

**СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОЭФИРОВ ИЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ
N, N'-ТРИМЕЛЛИТИМИДОКИСЛОТ С РАЗЛИЧНЫМИ
БИСФЕНОЛАМИ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

B. A. Жубанов, Ж. У. Аимбетов

В работе [1] описан синтез полиимидоэфиров из хлорангидридов N, N'-тримеллитимидокислот с дифенилолпропаном в растворе при низких и высоких температурах, а также на границе раздела фаз.

Настоящая работа посвящена синтезу полиимидоэфиров из хлорангидридов димиодикарбоновых кислот с различными бисфенолами методом высокотемпературной поликонденсации в растворе.

Диоксидифенилпропан перекристаллизовывали из 10%-ной уксусной кислоты с активированным углем, т. пл. 157—158°. Гидрохинон, *o*, *o'*-диоксидифенилсульфон очищали возгонкой при пониженном давлении, т. пл. 169—171, 108—110 и 238° соответственно. Дифенилоксид перегоняли при пониженном давлении, т. кип. 127°/10 torr. Триэтиламин сушили 2 суток и перегоняли над натрием, т. кип. 86—87°. Хлористый тионил перегоняли при атмосферном давлении, т. кип. 76°, хлорангидриды димиодикарбоновых кислот синтезировали по методике [1]; свойства их приведены в табл. 1.

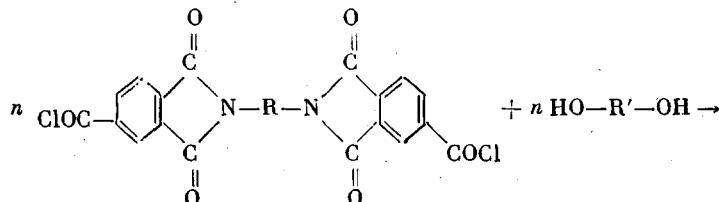
Таблица 1

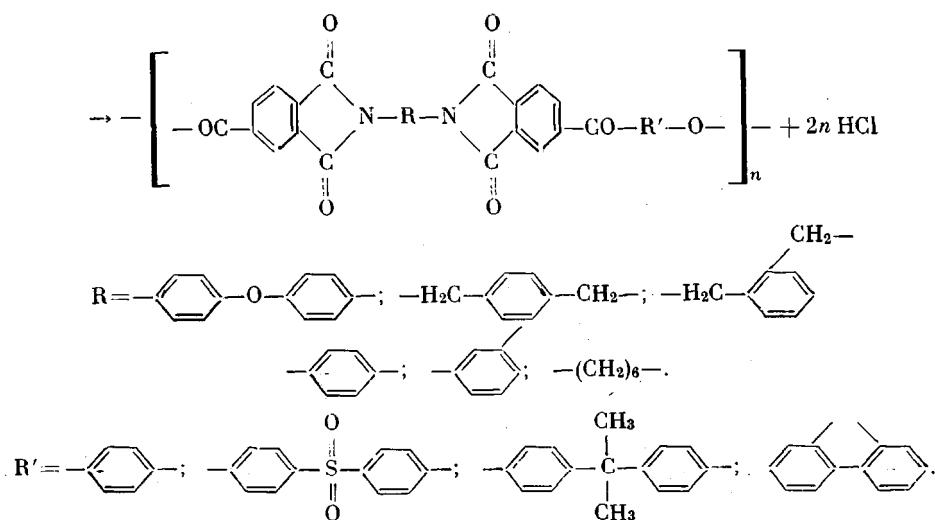
Характеристика хлорангидридов димиодикарбоновых кислот

Обозна- чение хлоран- гидрида	Хлорангидрид на основе	Выход, %	Т. пл., °C	Эквивалент нейтрализации	
				найдено	вычис- лено
I	N,N'-Гексаметилен-бис-(тримеллитимидо) кислоты	82,0	170—171	495,0	501,0
II	N,N'- <i>m</i> -Ксилилен-бис-(тримеллитимидо) кислоты	86,4	202—204	517,0	517,0
III	N,N'- <i>n</i> -Ксилилен-бис-(тримеллитимидо) кислоты	82,6	226—228	516,0	517,0
IV	N,N'-Дифенилоксид-бис-(тримеллитимидо) кислоты	78,0	237—238	585,0	585,0
V	N,N'- <i>m</i> -Фенилен-бис-(тримеллитимидо) кислоты	80,2	260—262	491,0	493,0
VI	N,N'- <i>n</i> -Фенилен-бис-(тримеллитимидо) кислоты	74,8	285—287	492,0	493,0

Синтез полиимидоэфиров проводили методом высокотемпературной поликонденсации в растворе. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали раствор бисфенола в дифенилоксиде, затем добавляли хлорангидрид. В качестве акцептора хлористого водорода и катализатора использовали триэтиламин (ТЭА). Первоначальное мольное соотношение компонентов хлорангидрид : бисфенол : ТЭА — 1 : 1 : 2.

Реакция образования полиимидоэфиров может быть представлена следующей схемой:





Температура реакции оказывает значительное влияние на величину молекулярного веса (рис. 1, а); оптимальной является температура 130–150°. Проведение процесса при повышенных температурах может вызвать ряд побочных процессов, что приводит к уменьшению молекулярного веса полимера (взаимодействие с растворителем, акцептором и др.). Зависимость

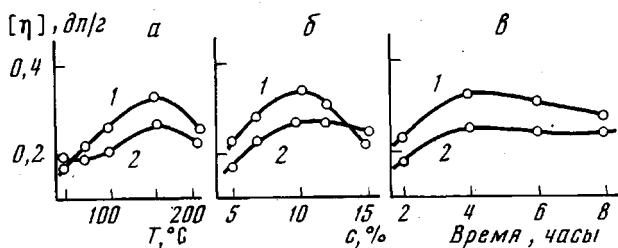


Рис. 1. Зависимость величины $[\eta]$ полииимидаэфиров на основе хлорангидридов N,N -*m*-ксилилен-(1) и N,N' -*m*-фенилен-бис-(тримеллитимидо)кислот (2) с дифенилолпропаном от температуры (а), концентрации исходных реагентов (б) и продолжительности реакции (с)

вязкости от концентрации исходных мономеров также проходит через максимум, причем оптимальной является концентрация 10–12 вес. %.

Полимер с наибольшим значением характеристической вязкости получен за 4 часа, и дальнейшее увеличение продолжительности поликонденсации существенно не сказывается на молекулярном весе образующегося полииимидаэфира (рис. 1, с).

Выход полимеров составляет 76–82%, $[\eta] \approx 0,1–0,52 \text{ дL/g}$. Полимер по мере образования выпадает в осадок, что ограничивает выход и молекулярный вес полимеров. Из табл. 2 видно, что большинство полученных полииимидаэфиров имеют температуру начала разложения выше 300°. В зависимости от природы бисфенола эти полимеры по термостойкости можно расположить в следующий ряд: гидрохинон > диоксидифенилсульфон > дифенилолпропан > *o, o'*-диоксидифенила.

Из рис. 2 видно, что кривые потери веса имеют ступенчатый характер. Первая стадия быстрого разложения приходится на область температур 250–400°, после некоторого замедления процесса следует вторая стадия быстрого разложения, которая приходится на область температур 350–500°.

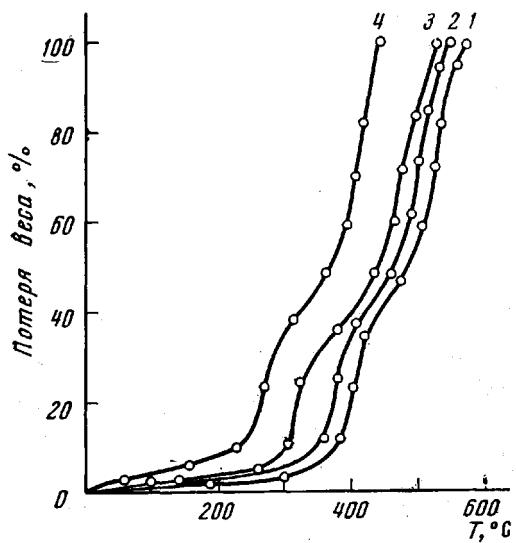


Рис. 2.

Рис. 2. Кривые ТГА полииимидаэфиров, полученных из хлорангидрида IV с гидрохиноном (1); диоксидифенилсульфоном (2); дифенилолпропаном (3); *o, o'*-диоксидифенилом (4)

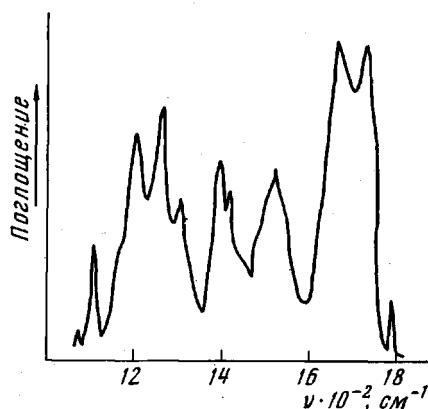


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектр полииимидаэфира на основе хлорангидрида IV и дифенилолпропана

Таблица 2

Характеристика полииимидаэфиров на основе хлорангидридов динимидодикарбоновых кислот и различных бисфенолов

Хлорангидрид	Бисфенол	Выход, %	[η] *, дж/с	Температура начала разложения, °С
I	Гидрохинон	88,0	0,38	300
	Диоксидифенилсульфон	72,0	0,32	270
	Дифенилолпропан	82,1	0,48	260
	<i>o, o'</i> -Диоксидифенил	78,4	0,20	200
II	Гидрохинон	81,2	0,25	305
	Диоксидифенилсульфон	79,6	0,21	290
	Дифенилолпропан	81,0	0,34	270
	<i>o, o'</i> -Диоксидифенил	81,2	0,15	210
III	Гидрохинон	79,6	0,18	330
	Диоксидифенилсульфон	81,0	0,12	310
	Дифенилолпропан	78,8	0,30	300
	<i>o, o'</i> -Диоксидифенил	79,0	0,10	210
IV	Гидрохинон	81,0	0,34	360
	Диоксидифенилсульфон	79,2	0,29	340
	Дифенилолпропан	82,0	0,52	320
	<i>o, o'</i> -Диоксидифенил	82,2	0,20	240
V	Гидрохинон	82,2	0,24	320
	Диоксидифенилсульфон	80,5	0,16	300
	Дифенилолпропан	79,2	0,28	285
	<i>o, o'</i> -Диоксидифенил	84,2	0,17	220
VI	Гидрохинон	76,8	0,22	340
	Диоксидифенилсульфон	77,8	0,24	320
	Дифенилолпропан	80,8	0,23	310
	<i>o, o'</i> -Диоксидифенил	80,0	0,12	240

* Вязкость измеряли в растворе *m*-крезола при $25 \pm 0,1^\circ$ в вискозиметре Уббелоде.

Синтезированные полимеры растворяются в ряде органических растворителей, таких как *m*-крезол, диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид. Наилучшая растворимость наблюдалась в *m*-крезоле.

Строение полиимидоэфиров подтверждается данными спектрального анализа (рис. 3). Наличие в ИК-спектре полос поглощения при 1080, 1270 см^{-1} подтверждает образование сложноэфирной связи, а при 1720 и 1780 см^{-1} — имидной связи [3].

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
11 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Жубанов, Ж. У. Аимбетов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1973, № 2, 60.
2. D. F. Lancrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
3. Е. В. Гуцалюк, Б. А. Жубанов. Изв. АН КазССР, серия химич., 1971, № 5, 71.

УДК 541.64 : 539.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ ОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, А. П. Лободина

В работах [1—3] на кривых изотермической зависимости поверхностного натяжения расплава γ_t некоторых олигоэфиров от их молекулярного веса M были обнаружены характерные минимумы в некоторой области молекулярных весов M_c . Анализ обнаруженных аномалий [1—3] в рамках существующих моделей структуры полимеров в аморфном состоянии [4—8] показал, что они удовлетворительно согласуются с представлением о внутримолекулярном переходе из «вытянутой» в «складчатую» конформацию макромолекул при $M \approx M_c$. Для получения дополнительной информации о природе этого перехода нами была исследована температурная зависимость γ_t фракций олиготетраметиленгликоля (ТМГ) в области M_c .

Объектами исследования служили широкие фракции (ТМГ) со средневязкостными молекулярными весами 500, 1070, 930 и 2200, изученные в работе [3]. Поверхностное натяжение расплавов в температурном интервале 30—90° определяли методом Вильгельми [1—3]. Погрешность измерений не превышала $\pm 0,5\%$.

Из рис. 1 видно, что температурная зависимость γ_t для образцов ТМГ с $\bar{M}_v = 500$ и 2200 является линейной, как и для большинства других полимеров [9]. Значения температурных коэффициентов $d\gamma/dT$, рассчитанные по наклону указанных прямых, для обоих образцов оказались равными $-8,1 \cdot 10^{-2}$ дин/см · град. Для образца ТМГ с $\bar{M}_v = 930$ в диапазоне температур 60—90° значения γ_t в пределах экспериментальной погрешности совпадали со значениями γ_t для ТМГ с $\bar{M}_v = 500$, однако при понижении температуры наблюдаются систематические отклонения от линейной зависимости в сторону увеличения γ_t . Для фракции ТМГ с $\bar{M}_v = 1070$ значения γ_t во всем температурном интервале измерений на $\sim 1,5$ — 2 дин/см ниже, чем у остальных образцов. Кроме того, для этого образца зависимость γ_t от температуры является почти экспоненциальной в области 30—70°, и лишь при более высоких температурах она становится линейной.

Представляется возможным объяснить полученные в данной работе экспериментальные результаты следующим образом. Как видно из модель-