

ЛИТЕРАТУРА

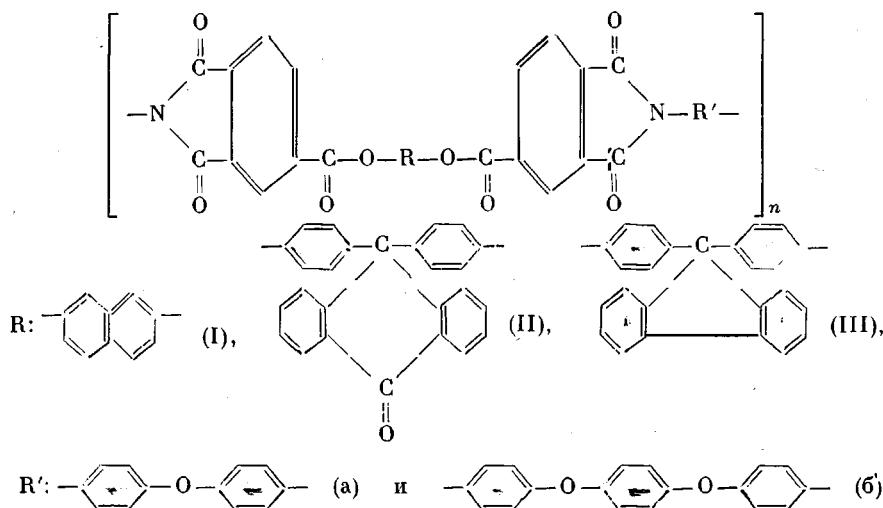
1. В. И. Колесник, Г. А. Блох, Л. М. Миргородская, Каучук и резина, 1970, № 10, 13..
2. И. М. Соцкая, А. А. Чеканова, М. А. Поляк, Н. Д. Захаров, Каучук и резина, 1975, № 6, 15.
3. М. А. Поляк, А. А. Чеканова, Н. Д. Захаров, И. М. Соцкая, Н. Н. Корчагина, Б. Ф. Усташников, В. А. Подгорнова, Ю. Н. Нейенкирхен, Авт. свид. 447410, 1972.
4. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 243.
5. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964, стр. 270.
6. Химические реагенты и препараты, Справочник, Госхимиздат, 1953.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

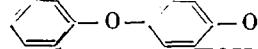
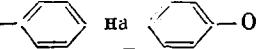
**[Н. А. Адррова], М. М. Котон, Т. А. Маричева,
Е. Н. Александрова**

Среди новых термостойких гетероциклических полимеров интерес представляют полизифириимины (ПЭИ), обладающие ценными техническими свойствами [1]. Эти свойства зависят от подвижности макроцепей, а также от внутримолекулярных взаимодействий функциональных групп. Нами синтезированы новые полимеры, содержащие в диангидридной компоненте сложные ароматические циклы: 2,7-нафталиновые (I), 9,9-дифенилантроновые (II) и 9,9-дифенилфлуореновые (III); наличие этих циклов в макромолекулах ПЭИ должно способствовать повышению их термической стабильности



ПЭИ синтезировали двухстадийным методом [2]; полизифирамидокислоты (ПЭАК) получали в растворе в ДМФ, их растворы имели значение $[\eta]$ от 0,82 до 1,45 дL/g в зависимости от природы заместителей. Из растворов ПЭАК получены прозрачные, окрашенные в желто-зеленый цвет эластичные пленки. Превращение пленок ПЭАК в ПЭИ осуществляли термическим методом при постепенном повышении температуры до 300° в вакууме. Деформационно-прочностные свойства, температуры размягчения и термические характеристики пленок ПЭИ представлены ниже.

Полимеры	Ia	Іб	ІІа	ІІб	ІІІа	ІІІб
$\sigma_p, \text{кГ/см}^2$	1260	1000	х.п. *	1012	700	1070
$\varepsilon_p, \%$	6	5	х.п.	6,5	4	8
$E \cdot 10^{-3}, \text{кГ/см}^2$	38	32	х.п.	25	29	24
$T_c, ^\circ\text{C}$	325	278	х.п.	252	315	305
$T, ^\circ\text{C}$ (потери в весе) **	440 470	450 480	380 410	390 430	420 440	405 440

Пленки ПЭИ, содержащие в составе полимерного звена 2,7-нафталиновые циклы, нерастворимы; все остальные ПЭИ достаточно высокомолекулярны и хорошо растворимы в амидных растворителях. Так, например, характеристическая вязкость полимера ІІа имела значение 0,49, а ІІб — 0,43 дл/г. За исключением ІІа все полимеры образуют прочные пленки со значениями разрывной прочности от 700 до 1260 кГ/см². Введение больших объемистых групп в макромолекулы ПЭИ придают им повышенную жесткость, обусловливая сравнительно низкие значения разрывного удлинения (4—8%) и достаточно высокие значения модуля упругости (до 38 000 кГ/см²). Значения температур стеклования возрастают по мере увеличения жесткости макромолекул ПЭИ — при замене в звене радикала  на . Изучение термической стабильности ПЭИ методом ТГА показало, что потери в весе 10% на воздухе наблюдаются для них в интервале температур от 410 до 480°. Причем, наиболее высокую термостойкость обнаруживают ПЭИ, содержащие 2,7-нафталиновые звенья. Так, по данным изотермического ТГА, полимер Іа за 2 суток при 325° терял в весе 2,2%, а Іб — 10,0%. Изученные ПЭИ по термостабильности в зависимости от природы R образуют ряд І > ІІ > ІІІ > m-фенилен.

Исходные мономеры. 9,9-Бис-(4-оксифенил)-антрон-10 (А) получали конденсацией антрахинона с фенолом при 120° в течение 6 час. в присутствии хлорного олова. Полученный 9,9-бис-(4-оксифенил)-антрон-10 имел т. пл. 319—320° (309—310° [3]). Диацетат 9,9-бис-(4-оксифенил)-антрона-10 (Б) получали обработкой А уксусным ангидридом в растворе пиридина. Диацетат (Б) после перекристаллизации из уксусного ангидрида имел т. пл. 242—244°.

Синтез диангидрида 9,9-бис-(4-фенил)-антрон-бис-триметиллитата (В) осуществляли при нагревании и перемешивании 1 моля Б с 2 молями свежеперекристаллизованного тримеллитового ангидрида в токе аргона при 280—290° в течение 1—1,5 час. Очищенный переосаждением из смеси уксусного ангидрида и бензола в гептаке В имел т. пл. 301—303°. Аналогично получали диангидрид 9,9-бис-(n-фенилфлуорен)-бис-тримеллитата с т. пл. 285—287° и диангидрид бис-2,7-(нафтилен)-бис-тримеллитата с т. пл. 300—303°.

Синтез ПЭАК осуществляли двухстадийным методом при 10—12° в ДМФ в токе аргона [4] и получали в виде прозрачных пленок. ПЭИ синтезировали термической циклодегидратацией пленок ПЭАК при постепенном подъеме температуры до 300° в вакууме [4].

Термомеханические и деформационно-прочностные характеристики пленок ПЭИ снимали на приборе УМИВ-2. Температуры размягчения определяли при скорости подъема температуры 5 град/мин и начальной нагрузке $\sigma = 20 \text{ кГ/см}^2$. Динамический ТГА пленок ПЭИ проводили в атмосфере воздуха на дериватографе при скорости нагревания 4,5 град/мин. Изотермический ТГА проводили на образцах пленок, прогревание их проводили при температуре 325° в течение 2 суток на том же приборе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А15, 310, 1973.
2. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., Б13, 764, 1971.
3. С. В. Виноградова, С. Н. Салаэкин, Л. А. Беридзе, А. М. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 27, 1969.
4. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

* х.п.—хрупкая пленка.

** В числителе — потери в весе 5%, в знаменателе — 10%.