинтетракарбоновой кислоты и диаминотиадиазола



с высокой термической стабильностью, превышающей термостойкость полипиромеллитимида. Однако при более подробном изучении ПИ на основе диангидрида пиразинтетракарбоновой кислоты и ряда ароматических и гетероциклических диаминов было показано [59], что гетероциклические ПИ имеют меньшую термическую стабильность, чем ароматические. Это зависит от низкой реакционной способности гетероциклических диаминов,

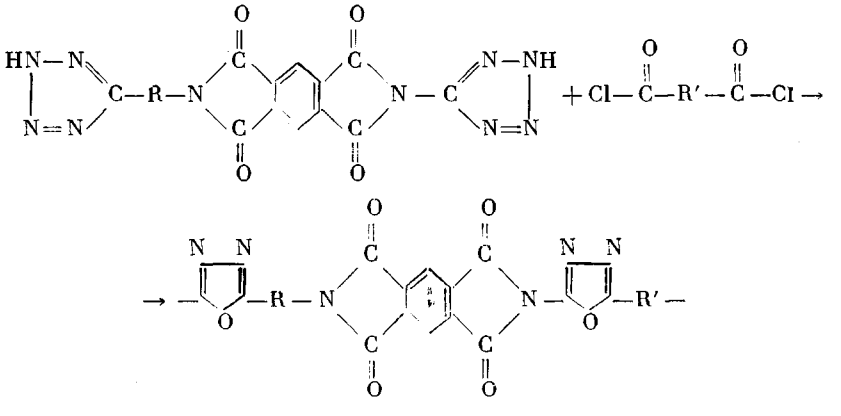
а также от того, что сама пиразинтетракарбоновая кислота легко декарбоксилируется.

ПИ, полученные на основе диангидрида 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой кислоты [60], также были менее термостойкими, чем ППМИ. В то же время ПИ, содержащие нафталиновые звенья, обладали термической стабильностью выше 400° [61, 62]. Фенилированные полихиноксалинимиды, получаемые одностадийной конденсацией в растворе ароматических тетраминов с N,N′-*бис*-(4-бензилил)пиромеллитимидом

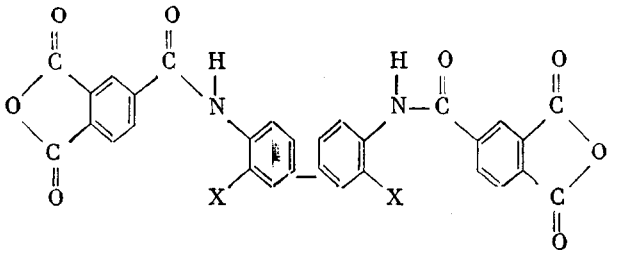


представляют собой прочные пленки с т. разл. 495—550° [63]. Ароматические бензофенонимидхиноксалины также образуют из растворов прочные пленки с температурами разложения между 490 и 530° [64].

Поли-1,3,4-оксадиазолимиды были получены на основе ди-тетразолов по уравнению

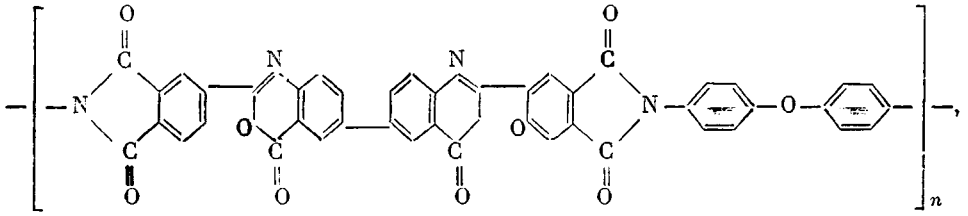


(R = —, $-C_6H_4-$; R′ = $(CH_2)_4$, $-C_6H_4-$). Полимеры растворимы в полярных растворителях в присутствии LiCl, термически стабильны: при 300° они теряют в весе 3—4%, а при 400° — 6—17% [65]. Различные полиароматические гетероциклы, содержащие в своем составе имидные циклы, синтезированы [66] конденсацией *орто*-дизамещенных ароматических диаминов с хлорформилфталевым ангидридом с образованием соответствующих диангидридов



Эти диангидриды с ароматическими диаминами (например с 4,4′-диаминодифениловым эфиром) двухстадийным методом образуют ПИ различного строения. Описаны полибензоксазолимид, бензтиазолимид, бензимидазолимид, образующие пленки и волокна, с высокой механической прочностью и термостойкостью.

Особый интерес представляет полибензоксазинонимид

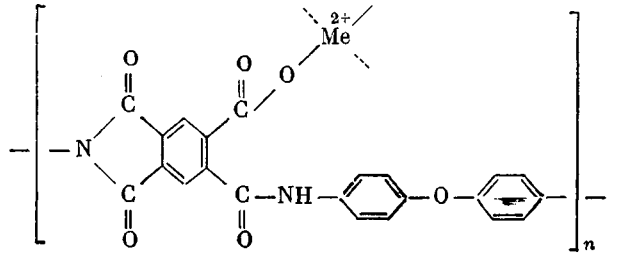


образующий прочные пленки, по термостойкости превосходящие другие ПИ.

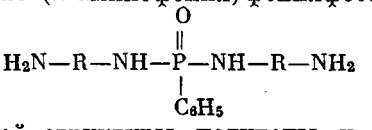
Термореактивные ПИ синтезированы [67], исходя из линейных полимеров на основе *м*-фенилендиамина и диангидрида 3, 4, 3′, 4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты, частично модифицированных путем замены части *м*-фенилендиамина на 2,4-диаминоацетанилид, (2,4-диаминофенокси)ацетанилид и 3,5-диаминобензойную кислоту. При термической обработке в изделиях за счет реакции свободных карбоксильных и ацетамидных групп происходило сшивание полимерных цепей. Полученные таким путем стеклопластики можно применять при температурах 315°, по прочности они вдвое превосходят линейные ПИ.

Структурированные ПИ были получены также реакцией имидизации и сшивания [68] при взаимодействии полиамидокислот на основе кислых эфиров бензофенонтетракарбоновой кислоты с ароматическими диаминами (80—150°). В этом процессе существенное значение имеет природа диамина. Наилучшие результаты получены в случае 4,4′-диаминосульфида, когда структурированные ПИ теряли в весе при 400° только 5%. Структурированные ПИ были получены [69] и при поликонденсации диангидрида 3, 4, 3′, 4′-бензофенонтетракарбоновой кислоты с 2,7-диаминофлуореном. Сшивание осуществляли за счет взаимодействия групп $\rangle CH_2$ и $\rangle CO$ с образованием связи $\rangle C{=}C\langle$.

Описано получение хелатов ПИ [70—72] с целью повышения термических свойств ПИ путем введения в состав различных полиимидов ионов металлов: марганца, железа, кобальта, никеля, меди, серебра, цинка. Структура хелатов, полученных на основе пиромеллитимида, может быть представлена следующим образом:

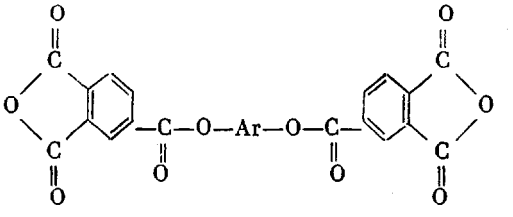


На основе такого рода хелатов получены гибкие пленки, но менее прочные, чем для обычных ПИ; выше 440° наблюдается термический распад хелатов.

Синтезированы фосфорсодержащие ПИ на основе как фосфорсодержащих ангидридов тетракарбоновых кислот [73—76], так и фосфорсодержащих диаминов [77—79]. ПИ на основе диангидрида окиси ди-(3,4-дикарбоксифенилен)фенилфосфина и ароматических диаминов растворимы в органических растворителях, образуют прочные пленки, термически стабильные до 360—400° [75]. Также устойчивы до 400° полиимиды, полученные на основе *бис*-(*n*-аминофенил)фенилфосфиноксида [77]. Описаны ПИ на основе  [78]. Фосфорсодержащие ПИ трехмерной структуры получены на основе триаминометиленфосфиноксида и диангидридов пиромеллитовой и тримеллитовой кислот с последующим отверждением. Такого рода полимеры обладают повышенной работоспособностью [79].

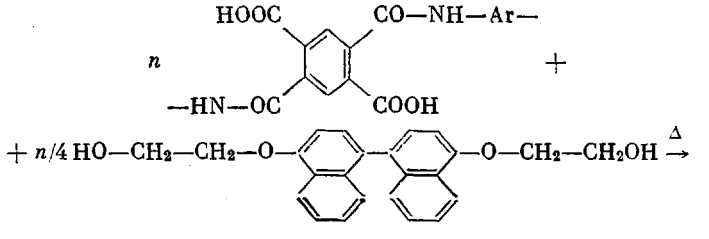
Полиэфироимиды

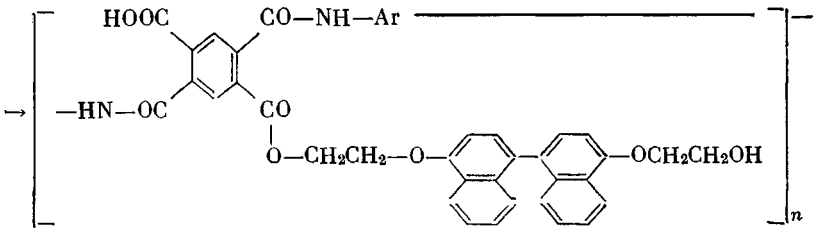
Полиэфироимиды (ПЭИ) представляют собой полимеры, в основной цепи которых содержатся сложноэфирные группы и имидные циклы. Поэтому ПЭИ обладают как свойствами полиэфиров, так и свойствами полиимидов. Как правило, сложноэфирные группы в ПЭИ находятся в ангидридной компоненте, но могут быть и в диаминной. Обычно ПЭИ получают на основе диангидридов, синтезируемых взаимодействием диацетоксисоединений с тримеллитовым ангидридом или взаимодействием хлорформилфталевого ангидрида с ароматическими диоксисоединениями. Такого рода арилен-*бис*-(тримеллитат)диангидриды общей формулы



при поликонденсации с ароматическими диаминами двухстадийным методом образуют ПЭИ, из которых получают пленки и волокна с хорошими механическими свойствами и высокой термостойкостью [80]. ПЭИ благодаря большой полярности обладают хорошей адгезией к медным проводам и не требуют присутствия пластификаторов; поэтому их рекомендуют для электрической изоляции проводов [81].

ПЭИ сшитой структуры, содержащие в своем составе нафталиновые кольца, были получены [82] взаимодействием полиамидокислот (ПАК) на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов с диоксисоединениями с последующей циклизацией и сшиванием при 300°

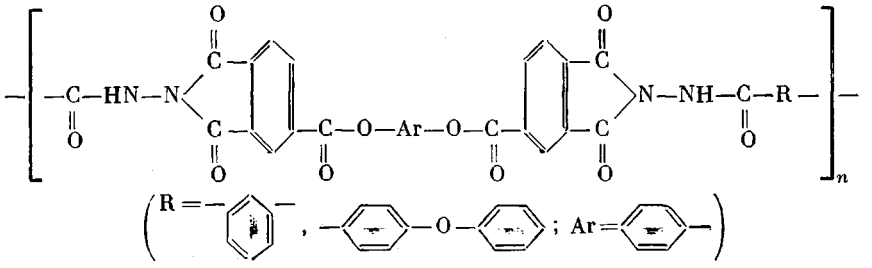




Они образуют прочные пленки с хорошими диэлектрическими свойствами, термически устойчивые до 420—500° (в зависимости от природы Ar в диамине).

Полиэфироамидоимиды

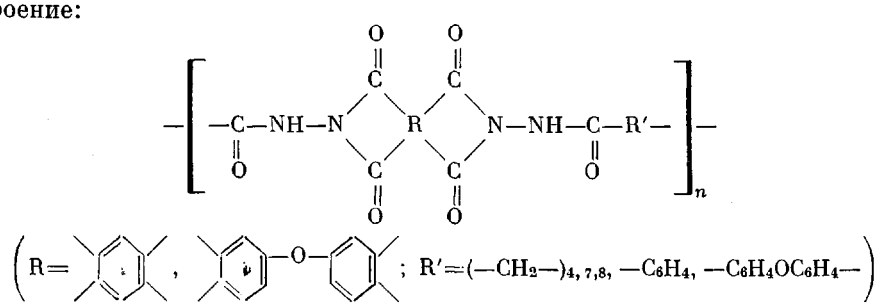
Полиэфироамидоимиды содержат в основной цепи сложноэфирные и амидные группы и имидный цикл. Они были получены конденсацией дигидразидов ароматических дикарбоновых кислот с ангидридами ариленбис-(тримеллитата) и имели следующее строение полимерного звена [83, 84]:



Полиэфироамидоимиды образуют высокомолекулярные прочные пленки и волокна, устойчивые при нагревании на воздухе до 330—350°.

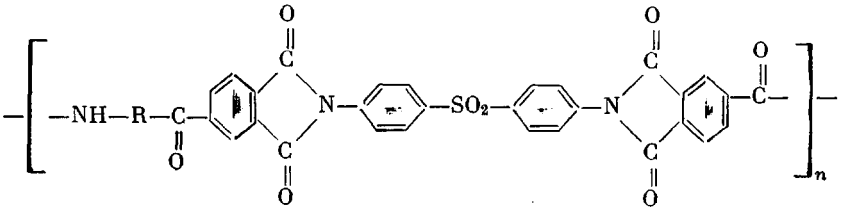
Полиамидоимиды

Полиамидоимиды (ПАИ) содержат в своем составе амидные связи и имидный цикл, сочетая, таким образом, свойства полиамидов и полиимидов. В 1965 году в США фирма «Amoco» под названием «AI Polymer» предложила ПАИ, обладающий хорошими механическими и диэлектрическими свойствами для электрической изоляции проводов на температуру 220° [85]. Одним из способов получения ПАИ является взаимодействие ангидридов тетракарбоновых кислот с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот двухстадийным методом. Эти ПАИ имели следующее строение:

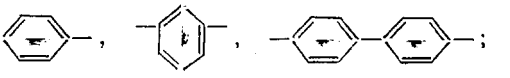


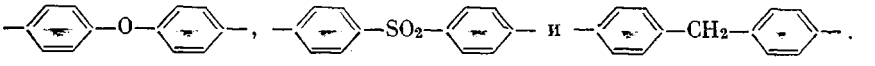
Они растворимы в органических растворителях, образуют пленки и волокна. Алифатические ПАИ быстро разлагаются при 360°, ароматические — термостойки и разлагаются выше 380° [86—89]. Более распространенным методом получения ПАИ является конденсация ангидридов трикарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Так были получены

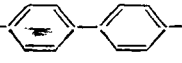
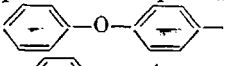
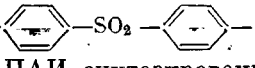
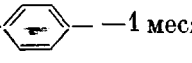
ПАИ на основе хлорангидрида 3, 4, 4′-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты [90], 4-хлорсульфонилфталевого ангидрида [91], 1, 4, 5-нафталинтрикарбоновой кислоты [92, 93], *транс*-1, 2, 3-циклопропантрикарбоновой кислоты [94], тримеллитовой [95] и гемимеллитовой [96] кислот при их взаимодействии с ароматическими диаминами. Синтезирован ряд ПАИ общей формулы



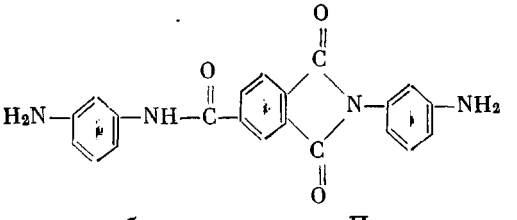
и изучена их термическая стабильность в зависимости от природы R.

В качестве R были взяты  ;

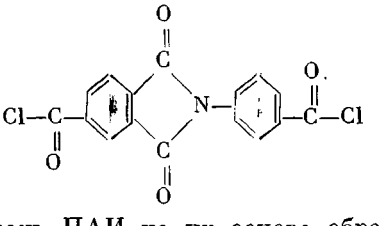


Пленки этих ПАИ на воздухе при 300° сохраняли гибкость при R=  — 3 дня, при R=  —3 недели и при R=  и  —1 месяц [97].

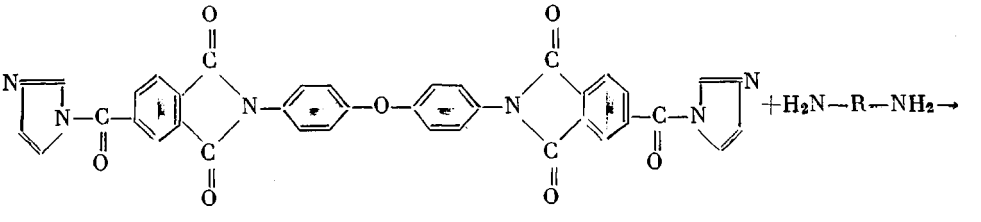
Термостойкие ПАИ синтезированы поликонденсацией сложного диамина

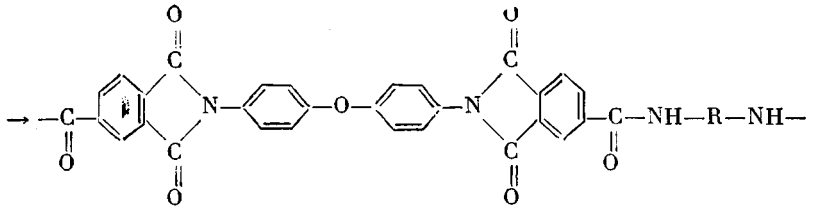


с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Пленки на их основе имели т. разлож. 400—500° [98]. Другой способ получения термостойких ПАИ — конденсация дихлорангидридов дикарбоновых кислот, содержащих в своем составе имидный цикл, например, строения



с различными диаминами. ПАИ на их основе образуют гибкие прочные пленки с началом разложения 360—400° [99]. Растворимые ПАИ получены реакцией ароматических диаминов с диимидазолидами дикарбоновых кислот, содержащими в своем составе имидные циклы





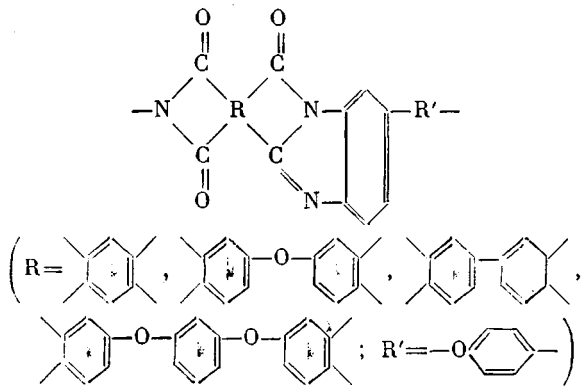
Эти полимеры образуют прочные пленки, деструкция которых наступает при 450° [100].

ПАИ рекомендованы как термостойкие изоляционные лаки и связующие для стеклопластиков. Несмотря на то, что они менее термостойки, чем ароматические полиамиды и полиимиды, их легче синтезировать и перерабатывать в изделия, способные длительное время работать при 220—240° [101, 102]. В Японии в 1965 г. фирмой «Hitachi» на основе ПАИ был создан изоляционный лак, а в 1969 г.— пленка под названием Paifron с высокими механическими, химическими и электрическими свойствами на температуру до 240° [103]. Во Франции фирмой «Rhonc — Poulenc Textile» на основе ПАИ создано негорючее термостойкое волокно Kermel, исходя из тримеллитового ангидрида и диизоцианатов. Волокно Kermel сохраняет высокие механические свойства и стабильность при 260°; оно разлагается при температуре выше 380° [104, 105].

Лестничные и полулестничные производные полиимидов

Кроме линейных ароматических полиимидов известны полимеры, имеющие полную или неполную лестничную структуру, получаемые на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических три- и тетрааминов. Ввиду того, что полимеры на основе ароматических тетрааминов и диангидридов тетракарбоновых кислот (пирроны) хорошо известны, целесообразно рассмотреть менее известные полимеры, получаемые на основе ароматических триаминов, и «спирополимеры».

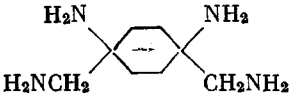
Пирронимиды представляют собой полимеры, имеющие неполную лестничную структуру; их получают поликонденсацией 1, 2, 4-триаминобензола и диангидридов тетракарбоновых кислот. Пирронимиды, синтезированные двухстадийным методом, имели следующую общую формулу:



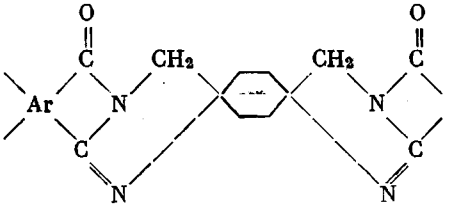
Они образуют окрашенные прочные пленки с высокой термостойкостью (при 400° потери в весе составляют 1—2%). Таким образом, пирронимиды по термической устойчивости близки к наиболее термостабильным полимерам класса пирронов и полиимидов [106, 107].

Спирополиимиды. Первая попытка получения спирополиимида на основе *бис*-2,2-аминометил-1,3-диаминопропана и диангидрида пиромеллитовой кислоты была неудачной. Успешнее прошел синтез спироими-

дов, исходя из спиротетрааминов и диангидридов тетракарбоновых кислот. При использовании диангидрида пиромеллитовой кислоты и 1,4-диамино-1,4-диаминометилциклогексана

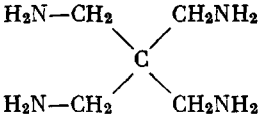


были получены темноокрашенные низкомолекулярные полимеры. С диангидридом 1, 4, 5, 8-нафталинтетракарбоновой кислоты были получены термостойкие полимеры зеленого цвета, растворимые в HCOOH и H_2SO_4; потеря в весе у этих полимеров наблюдалась при температурах выше 400° [108]

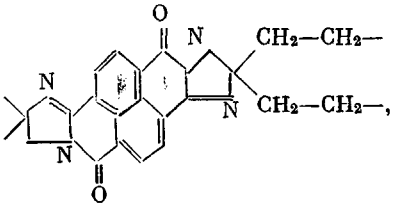


(Ar — остаток нафталинтетракарбоновой кислоты).

Спирополимеры были получены также на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и диамина

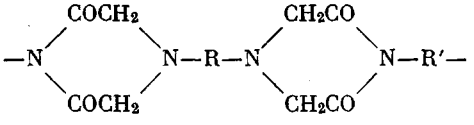


В случае диангидрида 1, 4, 5, 8-нафталинтетракарбоновой кислоты синтезирован полностью циклизованный полимер



устойчивый в вакууме до 500° и на воздухе до 400° [109].

Новый класс спирополиимидов получен на основе диангидридов N, N, N′, N′-алкилендиаминтетрауксусных кислот и ароматических диаминов по двухстадийной схеме [110, 111]. Полимеры имели строение



Они растворимы в полярных растворителях, образуют коричневого цвета пленки и термически устойчивы; начало потерь в весе у них наблюдается в интервале 270—400° в зависимости от природы R и R′.

Как видно из приведенных данных, в настоящее время в результате широкого варьирования химического строения ароматических ПИ и их производных получено большое число новых высокотермостойких полимеров, обладающих комплексом ценных свойств. Вместе с тем в области ПИ имеется ряд нерешенных задач, связанных, в первую очередь, с повышением их термической устойчивости в условиях длительной эксплуа-

тации в различных температурных режимах. Как и в области других полигетероариленов, важное значение имеют исследования по изысканию путей, приводящих к завершенности реакций циклообразования в макромолекулах полиаримидов, особенно на последних стадиях реакций (создание бездефектных структур циклоцепных макромолекул).

Разработка одно- и двухстадийных способов синтеза ПИ позволила значительно увеличить число известных новых полимеров, содержащих в своих макромолекулах различные функциональные группы и циклические группировки. Однако, несмотря на кажущуюся простоту протекания первой стадии образования ПИ из диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот, в последние годы было показано, что образование ПАК является сложным процессом. Обнаружено образование комплексов с переносом заряда, установлено влияние природы растворителей и основности диаминов на протекание реакции образования ПАК. Поэтому необходимо развивать дальнейшие исследования по изучению кинетики и механизма образования ПАК, по определению молекулярного веса и молекулярно-весовых характеристик ПАК, изучать условия, определяющие стабильность ПАК и нахождение оптимальных условий превращения полиамидокислот в полиаримиды (термические и химические методы). Повышение термической стабильности полиаримидов тесно связано с процессами их деструкции, которые изучают масс-спектрометрическим анализом продуктов распада ПИ и специально синтезированных модельных соединений. В результате этих исследований будут получены достоверные данные о термическом поведении ПИ в зависимости от их химического строения. Сюда тесно примыкают работы по стабилизации ПИ и повышению их огнестойкости.

За последние годы развиваются исследования структуры и физических свойств ПИ; широко изучаются релаксационные, оптические, электрические и механические свойства полиаримидов.

Много нового получено при изучении кристаллизации и деформирования ПИ. Дальнейшее развитие этих исследований будет способствовать углубленному пониманию особенностей строения ПИ и нахождению путей модификации их свойств.

Все изложенное выше показывает, что в настоящее время интенсивно ведутся комплексные исследования в области ароматических полиимидов (полиаримидов) и их производных, позволяющие получать новые экспериментальные данные и на их основе создавать теоретические представления об особенностях строения, структуры и свойств этого интересного класса высокотермостойких полигетероариленов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков,* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. *J. Jones, F. Ochynski, F. Rackley,* Chem. Ind., 1962, 1686.
3. *G. Bower, L. Frost,* J. Polymer Sci., *A1*, 3135, 1963.
4. *C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. G. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier,* J. Polymer Sci., *A3*, 1373, 1965.
5. *С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский,* Высокомолек. соед., *8*, 809, 1966.
6. *С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *А11*, 2725, 1969.
7. *А. В. Токарев, Т. А. Любова, Г. И. Кудрявцев,* Высокомолек. соед., *Б9*, 634, 1967.
8. *С. А. Закощиков, К. П. Померанцева, Л. Н. Емельянова,* Высокомолек. соед., *Б9*, 757, 1967.
9. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, А. М. Дубнова,* Высокомолек. соед., *Б10*, 354, 1968.
10. *К. К. Мозгова, В. В. Коршак, С. Г. Левицкая,* Пласт. массы, 1968, № 10, 14.
11. *П. Д. Малегина, Г. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Вощев, А. Н. Праведников,* Высокомолек. соед., *Б14*, 143, 1972.

12. *J. Imai, C. Hara,* Chem. High Polymers Japan, *27*, 661, 1970.
13. *Н. Я. Цукерман, А. Л. Клебанский, И. А. Боровикова, Г. А. Селиванская, Г. А. Алексейчук,* Высокомолек. соед., *Б14*, 541, 1972.
14. *Б. Р. Лившиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, Г. Л. Берестнева, Т. Х. Дымшиц,* Высокомолек. соед., *А15*, 961, 1973.
15. *H. Kuckertz,* Makromolek. Chem., *98*, 101, 1966.
16. *S. Nishizaki, A. Fukami,* J. Chem. Soc. Japan, *68*, 3, 1965.
17. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина,* Докл. АН СССР, *165*, 1065, 1965.
18. *O. Goins, R. Van-Deusen,* J. Polymer Sci., *B6*, 821, 1968.
19. *В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Д. С. Тугуши,* Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1654.
20. *С. А. Закощиков, Г. А. Руженцова,* Высокомолек. соед., *8*, 1231, 1966.
21. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. И. Иванова,* Высокомолек. соед., *Б9*, 22, 1967.
22. *С. А. Закощиков, К. Н. Власова, Г. М. Золотарева,* Высокомолек. соед., *Б9*, 234, 1967.
23. *Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, В. Г. Шелгаева,* Высокомолек. соед., *А9*, 612, 1967; *А12*, 323, 1970.
24. *Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Х. Суфи,* Высокомолек. соед., *Б10*, 742, 1968.
25. *R. D. Dine-Hart, W. W. Wright,* Makromolek. Chem., *153*, 237, 1972.
26. *С. Н. Харьков, З. И. Лаврова, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов,* Высокомолек. соед., *Б12*, 349, 1970.
27. *В. В. Коршак, А. Л. Русанов,* Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2418.
28. *Ch. E. Browning,* Chem. and Engng News, *48*, 53, 1970.
29. *Э. Н. Телешов, И. В. Васильева, А. Н. Праведников,* Высокомолек. соед., *А14*, 150, 1972.
30. *J. M. Burton, J. P. Critschley,* Polymer, *11*, 212, 1970.
31. *А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова, А. П. Симонов,* Высокомолек. соед., *А12*, 2520, 1970.
32. *J. P. Critchley, P. A. Grattan, M. A. White, J. S. Pipetti,* J. Polymer Sci., *10*, *A-1*, 1789. 1809, 1972.
33. *J. A. Webster, J. M. Burton, T. J. Morrow,* Polymer Preprints, *13*, 612, 1972.
34. Chem. and Engng News, *51*, 16, 1973.
35. *G. F. D'Alelip, W. A. Fessler, G. Giza, D. M. Feigle, A. Chang, M. Saha,* J. Macromolec. Sci., *A5*, 1097, 1971.
36. *R. A. Dine-Hart,* J. Polymer Sci., *6*, *A-1*, 2755, 1968.
37. *F. Agolini, F. P. Gay,* Macromolecules, *3*, 349, 1970.
38. *T. Asahara, M. Fuki,* J. Chem. Japan, Industr. Chem. Soc., *70*, 2388, 1967.
39. *F. Nakanishi, M. Hasegawa,* Polymer, *14*, 440, 1973.
40. *В. В. Кудрявцев, А. П. Рудаков, М. М. Котон,* Высокомолек. соед., *А9*, 1985, 1967.
41. *D. F. Loncrini, J. M. Witzel,* J. Polymer Sci., *7*, *A-1*, 2185, 1969.
42. *В. В. Кудрявцева, А. П. Рудаков, М. М. Котон, Б. Л. Молдавский, О. Е. Баталин, Э. И. Рубинштейн,* Ж. прикл. химии, *41*, 1825, 1968.
43. *С. В. Виноградова, И. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский, Г. В. Жданова, В. В. Коршак,* Высокомолек. соед., *А13*, 1146, 1971.
44. *J. Stille, R. Morgan,* J. Polymer Sci., *A3*, 2397, 1965.
45. *А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский,* Высокомолек. соед., *Б10*, 315, 1968.
46. *С. С. Радченко, А. П. Хардин, И. А. Новиков, Т. С. Кондрашов,* Сб. Функциональные органические соединения и полимеры, Волгоград, 1972, стр. 42.
47. *J. Preston, W. Black,* J. Polymer Sci., *5*, *A-1*, 2429, 1967.
48. *J. Preston, W. Dewinter, W. Black,* J. Polymer Sci., *7*, *A-1*, 283, 1969.
49. *L. W. Frost, G. W. Bower, J. H. Freeman, H. A. Burton, E. J. Traynor, C. R. Ruffing,* J. Polymer Sci., *6*, *A-1*, 215, 1968.
50. *I. Imai, H. Uchiyama,* Chem. High Polymers Japan, *27*, 669, 1970.
51. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, Л. А. Березко,* Высокомолек. соед., *Б13*, 824, 1971.
52. *В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, З. Т. Хайдар, М. А. Сильченко, В. И. Скворцова, М. С. Акутин,* Пласт. массы, 1970, № 12, 33.
53. *А. В. Токарев, Л. В. Чикурина, Г. И. Кудрявцев, А. И. Смирнова, Г. Д. Литовченко,* Химич. волокна, 1970, № 5, 20.
54. *Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон,* Высокомолек. соед., *А14*, 2034, 1972.
55. *Н. А. Адрова, В. Н. Багал, А. М. Дубнова, И. Я. Квитко, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Ф. С. Флоринский,* Высокомолек. соед., *Б15*, 509, 1973.
56. Plastics, *33*, 1180, 1968.
57. *В. В. Коршак, А. В. Виноградова, В. В. Родэ, Г. М. Цейтлин, З. Т. Хайдар,* Высокомолек. соед., *А14*, 1528, 1972.
58. *St. S. Hirsch,* J. Polymer Sci., *7*, *A-1*, 15, 1969.
59. *G. Y. Vaughan, J. S. Rose, G. P. Brown,* J. Polymer Sci., *9*, *A-1*, 1117, 1971.
60. *Sh. Hashimoto, J. Nagasuna,* Chem. High Polymers Japan, *24*, 633, 1971.
61. *З. Ю. Плонка, В. М. Альбрехт,* Высокомолек. соед., *7*, 2177, 1965.
62. *S. Nishizaki,* J. Chem. Soc. Japan, *68*, 2756, 1965.

63. *J. M. Augl,* J. Polymer Sci., *8*, *A-1*, 3145, 1970.
64. *J. M. Augl, J. V. Duffy,* J. Polymer Sci., *9*, *A-1*, 1343, 1971.
65. *M. Bruma, L. Stoicescu-Czivetz, J. Zugravescu,* Rev. Roum., Chim., *16*, 935, 1971.
66. *N. Dokoshi, Sh. Tohyama, S. Fujita, M. Kurihara, N. Goda,* J. Polymer Sci., *8*, *A-1*, 2197, 1970.
67. *G. Bower, J. Freeman, E. Trayner, L. Frost, H. Burgman, C. Ruffing,* J. Polymer Sci., *6*, *A-1*, 877, 1968.
68. *Л. И. Чудина, Л. Н. Суворова, С. И. Литовченко, В. Д. Воробьев,* Пласт. массы, 1972, № 12, 11.
69. *О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, В. В. Коршак, М. А. Ильенко,* Высокомолек. соед., *А15*, 1502, 1973.
70. *Y. Nakado, S. Kono, Sh. Watanuki,* J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., *72*, 2040, 1969.
71. *Л. Г. Гиндин, И. Я. Равич, Т. Н. Торопцева, Н. С. Лидоренко,* Докл. АН СССР, *190*, 1374, 1970.
72. *М. М. Котон, Л. П. Гаврюченкова, Л. А. Лайус, А. И. Артюхов,* Докл. АН СССР, *200*, 118, 1971.
73. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова,* Докл. АН СССР, *177*, 579, 1967.
74. *Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили,* Высокомолек. соед., *Б10*, 781, 1968.
75. *Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили, С. Ф. Белевский,* Высокомолек. соед., *А12*, 317, 1970.
76. *О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, В. В. Коршак, Б. А. Киселев, И. Ф. Давыдова, Г. А. Попова, З. С. Федотова,* Высокомолек. соед., *Б15*, 760, 1973.
77. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова,* Высокомолек. соед., *Б13*, 235, 1971.
78. *M. Yokoyama, S. Konya,* J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., *71*, 599, 1968.
79. *Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. А. Михайлин,* Высокомолек. соед., *Б10*, 841, 1968.
80. *М. М. Котон,* Высокомолек. соед., *А15*, 310, 1973.
81. *D. Lindenberg,* Farbe und Lack, *76*, 365, 1970.
82. *D. Sek, U. Gaix, Z. Edlinski,* Europ. Polymer J., *9*, 593, 1973.
83. *D. Loucrini, W. Walton, R. Hughes,* J. Polymer Sci., *4*, *A-1*, 440, 1966.
84. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, А. Мирзаев, Н. П. Кузнецов,* Высокомолек. соед., *Б14*, 819, 1972.
85. Mod. Plast., *42*, 220, 1965.
86. *T. Unishi,* J. Polymer Sci., *B3*, 679, 1965.
87. *J. Imai, K. Uno, G. Iwakura,* Makromolek. Chem., *94*, 114, 1966.
88. *В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова,* Химия гетероциклич. соед., 1968, 993.
89. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, А. П. Рудаков,* Высокомолек. соед., *Б11*, 507, 1969.
90. *Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, Е. И. Нестерова,* Высокомолек. соед., *А10*, 1845, 1968.
91. *J. Imai, H. Okuhoyama,* J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Edit., *11*, 611, 1973.
92. *В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, А. А. Изынеев, Д. М. Могилонов, А. Н. Кузьмичев, М. Верок,* Высокомолек. соед., *Б15*, 691, 1973.
93. *I. Iamazaki, T. Suzuki.* J. Chem. Soc. Japan, Chem. Ind. Chem., 1971, 1029.
94. *T. Shono, M. Mitani, R. Oda,* J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., *72*, 1392, 1969.
95. *С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, К. В. Прокофьев, Е. И. Атаназевич.* Высокомолек. соед., *Б11*, 165, 1969.
96. *Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Е. В. Гуцалюк,* Высокомолек. соед., *Б13*, 208, 1971.
97. *W. Wrasidlo, J. M. Augl,* J. Polymer Sci., *7*, *A-1*, 1589, 1969.
98. *W. M. Alvino, L. W. Frost.* J. Polymer Sci., *9*, *A-1*, 2209, 1971.
99. *M. Arul. G. Neomtu, E. Manaluta, J. Zugravescu,* Rev. Roum. Chim., *16*, 941, 1971.
100. *I. Hayano, H. Komoto.* J. Polymer Sci., *10*, *A-1*, 1263, 1972.
101. *M. Russo.* Mater. plast ed elast., *35*, 47, 1969.
102. *Л. И. Чудина, С. И. Литовченко, Т. Н. Спирина, А. Т. Чукуров,* Пласт. массы, 1970, № 8, 12.
103. *A. Maruoka, T. Koyama, M. Nakano,* Japan. Plast. Age, *11*, 47, 1973.
104. *S. Ferney, J. Keating, J. Zielinski,* J. Polymer Sci., *8*, *A-1*, 683, 1970.
105. *J. Chambion,* Chim. Ind. Gen. Chim., *106*, 398, 1973.
106. *W. Dünnavant,* J. Polymer Sci., *B6*, 113, 1968.
107. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Т. А. Маричева, Ю. Н. Сазанов, Ф. С. Флоринский,* Высокомолек. соед., *Б15*, 512, 1973.
108. *J. Heller, J. Hodkin, F. Martinelli,* J. Polymer Sci., *B6*, 153, 1968.
109. *J. H. Hodkin, J. Heller,* J. Macromolec. Sci., *A3*, 1067, 1969.
110. *J. Imai,* Makromolek. Chem., *138*, 293, 1970.
111. *L. F. Lee, E. M. Pearce, St. S. Hirsch,* J. Polymer Sci., *9*, *A-1*, 3169, 1971.