

3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 4, 339, 1962.
4. Ю. Н. Молин, В. М. Чубрикин, Заводск. лаб., 32, 933, 1966.
5. В. К. Милинчук, Э. Р. Клиншпонт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 211.
6. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, 35, 1161, 1966.
7. A. Ekstron, Rad. Res. Rev., 2, 381, 1970.
8. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
9. В. А. Точин, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 168, 360, 1966.
10. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Химия высоких энергий, 1, 123, 1967.
11. R. M. Keyser, F. J. Williams, J. Phys. Chem., 73, 1623, 1969.

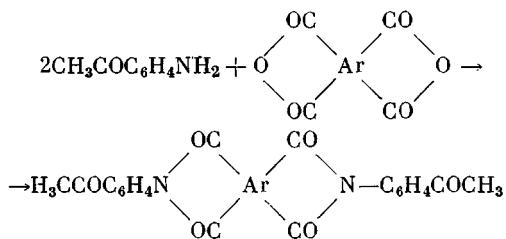
УДК 541.64:547.585

БИСАЦЕТИЛИМИДЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СПИШНЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Е. А. Бабенкова, Т. С. Цыганкова, Б. А. Зайцев,
В. С. Матросова, Г. А. Штрайхман**

Известно, что соединения, содержащие ацетильные группы, используют для получения полимеров различного типа: ферроценсодержащих [1], полифениленов [2, 3], поликетофениленоксидов и полиарилатов, полиарамидов; эти полимеры образуются по реакции полициклотримеризации ацетильных соединений.

Нами получены спищные полиимиды термической поликлоконденсацией в расплаве ряда мономерных бисацетилимидов (БАИ) ароматических тетракарбоновых кислот. БАИ синтезированы одностадийным способом при нагревании в *m*-крезоле *n*-аминоацетоферона и ангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в мольном соотношении 2 : 1 с выделением и очисткой конечных продуктов известными приемами [7].



Используемые диангидриды имели следующие температуры плавления: пиromеллитовый – 285–286°; 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновый – 219–222°; 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксидный – 224–226°; двойной тримеллитовый – 212–213°; бис-(3,4-дикарбоксифенилового эфира)резорцина – 164–165°. *n*-Аминоацетоферон имел т. пл. 98–99°.

Характеристики мономерных БАИ даны в табл. 1. Все синтезированные БАИ имеют полосы поглощения 1780, 1720, 1380 и 720 см⁻¹ (имидный цикл) и 1680 см⁻¹ (карбонил ацетильной группы).

Полимеры получены при термической поликлоконденсации расплавов мономеров с постепенным повышением температуры до 400° в течение 7–8 час. Переработка в изделия самых высокоплавких БАИ (соединения 1 и 2 в табл. 1) затруднительна вследствие малой жизнеспособности их расплавов. Остальные БАИ можно перерабатывать не только в виде мономеров, но и после предварительной их олигомеризации. Полимеры нерастворимы и неплавки. В ИК-спектрах в основном сохраняются полосы поглощения, наблюдаемые для соответствующих мономеров, за исключением полос ацетильной группы, интенсивность которых резко понижается по мере отверждения БАИ и становится незначительной в отверженном продукте (рис. 1).

Таблица 1

Свойства бисацетилимидов и результаты динамического ТГА соответствующих полимеров

Образец, №	Ar в БАИ	T. пл., °C	Элементный анализ						Temperatura (°C) потери веса *	
			Вычислено, %			Найдено, %				
			C	H	N	C	H	N	5%-ной	10%-ной
1		480–486	69,02	3,76	6,20	68,70; 68,58	3,32; 3,55	6,30; 6,15	500	530
2		382–385	71,22	3,62	5,04	70,90; 70,95	3,67; 3,91	5,04; 5,09	490	520
3		301–302	70,58	3,70	5,15	70,00; 69,90	3,86; 3,96	5,07; 4,91	460	520
4		295–296	67,99	3,36	4,67	66,85; 66,92	4,10; 4,08	4,40; 4,70	380	420
5		239–240	71,69	3,77	4,40	71,86; 71,90	4,12; 4,23	4,11; 4,07	460	520

2*

* Динамический ТГА на воздухе при скорости нагревания 4,5 град/мин.

Данные динамического ТГА (табл. 1) полимеров показывают, что они имеют довольно высокую термостойкость (10%-ная потеря веса наблюдается при 520—530°); более низкая термостойкость полимера, получаемого из соединения 4 (табл. 1), обусловлена, очевидно, менее термостабильной структурой мономерного звена. Однако можно полагать, что в связи с особенностями термической поликонденсации в данном случае термостабильность исследованных полимеров не достигает уровня, соответствующего ожидаемой структуре отверженного продукта, которая соответствует со-

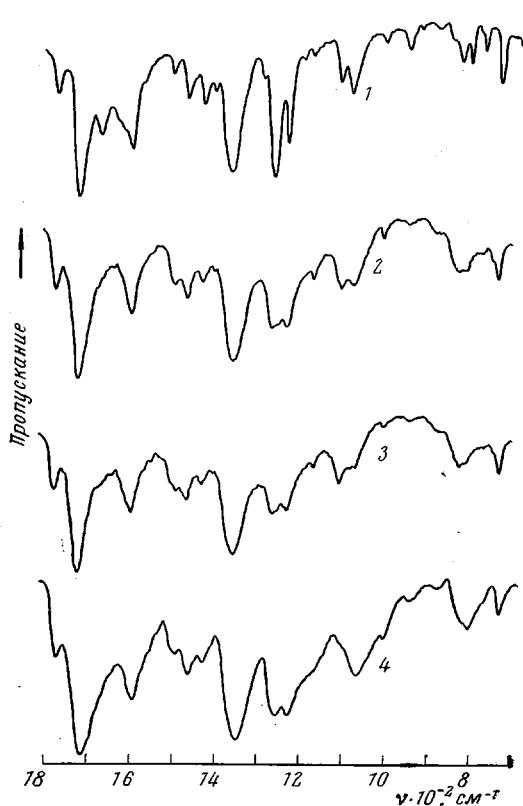


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры БАИ 3 в табл. 1 (1) и полиимидов (2—4), образующихся в результате его термической поликонденсации при следующих условиях (град/час): 2 — 310/2, 320/1; 3 — 310/2, 320/1, 330/1, 340/1; 4 — 310/2, 320/1, 330/1, 340/1 и 350/2

Рис. 2. Зависимость суммарной скорости v выделения CO и CO₂ от температуры:

1 — образец спичного полиимида на основе БАИ 3; 2 — соответствующий модельный димид бис-(N-фенилимида)ди-фенилоксидетракарбоновой кислоты (табл. 2)

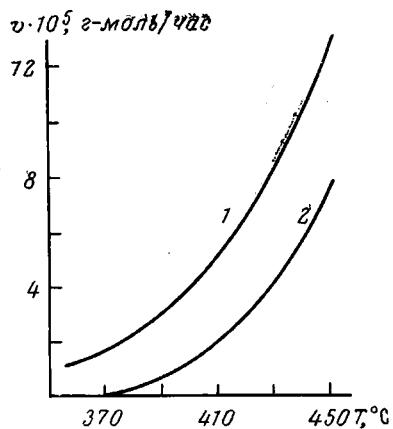


Рис. 2

полимеру, состоящему из полиимидных блоков и образующихся в результате поликонденсации трифенилбензольных группировок [2]. В табл. 2 представлены результаты сравнительного изучения термоокислительной стабильности в кислороде* при температурах 350—450° спичного полиимида, полученного из БАИ 3 и индивидуальных соединений, моделирующих основную полиимидную цепь и сшивающие фениленовые группировки [4]. Из табл. 2 видно, что спичный полиимид несколько уступает по термостойкости соответствующему модельному димиду (рис. 2). Это понижение термостойкости, которое также следует из рис. 2, обусловлено дефектностью структуры полимера. Действительно, незавершенность реакции поликонденсации (рис. 1) приводит к тому, что в отверженном продукте содержится некоторое количество концевых ацетильных групп и

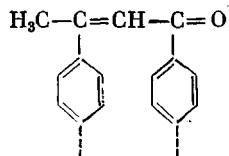
* Определение термоокислительной стабильности проведено совместно с Л. А. Шибаевым и Ю. Н. Сазановым.

Таблица 2

Термоокислительная стабильность спитого полиимида и модельных соединений

Соединение	Температура (°C) потери веса	
	3%-ной	5%-ной
Спиртый полиимид, полученный из БАИ 3 (табл. 1)	399	418
	427	442
	437	444
	403	414
	259	274
	250	295

легко окисляющихся ненасыщенных структур типа



Образование последних связано со ступенчатым характером процесса поликликотримеризации ацетилароматических соединений.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССРПоступила в редакцию
20 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Я. М. Паушкин, J. Polymer Sci., C 4, 1481, 1963.
- H. O. Wirt, W. Kern, E. Schmitz, Makromolek. Chem., 68, 69, 1963.
- В. В. Коршак, М. М. Теляков, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., Б14, 800, 1972.
- М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Б. А. Зайцев, Л. А. Шибаев, Г. И. Храмова, Докл. АН СССР, 227, 370, 1976.

УДК 541.64:539.199:547.1'128

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
В ОЛИГОДИМИЛМЕТИЛ- β -ЦИАНЭТИЛСИЛОКСАНАХ

*И. А. Лавыгин, И. И. Скороходов, М. В. Соболевский,
Д. В. Назарова, О. В. Лейтан, Л. В. Коновалова,
В. В. Стегамина*

Ранее нами [1] был предложен подход к оценке влияния заместителей на характер межмолекулярных взаимодействий в кремнийорганических олигомерах и внутримолекулярную подвижность олигомерных молекул, основанный на расчетах энергии межмолекулярного взаимодействия и поверхности энтропии по температурным зависимостям поверхностного натяжения и плотности олигомеров.

Возможности этого подхода были проиллюстрированы на примере двух типов олигомеров: диметилсилапентилсилоксанов и диметилперфтор-