

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЭФИРИМИДОВ

М. М. Котон, Т. М. Киселева, С. Н. Николаева

Среди термостойких поликонденсационных полимеров несомненный интерес представляют ароматические полиэфиримиды (ПЭИ), содержащие в основной полимерной цепи наряду с бензольными кольцами и имидными циклами сложнэфирные группы, которые придают этим полимерам особые физико-механические свойства [1, 2]. Однако ПЭИ при нагревании на воздухе устойчивы лишь до 300–360°.

С целью повышения их термической стабильности нами были получены новые ПЭИ, модифицированные введением в основную цепь дибензимидазольных звеньев различного строения, и исследованы некоторые их свойства.

Синтез полибензимидазолэфиримидов (ПБЭИ) проводили двухстадийным методом, аналогично синтезу ПЭИ [3]. Синтез диангидридов тетра-

Таблица 1

Значения приведенной вязкости ПЭАК в ДМФА при 20°

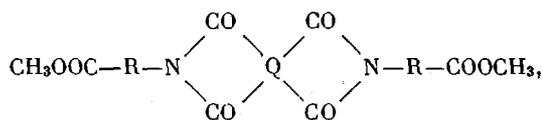
Обозначение полимера	Q	R	R'	X	$\eta_{пр. д.л.г}$
I				O	0,54
II	То же	То же		O	0,56
III	»	»		—	0,5
IV	»	»		—	0,7
V	»	»			0,45
VI	»	»			0,71
VII				O	0,20
VIII	То же	То же		O	0,25
IX		—CH ₂ —CH ₂ —		O	0,20
X	То же	То же		O	0,25
XI	»	»			0,23

Таблица 2

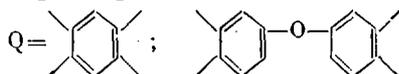
Физико-механические свойства пленок ПБЭИ

ПБЭИ на основе ПЭАК	σ_{20} , кг/см ²	ϵ_{p20} , %	$E \cdot 10^{-3}$, кг/см ²	T. размягч., °C
I	1015	5,0	41,6	295
II	1430	10,8	39,2	264

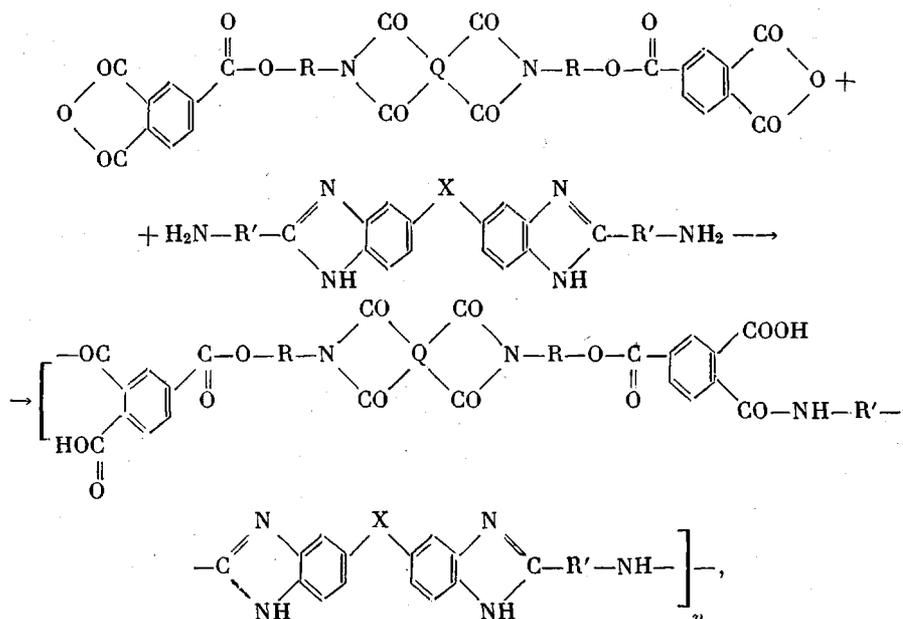
карбоновых кислот осуществляли взаимодействием ангидрида тримеллитовой кислоты с соответствующими диацетатами общей формулы



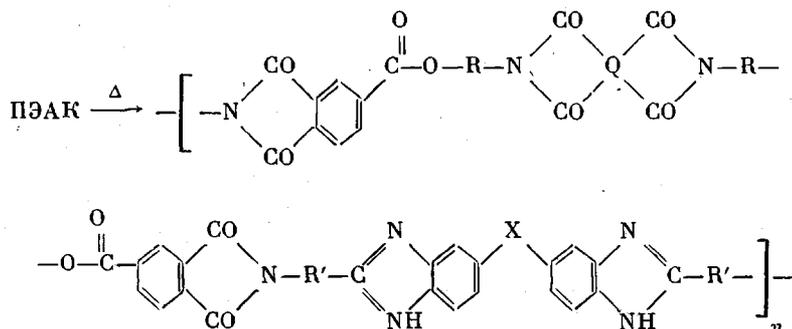
где R = $-\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



На первой стадии взаимодействием диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, содержащими различные дибензимидазольные группы, синтезировали соответствующие полиэфирамидокислоты (ПЭАК) по уравнению



которые в виде пленок получали из растворов ПЭАК в ДМСО. На второй стадии синтеза пленки ПЭАК подвергали термической циклизации при температуре до 250° и получали пленки ПБЭИ



В табл. 1 приведены обозначения и величины приведенной вязкости различных ПЭАК. Наиболее высокие значения приведенной вязкости имеют полимеры I–VI.

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа ПБЭИ

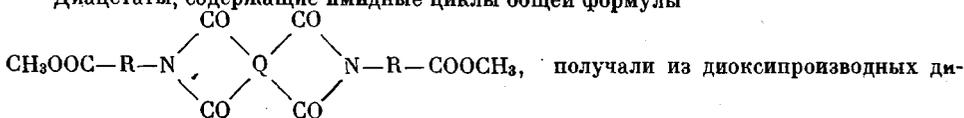
ПБЭИ на основе ПЭАК	Температуры (°C), потери веса, %	
	5	100
I	425	680
II	420	660
III	425	620
IV	420	680
V	460	660
VII	420	670
VIII	430	660

ПЭАК с высокими приведенными вязкостями образуют эластичные пленки. После имидзации ПБЭИ на основе ПЭАК I и II образуют прочные эластичные пленки; все остальные ПБЭИ – хрупкие пленки.

Как видно из табл. 2, наиболее высокие механические свойства и низкую температуру размягчения имеют пленки ПБЭИ на основе II, в структуре которого содержится наибольшее количество шарнирных атомов кислорода.

Исследование термической стабильности ПБЭИ проводили методом термогравиметрии на воздухе (табл. 3). Все полученные ПБЭИ устойчивы при нагревании на воздухе и теряют 5% в весе при 400–460°. Особенно высокой термической стабильностью обладают ПБЭИ на основе ПЭАК V. Полиэфиримиды, не содержащие в своем составе бензимидазольных звеньев, имели 5–10% потерь в весе при 400° [3]. Таким образом, ПБЭИ являются более термостойкими, чем описанные ранее ароматические ПЭИ [3].

Диацетаты, содержащие имидные циклы общей формулы



Свойства диацетатов приведены в табл. 4.

Диангидриды тетракарбоновых кислот общей формулы

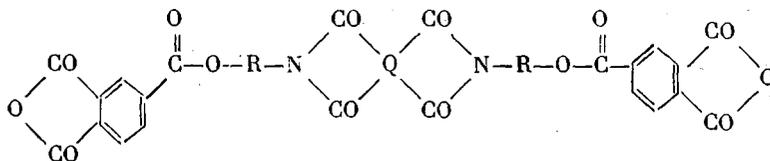


Таблица 4

Выход и состав исходных диацетатов

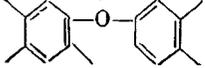
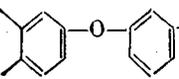
Q	R	Выход, %	Т. пл., °C	Элементный анализ, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
	—CH ₂ —CH ₂ —	94,64	186—188	55,68 55,33	4,44 4,45	7,08 7,18	55,66	4,12	7,21
	—CH ₂ —CH ₂ —	70,00	320—321	64,66 64,67	3,46 3,37	6,04 6,13	64,25	3,30	5,78
	—CH ₂ —CH ₂ —	71,43	156—157	59,72 59,50	4,00 3,88	5,76 5,80	60,00	4,16	5,83
	—CH ₂ —CH ₂ —	70,00	201—202	66,69 66,88	4,12 4,05	5,18 5,06	66,66	3,46	4,86

Таблица 5

Выход и состав исходных диангидридов

Q	R	Выход, %	Т. пл., °C	Элементный анализ, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
	-CH ₂ -CH ₂ -	25,40	196—197	57,90 58,30	2,33 2,31	4,89 4,96	58,80	2,45	4,29
		22,00	275—276	65,14 65,11	2,66 2,49	3,86 3,60	64,17	2,14	3,74
	-CH ₂ -CH ₂ -	24,19	204—206	61,62 61,76	3,05 3,14	3,71 3,65	61,29	2,68	3,77
		28,70	210—211	65,15 65,16	2,65 2,80	3,59 3,29	65,71	2,38	3,33

получали по общему методу [3]. 0,01 моля ангидрида тримеллитовой кислоты, 0,005 моля соответствующего диацетата и 20 мл α -бромнафталина нагревали в токе инертного газа 8 час. при 285—290° с отгонкой выделяющейся уксусной кислоты.

Полученные эфирангидриды перекристаллизовывали из уксусного ангидрида. Свойства диангидридов тетракарбоновых кислот приведены в табл. 5.

Синтез ПБЭИ проводили двухстадийным методом [5] в растворе в ДМСО в токе инертного газа при 15—20°. Имидизацию пленок ПЭАК осуществляли термическим методом нагреванием в вакууме в течение 1 часа при 130 и затем при 150, 200 и 250° последовательно.

Исследование термической стабильности ПБЭИ проводили термогравиметрическим методом со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А15, 310, 1973.
2. Н. А. Адрова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А15, 153, 1973.
3. Н. А. Адрова, М. М. Котон, К. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., А13, 764, 1971.
4. K. Ponsold, D. Klett, Chem. Ber., 99, 1506, 1966.
5. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-МЕТИЛ, N-ЭТИЛГИДРАЗИДОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

И. Н. Осипова, Т. А. Соколова

Полимеры гидразидов α , β -непредельных кислот представляют большой интерес, так как являются высокомолекулярными соединениями с реакционными функциональными группами, что открывает путь к их модификации.

Настоящая статья посвящена исследованию способности к полимеризации новых мономеров: N-метил, N-этилгидразидов акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) (Ia, б), а также их солянокислых солей (IIa, б), подметилатов (IIIa, б) и диметилэтиламиноимидов (IVa, б).

Мономеры Ia, б в присутствии радикальных инициаторов в массе не полимеризуются, по-видимому, из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородными связями. Известно, что ассоциация