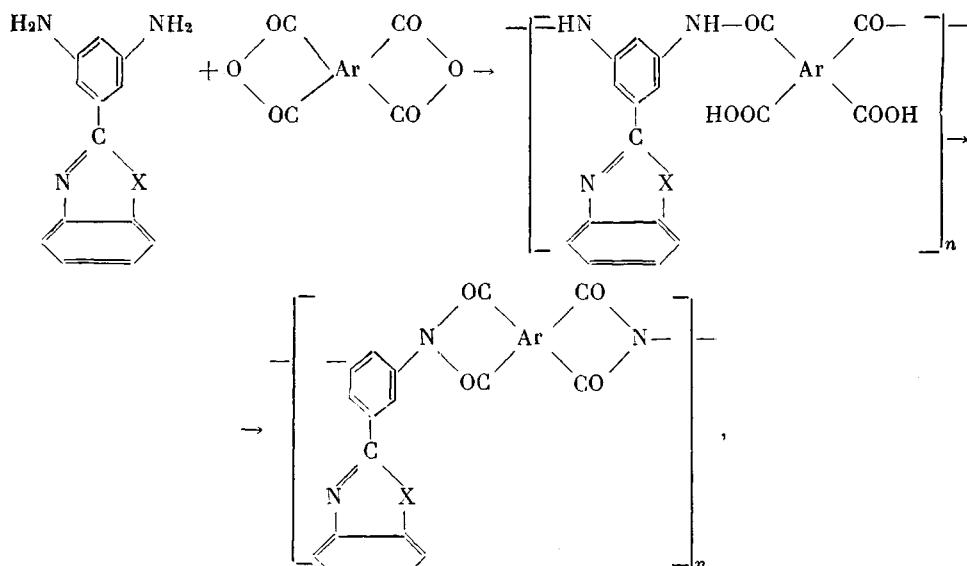


**АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ
С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ**

***А. Б. Березина, А. И. Павлов, Б. Б. Березин,
Г. М. Цейтлин, В. В. Коршак***

К настоящему времени известен достаточно широкий круг полииimidов, обладающих растворимостью в органических растворителях. Улучшение растворимости успешно решается путем синтеза карбовых полимеров [1], гидроксилсодержащих полииimidов [2] и продуктов, имеющих в *ортоположении* к азоту имидного цикла различные гетероциклические группировки [3, 4]. Последний метод основан на использовании тетрааминов и синтезе на первой стадии реакции полiamиновых кислот, обработкой которых, например фталевым ангидридом с последующей дегидратацией, и получают растворимые полииimidы. Однако этот метод не свободен от недостатков: трудности циклизации преполимеров (циклизация только химическим методом, поскольку при термической обработке полимеры теряли растворимость [4]), протекание побочных реакций.

Нами были синтезированы полииimidы на основе диаминов, в которых были заранее сформированы бензоказольный и бензимидазольный циклы. Синтез полииimidов на основе 3',5'-диаминофенилбензоказола-2 (I) и 3',5'-диаминофенилбензимидазола-2 (II) [5] осуществляли в две стадии



где X: —O—, —NH—; Ar: ; ; .

Низкотемпературная поликонденсация I и II с диангидридами тетракарбоновых кислот изучена на примере образования полiamидокислоты (ПАК) в процессе взаимодействия I с пиромеллитовым диангидридом (ПМА) при 20° в NN'-диметилацетамиде (DMAA) 15%-ной концентрации. Изменение вязкости раствора в процессе взаимодействия I с ПМА от времени происходило только в течение первых 2 час. и оставалось практически неизменным в последующие 2 часа (рис. 1). Максимальные значения приведенной вязкости для ПАК из I в DMAA, N-метилпирролидоне, ДМСО составляли 0,52, 0,50 и 0,3 дL/g соответственно (0,05%-ный раствор в

ДМАА, 20°). Значительное уменьшение молекулярной массы наблюдали при попытке получить ПАК в виде порошков при осаждении в хлороформе, воду. Приведенная вязкость понижалась при этом от 0,52 до 0,25 дL/g. Аналогичную зависимость наблюдали и авторы [1]. Замена атома кислорода на NH-группу в бензагольном цикле приводит к частичному гелобразованию в процессе синтеза ПАК, которое наблюдали ранее и авторы работы [6]. В связи с этим концентрация реагирующих веществ в про-

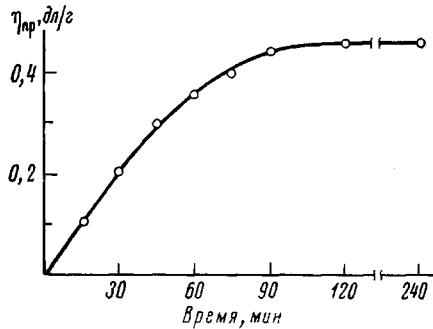


Рис. 1. Изменение $\eta_{\text{пр}}$ в процессе взаимодействия I с ПМА в растворе ДМАА 15%-ной концентрации при 20°. $\eta_{\text{пр}}$ измерена для 0,5%-ного раствора в ДМАА

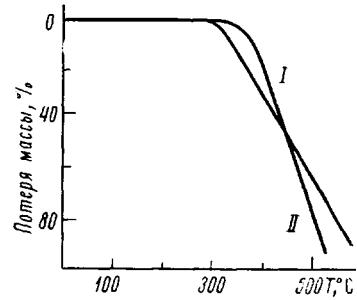


Рис. 2. Кривые ТГА полиимидов на основе ПМА и I и II (скорость подъема температуры 6 град/мин)

цессе взаимодействия II с ПМА не должна превышать 10%. Синтезированные ПАК растворялись в амидных растворителях, серной и муравьиной кислотах.

Циклизацию ПАК на основе I и II проводили термообработкой в интервале температур 150—280° при остаточном давлении 1 torr. Строение всех синтезированных полимеров было подтверждено данными элементного и ИК-спектрального анализов. Характеристические полосы поглощения ПАК для групп COOH (1720 см^{-1}), NH (1620 см^{-1} амид I и 1270 см^{-1} амид II) в ходе имидизации исчезают и появляются полосы поглощения имидного цикла — $720, 1385, 1730$ и 1780 см^{-1} .

Приведенные вязкости полиимидов на основе I и II в серной кислоте при 20° равны 0,35 и 0,30 дL/g соответственно. Полученные полиимиды растворяются в серной кислоте, набухают в ДМАА, N-метилпирролидоне, муравьиной кислоте.

Результаты термогравиметрического анализа исследованных образцов полимеров показали, что интенсивные потери массы наблюдаются в области температур 350—400° (рис. 2).

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1968.
2. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров. Высокомолек. соед., Б11, 225, 1969.
3. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2418.
4. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Ф. Ф. Ниязи, И. Батиров, Высокомолек. соед., А16, 722, 1974.
5. А. Б. Сунгатова, А. И. Павлов, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Б. Б. Березин, В. Н. Кулагин, Авт. свид. 467072, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 14.
6. L. W. Frost, G. Bowes, J. H. Frumann, H. A. Burgmann, E. J. Fraynor, C. Ruffing, J. Polymer Sci., 6, A-1, 215, 1968.