

УДК 541.64:547.721

**ПОЛИ-(АРОИЛЕН-*бис*-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ) И ПОЛИИМИДЫ
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЗОВАННЫХ АДДУКТОВ *бис*-ФУРАНОВ
С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

***A. A. Берлин, Б. И. Лигонький, Б. И. Западинский,
Е. А. Казанцева, А. О. Станкевич***

Разработан новый общий метод синтеза диангидридов тетракарбоно-ых кислот. Метод предусматривает реакцию Дильса-Альдера между ма-леиновым ангидридом и *бис*-фурановыми соединениями и последующую ароматизацию образующихся аддуктов. На основе полученных диангидридов одно- и двухстадийным методами синтезированы поли-(ароилен-*бис*-бензимидазолы) и полииимида. Полимеры стабильны на воздухе до 500–550° и при наличии боковых фенильных заместителей растворимы в органических растворителях. При проведении синтеза полимеров в полифосфорной кислоте исключается стадия ароматизации аддуктов.

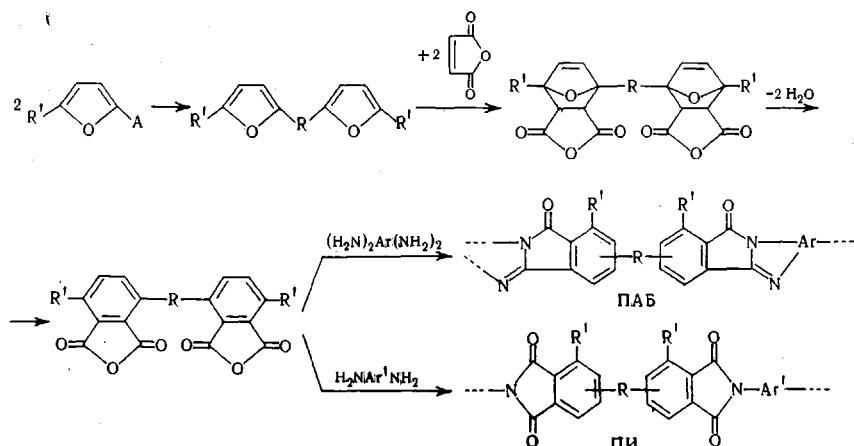
Среди органических полимеров, обладающих высокой стабильностью к термическим и термоокислительным воздействиям, большой практический интерес представляют полииимида (ПИ) и поли-(ароилен-*бис*-бензимидазолы) (ПАБ) [1, 2]. Эти полимеры образуются при поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими ди- и тетраминами соответственно по двухстадийному методу. Ко времени начала данной ра-боты для получения ПИ и ПАБ использовали лишь несколько диангидридов, полученных в основном методом окисления ароматических соедине-ний [3]. В то же время регулирование строения макроцепей ПИ и ПАБ, а следовательно, и их физико-химических и механических свойств за счет подбора исходных соединений необходимого строения позволяет решить ряд важных вопросов развития данной области полимерной химии, напри-мер, совмещение имидных или имидазопирролоновых структур с другими органическими и элементоорганическими группами, придание ПИ и ПАБ термореактивных свойств, упрощение технологии переработки этих поли-меров в изделия и другие.

Предметом настоящего исследования является разработка нового ме-тода получения диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, а также синтез и изучение термостабильных ПИ и ПАБ на их основе. Метод синтеза диангидридов предусматривает взаимодействие по Дильсу-Альдеру малеинового ангидрида с *бис*-фуранами и последующую аромати-зацию образующихся аддуктов.

Анализ известных методов получения тетракарбоновых кислот [3] по-казывает, что для синтеза исходных соединений для ПИ и ПАБ большой интерес представляет реакция Дильса-Альдера, поскольку аддукты в про-цессе получения или в результате последующих реакций можно перевести в ароматические структуры, хотя попыток синтеза ароматических диангидридов по этому методу до последнего времени не предпринималось. Мы применили для синтеза диангидридов реакции *бис*-фурановых соединений с малеиновым ангидридом [4]. Выбор *бис*-фуранов в качестве *бис*-диенов обусловлен следующими факторами: синтез *бис*-фуранов может быть легко осуществлен при использовании доступных и дешевых функциональных

производных фурана — фурфурола, фурфурилового спирта и 2-фуранкарбоновой кислоты; фурановый цикл является достаточно активным диеном в реакции с малеиновым ангидридом и образует стабильные аддукты с выходом 90–95% [5]; арилирование фурана и его функциональных производных позволяет получить бис-фураны с арильными заместителями в положении 5 фуранового цикла и, что самое главное, аддукты фурана и малеинового ангидрида способны к дегидратации в производные фталевого ангидрида.

Разработанный нами метод получения диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и полимеров на их основе можно представить схемой [6–9]

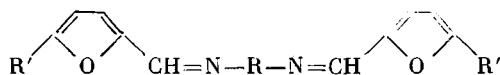


(A — пояснение см. ниже).

Строение радикала R, определяющее строение диангидрида и далее макроцепи полимера, задается на стадии синтеза бис-фуранового соединения и его можно варьировать в широких пределах.

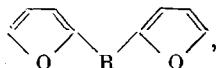
В качестве исходных бис-фуранов были получены и использованы следующие продукты.

А. N,N'-Бис-(5-R'-фурфурилiden)диаминоарилены (Ia–и, IIa–в)



I. R':H; R: *m*- и *n*-фенилены (а, б), 4,4'-дифенилен (в), 3,3'-диметил-4,4'-дифенилен (г), 1,4-нафтилен (д), 4,4'-C₆H₄X₆H₄; X: -O- (е), -SO₂- (ж), -CH₂- (з), -CH₂CH₂- (и); II. R':Ph; R: *n*-фенилен (а), 4,4'-дифенилен (б), 4,4'-дифениленоксид (в). I и II получены конденсацией фурфурола или 5-фенилфурфурола с различными ароматическими диаминами при непосредственном смешении компонентов или в растворе в бензоле с азеотропной отгонкой воды [10]. Реакция осложняется образованием смолистых веществ, и чистые продукты выделены при совмещении перекристаллизации с разделительной хроматографией. Азометиновая система I и II стабильна к действию конц. H₂SO₄, кипящей ледяной уксусной и полифосфорной кислот, 0,1 н. HCl. 5-Фенилфурфурол получен в условиях реакции арилирования Meerweina и формилированием α -фенилфурана.

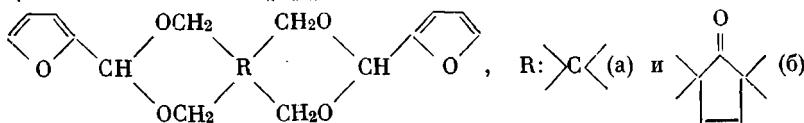
Б. Бис-(α -фурил)арилены (IIIa–в)



где R: *n*-фенилен (а), 4,4'-дифенилен (б), 4,4'-дифениленоксид (в).

Из нескольких испытанных методов получения III пригодными оказались модифицированная реакция арилирования Гомберга [11] — разложение твердых уксусно-кислых солей бис-диазониев ароматических диаминов в фуране в присутствии раствора ацетата натрия в уксусном ангидриде (выход 10–15%) [12] и термическое разложение N,N'-бис-(нитрозо-*N,N'*-диацетилдиаминоариленов в избытке фурана (выход 40–60%).

В. Циклические ацетали фурфурола с многоатомными спиртами (IVa, б).

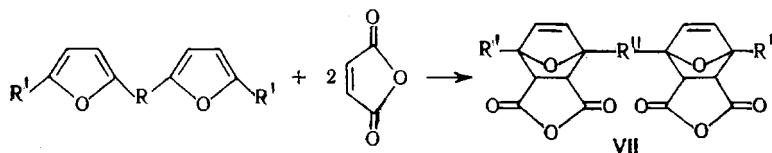


Продукты IV получены с высоким выходом конденсацией фурфурола с пентазиритром или 2,2, 5,5-тетраметилолцикlopентаноном в присутствии безводного хлористого цинка [13, 14].

Г. Бис-фурфурилтере- и изофтальаты (Va, б). Продукты получены переэтерификацией диметиловых или диэтиловых эфиров тере- и изофтальевых кислот фурфурилатом натрия с азеотропной отгонкой низшего спирта [15]. Выход V 60–70%.

Д. N, N'-Бис-фурфурилдиаминоарилены (VIIa, б) получены восстановлением Ia и Ib соответственно при действии литийалюминийгидрида в ТГФ.

Диеновый синтез с участием бис-фuranов в литературе не описан, хотя общие вопросы присоединения малеинового ангидрида к фуранам в значительной степени выяснены [5]. Присоединение малеинового ангидрида к I–VI приводит к бис-тетрагидроэндооксофталевым кислотам [16].

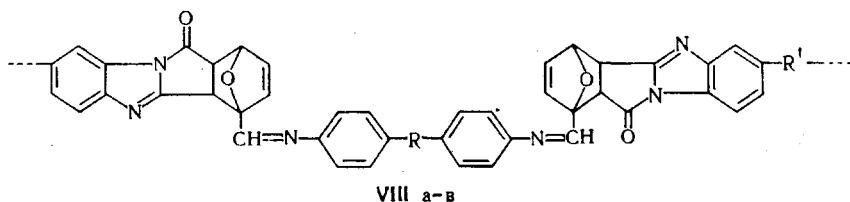


где R" означает соответствующие группировки, приведенные для I–VI. Смещение равновесия в сторону образования аддукта в нашем случае достигается подбором растворителя, который должен растворять исходные компоненты и в определенной степени бис-аддукт во избежание выпадения из раствораmonoаддукта. Из целого ряда растворителей наиболее подходящим оказался ТГФ, который растворяет до 30% бис-фурана и ~0,5% аддукта. Реакция диенового синтеза проходит до конца, т. е. с выходом VII 85–95% уже при 25°, а при 60° реакция заканчивается за 1–2 часа. Для полного расходования диена не требуется больших избытков диенофила: максимальный выход продукта достигается уже при соотношении диен : диенофил = 1 : 2,1. Реакция контролируется по изменению концентрации бис-диена или накоплению и расходованию комплекса с переносом заряда между диеном и диенофилом (УФ-спектры, $\lambda \approx 360$ и 550 нм соответственно). VII устойчивы к действию кислот и растворяются в щелочах без разложения. При нагревании они разлагаются при ~110° с выделением малеинового ангидрида. Кислородный эндо-мостик в аддуктах фурана термодинамически устойчив и не отщепляется при повышенных температурах, поэтому для осуществления ароматизации необходимо применение катализаторов — протонных или льюисовских кислот [17].

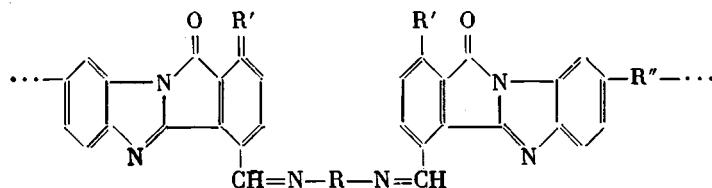
Для ароматизации аддуктов на основе I–III и VI наилучшие результаты дает метод дегидратации в конц. H_2SO_4 , при температурах от –30 до 0°. Выход ароматических диангидридов 68–80%. Особенно легко ароматизуются аддукты на основе II. Аддукты, содержащие ацетальные и сложноэфирные группы, ароматизуются только в растворе ледяной уксусной кислоты с пропусканием через раствор газообразного хлористого водорода [18, 19]. Все аддукты гладко дегидратируются в полифосфорной кислоте (ПФК) при 20–50° с выходом ароматических диангидридов 60–90%. Установление этого факта сделало возможным использовать для синтеза ПАБ и ПИ одностадийным методом непосредственно бис-аддукты, которые в процессе синтеза полимера подвергаются ароматизации. Строение всех описанных выше продуктов доказано УФ-, ИК- и ЯМР-спектрами, а также химическими методами.

Применение разработанного нами метода синтеза диангидридов для получения ПАБ и ПИ позволяет синтезировать полимеры с новыми цен-

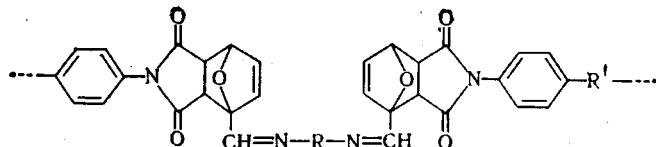
ными свойствами. В этом случае появляется возможность синтеза регулярных блок-сополимеров, в которых имидазопирролоновые или имидные группировки чередуются с другими заданными структурами. В связи с основной целью данной работы — синтезом термостабильных полимеров — были получены ПАБ и ПИ на основе диангидридов, содержащих азометиновые группировки



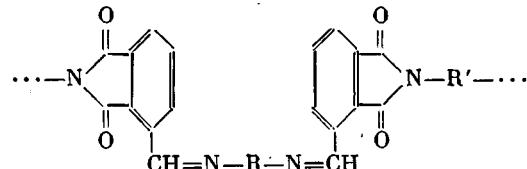
а—R и R' отсутствуют; б—R отсутствует, R': —O—; в—R: —O—, R' отсутствует



IXa—ж; R': H; а—г—R'' отсутствует; R, как в Ia, в, е, з соответственно; д—ж—R'': —CH₂—; R, как в Ib, г, е соответственно; Xa—в; R': Ph; R'' отсутствует; R, как в Ia, в, е соответственно.



XIa—в; а—б—R' отсутствует; а—R, как в Ia; б—R, как в Ib; в—R': —O—; R: 4,4'-дифенилоксид.



XIIa—г; а—R и R': n-фенилен; б—R и R': 4,4'-дифениленоксид; в—R и R': 4,4'-дифениленэтан; г—R: 1,4-нафтилен и R': 4,4'-дифениленоксид.

Полимеры VIII—XII представляют собой сополимеры имидазопирролонов или имидов с шиффовыми основаниями, обладают полностью сопряженной структурой и способностью к образованию трехмерных структур за счет реакций по C=N-связям. Изучали условия образования VIII—XII как по одностадийному методам и некоторые свойства полимеров. Лучшим растворителем первой стадии поликонденсации оказался сухой ДМСО, в котором вязкость форполимеров на 15—20% выше, чем в диметилацетамиде, и на 20—30% выше, чем в ДМФ. Наиболее высокомолекулярные форполимеры образуются при 2—3%-ном избытке ароматических ангидридов и 4—6%-ном избытке бис-аддуктов (рис. 1), что определено связано с наличием в ангидридах свободных карбоксильных групп, неактивных в данных условиях. Ароматические диангидриды обладают

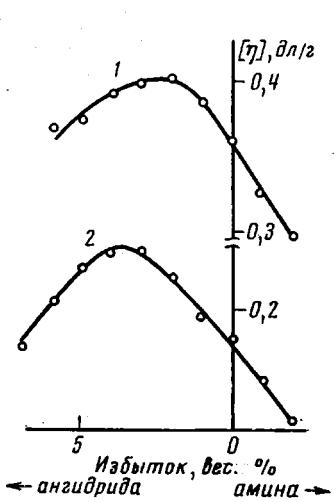


Рис. 1

Рис. 1. Влияние соотношения компонентов на вязкость форполимеров ПАБ: 1 — форполимер IXб; 2 — форполимер VIIа

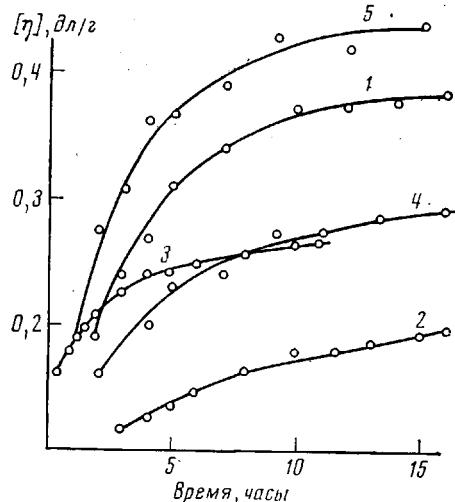


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ форполимеров ПАБ (1—3) в ДМФ и полимера IXб (4, 5) в ПФК от времени реакции:

1, 2 — форполимер IXб при 65 и 25° соответственно, 3 — VIIа при 25°, 4 — 150 и 5 — 200°

пониженной реакционной способностью — наибольшие значения вязкости форполимеров достигаются при 60—80°.

Известно [20, 21], что ПАБ на основе пятичленных диангидридов, например пиromеллитового (ПМДА), при синтезе форполимеров образуют сильно разветвленные структуры уже на ранних стадиях реакции при 20°, что обусловливает низкую степень термической циклизации, а при проведении реакции в ПФК протекают процессы, не связанные с образованием полиимидазопирролонов. В то же время диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, обладающей более низкой, чем ПМДА, активностью ангидридных групп за счет донорных свойств нафталинового цикла и, следовательно, большей селективностью в реакциях с аминами, образует ПАБ линейной структуры с высокой степенью циклизации [22, 23]. Хотя эти факты, возможно, отражают большую легкость образования шестичленного гетероцикла в случае ПАБ на основе диангидрида нафталинтетракарбоновой кислоты по сравнению с пятичленным в случае ПМДА, данные по синтезу и строению форполимеров и ПАБ на основе бис-аддуктов VII и их ароматизированных аналогов указывают на определяющую роль селективности ангидрида в реакциях с аминогруппами различной нуклеофильности в формировании структуры ПАБ. На рис. 2 (кривые 1—3) приведены данные по изменению вязкости форполимеров IXb и VIIIa в ходе поликонденсации. Для синтеза IX использованы диангидриды с развитой системой сопряжения, в которых азометиновая система проявляет донорные свойства, и образование форполимеров протекает с нормальной скоростью только при 60—80°. В бис-аддуктах VII, используемых для синтеза VIII, азометиновая система изолирована от ангидридных групп и реакции VII с тетраминами протекают с большой скоростью уже при 20—25°. При синтезе форполимеров IX не наблюдается процессов гелеобразования даже при высоких (до 20%) концентрациях мономеров, т. е. в интервале изученных глубин превращения образуется в основном линейный форполимер.

Закономерности образования VIII—XII при конденсации мономеров в ПФК по одностадийному методу близки к известным для реакции диап-

гидрида нафталинтетракарбоновой кислоты [24]. Поликонденсация проходит с небольшой скоростью, причем значение молекулярной массы образующегося полимера зависит не только от времени, но и от температуры реакции (рис. 2, кривые 4, 5). Строение ПАБ, полученных в ПФК и термообработкой форполимеров, идентично, однако степень циклизации в первом случае значительно выше. Поскольку ПФК является отличным реагентом ароматизации бис-аддуктов, был проведен синтез полимеров по одностадийному методу на основе бис-аддуктов VII. Концентрация мономеров была понижена до 1,5—3% и реакционную смесь выдерживали 4 часа при 50°, после чего процесс проводили так же, как и для ароматических диангидридов. ПАБ, полученные из VII в ПФК, по своему строению и свойствам полностью идентичны полимерам, полученным из соответствующих ароматических диангидридов.

Все ПАБ и ПИ из ароматических диангидридов, полученные как одностадийным, так и двухстадийным методом, растворимы в концентрированных минеральных кислотах. ПАБ из ПФК сохраняют растворимость и после дополнительного прогревания в вакууме при 250—300° и переходят в нерастворимые структуры только при 350—380°. Продукты термической циклизации форполимеров теряют растворимость уже при 280—300° за 1 час. Этот факт отражает преимущества циклизации в ПФК по сравнению с чисто термической циклизацией.

Очень ценным для практического использования свойством обладают фенилзамещенные полимеры X, полученные в ПФК. Они растворимы в органических растворителях после завершения внутримолекулярной циклизации, причем в амидных растворителях (ДМФ, диметилацетамид) можно получить растворы ~10%-ной концентрации. Полученные нами полимеры обладают высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции (табл. 1). Полностью ароматические ПАБ стабильны на воздухе до 560—590°, причем пик при 370° на кривых ДТА полимеров типа IX соответствует потере растворимости и, возможно, отражает образование новых связей с участием C=N-групп. Термоокислительная деструкция полимеров X идет по тому же механизму, что и для незамещенных ана-

Таблица 1
Некоторые свойства изученных полимидаизопирролонов

Полимер	$[\eta]$, $\delta_{d/g}$ (H_2SO_4 , 25°)	Температура термообработки, °C (время, часы)	σ_{cjk} , nG/cm^2	Температура начала прогрессирующего распада, °C	$A_v^* \cdot 10^{-4}$, $nG/m^2\text{сек}$	Примечания **
IXa	0,29	200(2)	212	560	17,1	+
	—	250(2)	400	—	3,2	
	—	300(2)	400	—	4,5	
	0,32	350(2)	—	590	18,2	+, ++
IXб	0,36	200(2)	184	560	15,6	+
	—	300(2)	354	—	5,4	+++
	—	400(2)	—	—	5,5	++++
IXд	0,28	200(2)	682	420	7,0	
	—	400(2)	—	—	5,7	++++
IXе	0,24	200(2)	354	452	10,6	
	—	400(1)	—	—	7,2	++++
Xб	0,30	200(2)	246	410	10,1	
	—	400(2)	—	—	6,7	++++
A ***	0,17	200(4)	—	385	8,3	

* После 30 сек. эксперимента.

** + — образец разрушился под действием температурного градиента и ударной волны; ++ — образец термообработан при 350° до прессования; +++ — композиция 90% полимера и 10% *m*-фенилен-бис-малеимида; ++++ — прессование при 200° (2 часа) и термообработка при 400° в аргоне.

*** Полимер из бис-аддукта на основе Ie и 3,3',4,4'-тетраминодифенилметана двухстадийным методом.

Таблица 2

Аддукты *bis*-фуранов с малеиновым ангидридом и ароматические диангидриды

Диен	Выход VII, %	Кислотное число *	Брутто-формула	Элементный состав *			Выход ангидрида, %	Кислотное число	T _{пл.} , °C	Брутто-формула	Элементный состав		
				C	H	N					C	H	N
Ia	92	453/452	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₁₀	57,8/58,1	4,24/4,06	5,64/5,64	82	530/528	>360	C ₂₄ H ₁₂ N ₂ O ₆	67,8/67,8	2,99/2,83	6,73/6,60
Iб	82	450/452	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₁₀	57,6/58,1	4,12/4,06	5,81/5,64	—	—	—	C ₃₀ H ₁₆ N ₂ O ₆	71,8/72,0	—	—
Iв	88	375/374	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₁₀	62,6/62,9	4,45/4,23	5,30/4,99	73	448/448	>360	C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₆	72,4/72,7	3,83/3,79	5,18/5,28
Іг	92	370/368	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₁₀	63,8/64,0	4,87/4,70	5,30/5,66	89	427/424	>360	C ₂₈ H ₁₄ N ₂ O ₆	70,7/70,9	3,20/2,91	—
Ід	84	408/410	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₁₀	62,0/61,6	4,65/4,43	5,02/5,13	64	469/473	>360	C ₃₀ H ₁₆ N ₂ O ₇	70,1/69,9	3,27/3,10	5,26/5,42
Іе	94	381/381	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₁₁	65,5/65,2	3,48/3,65	5,32/5,07	85	428/434	337,5–8,5	—	—	—	—
Іж	67	346/350	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₁₂ S	56,5/56,6	3,78/3,80	4,11/4,40	—	—	—	—	—	—	—
Iз	90	362/365	C ₃₁ H ₂₆ N ₂ O ₁₀	63,5/63,6	4,68/4,47	4,42/4,78	—	—	—	C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₆	73,0/72,6	3,74/3,85	5,13/5,30
Іи	94	356/357	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₁₀	63,8/64,2	4,55/4,69	4,80/4,67	88	425/424	327–8	C ₃₆ H ₂₀ N ₂ O ₆	74,6/75,0	3,52/3,48	5,03/4,86
ІІа	84	346/346	C ₃₈ H ₃₈ N ₂ O ₁₀	66,1/66,8	4,56/4,35	4,52/4,38	93	388/388	247,5–9,5	C ₄₂ H ₂₄ N ₂ O ₆	77,7/77,4	3,24/3,69	4,12/4,30
ІІб	88	313/310	C ₄₂ H ₃₂ N ₂ O ₁₀	70,4/69,7	4,61/4,46	3,72/3,87	90	348/344	300 (разл)	C ₄₂ H ₂₄ N ₂ O ₇	76,0/75,5	3,42/3,61	3,98/4,18
ІІв	89	300/303	C ₄₂ H ₃₂ N ₂ O ₁₁	68,2/68,4	4,71/4,33	3,60/3,78	74	332/335	258–60	—	—	—	—
ІІІб	16	410/414	C ₂₈ H ₂₂ O ₁₀	65,4/64,9	4,01/4,25	—	79	605/605	230 (возг)	C ₂₂ H ₁₀ O ₆	71,6/71,4	3,03/2,71	—
IVa	68	430/428	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₄	52,6/52,8	4,44/4,61	—	51	490/495	284–6 (разл)	C ₂₃ H ₁₆ O ₁₀	61,3/61,0	3,51/3,40	—
IVб	74	380/384	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₅	54,7/54,8	4,92/4,76	—	64	443/443	242–3 (разл)	C ₂₇ H ₂₀ O ₁₁	64,0/64,1	4,40/4,35	—
Va	67	402/402	C ₂₈ H ₂₂ O ₁₄	56,1/56,0	3,72/3,96	—	56	457/460	316–7	C ₂₆ H ₁₄ O ₁₀	64,2/64,1	3,18/2,98	—
Vб	63	402/402	C ₂₈ H ₂₂ O ₁₄	56,3/56,0	4,17/3,96	—	59	458/460	288–9	C ₂₆ H ₁₄ O ₁₀	64,6/64,1	2,74/2,98	—
VІа	76	451/451	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₁₀	58,1/58,0	4,36/4,12	5,75/5,62	—	—	—	—	—	—	—
VІб	88	392/391	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₁₀	67,3/67,1	4,28/3,82	5,53/5,12	—	—	—	—	—	—	—

* Анализ проведен для тетракислот; в числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Таблица 3

Полимидаизопирролоны и полимииды

Полимер	Выход, %	[η] [*] , дЛ/г	Брутто-формула	Элементный состав **			Выход, %	[η] [*] , дЛ/г	Брутто-формула	Элементный состав **		
				C	H	N				C	H	N
Форполимеры												
VIIla	92	0,18	C ₄₂ H ₃₄ N ₆ O ₈	65,8/67,2	5,05/4,56	11,0/11,2	95	—	C ₄₂ H ₂₆ N ₆ O ₄	72,4/74,3	4,23/3,86	11,8/12,4
VIIIf6	83	0,25	C ₄₂ H ₃₄ N ₆ O ₉	64,8/65,8	4,33/4,47	10,5/11,0	89	—	C ₄₂ H ₂₆ N ₆ O ₅	71,8/72,6	4,03/3,77	12,5/12,1
VIIIb	—	—	—	—	—	—	84	0,42	C ₄₂ H ₂₆ N ₆ O ₅	71,5/72,6	4,12/3,77	11,8/12,1
IXa	—	—	—	—	—	—	90	0,25	C ₃₈ H ₁₈ N ₆ O ₂	75,8/76,3	3,30/3,20	14,5/14,8
IXb	85	0,40	C ₄₂ H ₃₀ N ₆ O ₆	69,4/70,6	4,81/4,23	11,5/11,8	85	0,36	C ₄₂ H ₂₂ N ₆ O ₂	78,3/78,5	4,05/3,45	12,5/13,1
IXb	87	0,32	C ₄₂ H ₃₀ N ₆ O ₇	68,4/69,0	4,25/4,14	11,7/11,5	82	0,54	C ₄₂ H ₂₂ N ₆ O ₂	76,5/76,6	3,58/3,37	12,5/12,8
IXg	—	—	—	—	—	—	93	0,25	C ₄₄ H ₂₆ N ₆ O ₂	78,5/78,8	4,51/3,91	11,9/12,5
IXd	—	—	—	—	—	—	85	0,27	C ₄₃ H ₂₄ N ₆ O ₂	78,5/79,1	3,22/3,52	13,0/12,8
IXe	—	—	—	—	—	—	73	0,31	C ₄₄ H ₂₆ N ₆ O ₂	78,2/78,8	4,40/3,91	12,4/12,5
IXж	78	0,17	C ₄₂ H ₃₂ N ₆ O ₈	66,8/67,6	4,55/4,05	11,2/11,3	96	0,38	C ₄₂ H ₂₂ N ₆ O ₄	74,5/74,8	3,67/3,29	12,2/12,5
Xa	—	—	—	—	—	—	90	0,30	C ₄₈ H ₂₆ N ₆ O ₂	80,0/80,4	3,82/3,62	11,8/11,7
Xб	—	—	—	—	—	—	88	0,46	C ₅₄ H ₃₀ N ₆ O ₂	79,8/81,6	4,02/3,78	10,3/10,6
Xb	—	—	—	—	—	—	85	0,27	C ₅₄ H ₃₀ N ₆ O ₃	79,0/80,1	4,13/3,53	10,2/10,0
XIa	92	0,14	C ₃₈ H ₂₃ N ₄ O ₈	62,5/63,4	4,72/4,25	9,79/9,86	76	—	C ₃₈ H ₂₄ N ₄ O ₆	65,2/67,7	4,37/3,79	10,8/10,5
XIb	89	0,23	C ₄₂ H ₃₃ N ₄ O ₈	69,7/70,0	4,30/4,48	7,50/77,7	82	—	C ₄₂ H ₂₈ N ₄ O ₆	71,6/73,7	4,72/4,12	8,05/8,18
XIb	73	0,30	C ₄₂ H ₃₂ N ₄ O ₁₀	67,2/67,0	3,87/4,29	7,35/7,44	87	—	C ₄₂ H ₂₈ N ₄ O ₈	69,3/70,4	4,44/3,94	7,93/7,82
XIIa	95	0,32	C ₃₀ H ₂₀ N ₄ O ₆	66,6/67,6	4,11/3,79	9,47/10,5	87	0,12	C ₃₀ H ₁₈ N ₄ O ₄	70,9/72,6	4,00/3,25	11,4/11,3
XIIб	—	—	—	—	—	—	90	0,25	C ₄₂ H ₂₄ N ₄ O ₆	73,5/74,1	3,67/3,55	8,50/8,23
XIIв	—	—	—	—	—	—	84	0,42	C ₄₆ H ₃₂ N ₄ O ₄	78,0/78,5	4,83/4,53	7,82/7,92
XIIг	—	—	—	—	—	—	79	0,12	C ₄₀ H ₂₂ N ₄ O ₅	73,7/75,5	3,84/3,45	8,60/8,78

* При 25°; для форполимеров в ДМФ, для полимеров — в серной кислоте.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

логов, но они несколько менее стабильны: начало прогрессирующего распада 480—500°. В то же время полимеры, полученные двухстадийным методом из бис-аддуктов VII теряют 15—20% в массе уже при проведении циклизации и далее подвергаются интенсивному разложению при 380—400°. Полученные нами ПИ стабильны на воздухе до 400—470° в зависимости от структуры.

Результаты изучения абляционной стойкости полученных ПАБ [25], определяемой тремя факторами: механической прочностью, термостабильностью и способностью к структурированию, представлены в табл. 1. Максимальная скорость потери в массе с нагретым газовым потоком (A_v) достигается в первые секунды эксперимента вследствие термоокислительной деструкции поверхностных слоев образца. Одновременно в глубинных слоях протекают реакции структурирования, и скорость абляции резко уменьшается. Подбором строения полимера и условий подготовки образца удалось получить материалы с хорошей механической прочностью и абляционной стойкостью.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетках с КВг; УФ-спектры на приборе «Specord-UV-Vis» в растворах в ДМФ или в ТГФ; спектры ЯМР — на приборе «Вариан» НА-100 в ДМСО- d_6 , гексахлорацетоне или дейтероуксусной кислоте. Термоокислительную деструкцию изучали на дериватографе; навеска 100 мг, скорость подъема температуры 3 град/мин. Исследование абляционной стойкости проводили по известной методике [26]; суммарный усредненный напор газового потока $15 \cdot 10^4$ н/м², температура 425°.

Общая методика синтеза бис-аддуктов VII. 0,05 моля бис-фурана растворяют в 1 л обескислороженного ТГФ и добавляют 0,15 моля маленинового ангидрида. После 4—5 час. малиновая окраска раствора исчезает и начинают образовываться кристаллы VII. Через 12—16 час. осадок отфильтровывают в токе аргона и сушат в вакууме при 40—50°. Данные по полученным бис-аддуктам приведены в табл. 2.

Ароматизация бис-аддуктов VII в серной кислоте. 10 ммолей VII по частям прибавляют к 150 мл охлажденной до -20° конц. H_2SO_4 при интенсивном перемешивании. Затем охлаждение прекращают и при достижении 0° (~1 час) раствор выливают на лед, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. После термообработки при 140—150° получают ароматический ангидрид. Данные по полученным диангидридам приведены в табл. 2.

Ароматизация бис-аддуктов на основе IV и V. 20 ммолей аддукта растворяют в 0,7 л ледяной уксусной кислоты, насыщенной НВг, и медленно нагревают до 80—100° при непрерывном токе НВг в течение 6 час. Уксусную кислоту отгоняют в вакууме и из остатка, по приведенному выше примеру, выделяют диангидрид.

Синтез полимеров двухстадийным методом. 10 ммолей диангидрида и 9,4 ммоля ди- или тетрамина растворяют в сухом ДМСО (12—15%) в колбе, снабженной мешалкой, хлоркальциевой трубкой и капилляром для ввода аргона. Раствор нагревают до 65—75° и выдерживают при этой температуре 16—18 час. Продукт высаживают в метанол и осадок сушат при 60—70° в вакууме. Внутримолекулярную циклизацию проводят при 250—300°/10⁻² тор. Данные по форполимерам приведены в табл. 3.

Синтез полимеров одностадийным методом. 9,4 ммоля солянокислой соли ди- или тетрамина нагревают в растворе ПФК при 130—140° до прекращения выделения HCl. К охлажденному до 50—60° раствору прибавляют 10 ммолей диангидрида (концентрация мономеров 5—7%), смесь медленно нагревают до 200° и выдерживают в токе аргона 16—24 часа. Полимер высаживают в воду, промывают водой, углекислым аммонием и снова водой. Данные по полимерам приведены в табл. 3.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, Изд-во АН СССР, 1963.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.
3. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Успехи химии, 42, 2037, 1973.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Высокомолек. соед., Б10, 315, 1968.
5. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд-во АН СССР, 1963.
6. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Пат. ФРГ 2100391, 1971.
7. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Франц. пат. 2080900, 1970.

8. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, А. А. Гуров, Авт. свид. 299169, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 11.
 9. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Пат. США 3868348, 1973.
 10. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. 326862, 1970; Бюлл. изобретений, 1972, № 4.
 11. В. Е. Бахман, Р. А. Гофман, Сб. Органические реакции, 2, 245, 1950.
 12. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. 292476, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 4.
 13. M. J. Backer, H. B. J. Shurink, Recueil. trav. chim., 50, 1066, 1931.
 14. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Авт. свид. 303871, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 16.
 15. M. Mihailov, H. Boudevska, A. Zabunova, A. Berlin, Compt. rend. Acad. sci., Bulgarie, 19, 803, 1966.
 16. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. 336981, 1970; Бюлл. изобретений, 1972, № 14.
 17. A. P. Dunlop, F. N. Peters, The Furans, N. Y., 1953.
 18. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Авт. свид. 299160, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 11.
 19. Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, А. А. Берлин, Авт. свид. 338092, 1970; Бюлл. изобретений, 1972, № 15.
 20. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 178, 105, 1968.
 21. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 728.
 22. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
 23. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
 24. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А12, 938, 1970.
 25. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Л. П. Аидрунавичене, П. П. Мисевичюс, А. Н. Мачюлис, Сб. Полимерные материалы и их исследование, Каунас, 1971, вып. 12, стр. 3.
 26. Л. П. Жилинскаяite, А. Н. Мачюлис, П. П. Мисевичюс, Высокомолек. соед., А12, 1214, 1970.
-