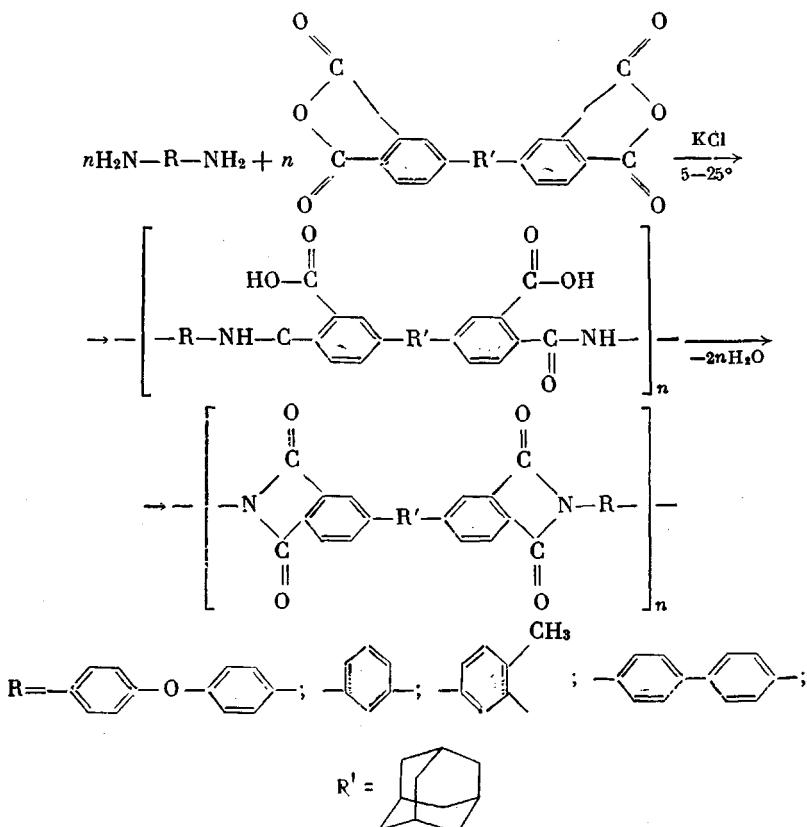


**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА  
1,3-бис-(3', 4'-дикарбоксифенил)адамантана  
И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ**

*C. C. Новиков, A. P. Хардин, I. A. Новаков,  
C. C. Радченко*

В последнее десятилетие значительный интерес исследователей привлечен к классу полизидрических соединений, наиболее доступным из которых является адамантан и его производные. Приближаясь по химической природе к алифатическим соединениям, адамантиленовый радикал, по вкладу в термические и физико-механические свойства подобен ароматическим соединениям [1, 2]. Известно, что введение в состав полиуретанов адамантиленовых групп способствует увеличению их химической стойкости и светостабильности [2]. В связи с этим весьма перспективным является использование производных адамантана для синтеза полиимидов.

В настоящей работе описаны синтез и свойства полиимидов, полученных двухстадийным методом из диангидрида 1,3-бис-(3', 4'-дикарбоксифенил)адамантана и диаминов — 4,4'-диаминодифенилового эфира, *m*-фенилендиамина, *m*-толуилендиамина и бензидина.



Нами установлено, что при получении полиимидокислот (ПАК) из диангидрида 1,3-бис-(3', 4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических диаминов уже в начальный период реакции образуются гелеобразные продукты. Поэтому для получения растворимых адамантансодержащих ПАК использована система аprotонный растворитель — KCl. Из синте-

зированных на первой стадии ПАК получали пленки методом полива раствора полимера на стеклянную пластинку. Последующая термическая имидизация при температурах до 300° приводила к образованию соответствующих полиимидов.

Из таблицы видно, что по физико-механическим свойствам адамантансодержащие полиимидные пленки приближаются к известным полимерам [3], им свойственна сравнительно высокая температура начала окислительной деструкции, однако по термостойкости они несколько уступают соответствующим полициромеллитимидам.

Отличительной особенностью адамантансодержащих полиимидов является высокая устойчивость к гидролизу, воздействию органических растворителей и некоторых химических агентов, что видно из таблицы, а также приведенных ниже данных по уменьшению предела прочности при растяжении (% от исходной) полиимидной пленки на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и 4,4'-диаминодифенилового эфира после 120-часовой выдержки при 25° в следующих средах: бензол, ДМФ, вода, ацетон — 0, ледяная уксусная кислота — 4, 30%-ная HCl — 8, 96%-ная серная кислота — 14, дымящая HNO<sub>3</sub> — пленка полностью разрушается.

**Свойства полиимидных пленок на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и ароматических диаминов**

Диамин	$\eta_{sp}$ 0,5%-ного раствора ПАК в N-метил-2-пирролидоне при 25°, дЛ/г	Плотность, $g/cm^3$	Температура *, °C		Предел прочности при растяжении, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$ **	Относительное удлинение при разрыве, %
			начала потери веса	30%-ной потери веса		
4,4'-Диаминодифениловый эфир	1,47	1,46	345	475	1090/920	5-7
m-Фенилендиамин	1,72	1,48	380	530	1080/810	5-7
m-Толуилендиамин	1,59	1,42	340	460	920/640	3-6
Бензидин	2,17	1,44	380	530	1150/990	5-8

\* По данным динамического ТГА на воздухе. \*\* В числителе — исходной пленки, в знаменателе — после 120-часовой выдержки в 10%-ном водном растворе NaOH при 25°.

В то же время при 5-дневной экспозиции полиимидная пленка на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира разрушается 10%-ным раствором едкого натра и растворяется с разложением в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [4]. Пленки из полиимида на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и 4,4'-диаминодифенилового эфира не разрушаются 10%-ным раствором щелочи, не растворяются в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и после 5-дневной экспозиции в ней сохраняют гибкость и теряют не более 14% прочности. Полиимидные пленки на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана и бензидина не разрушаются 10%-ным раствором щелочи при экспозиции даже в течение 500 суток.

Таким образом, введение адамантilenовых фрагментов в состав полиимидов способствует увеличению их химической стойкости.

1,3-Бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантан синтезировали алкилированием оксилола 1,3-дигромадамантаном с последующим окислением полученного продукта. Диангидрид 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)адамантана получали нагреванием кислоты при 260°/80 тор до прекращения выделения воды; т. пл. 237—238°.

Синтез полиимидов проводили следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для ввода азота, загружали 0,162 г 4,4'-диаминоди-

фенилового эфира, 0,030 г KCl и 5,0 мл N-метил-2-пирролидона. После растворения диамина и неорганической соли добавляли порциями 0,348 г диангидрида 1,3-бис-(3', 4'-дикарбоксифенил)адамантана. Реакцию проводили при 16°. Вязкость раствора быстро нарастает и через 6 час. приведенная вязкость 0,5%-ного раствора при 25° достигает 1,47 дL/g. Раствор полимера выливали на стеклянную пластинку и сушили в вакууме при 50°. Имидизацию осуществляли нагреванием полиамиокислот до 300° при давлении 1 тор.

TГА полиимидов проводили в среде воздуха на дериватографе; скорость нагревания 5 град/мин.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР  
Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию  
15 XII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

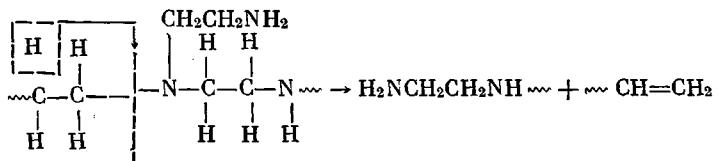
1. С. С. Радченко. Диссертация, 1972.
2. Н. Г. Гуреев. Диссертация, 1974.
3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров «Наука», 1968.
4. Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл. Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.

УДК 541(64 + 127) : 536.4

## КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

*В. В. Неделько, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий,  
О. В. Ананьина*

При термическом разложении разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) в инертной атмосфере образуются аммиак, этиламин, пиррол и замещенные пирролы (преимущественно этилпирролы) [1]. Предположено, что начальной стадией деструкции ПЭИ является разрыв связи третичный азот — углерод с миграцией метиленового водорода к месту разрыва



Для выяснения вопроса об участии аминного водорода в лимитирующей стадии деструкции ПЭИ измерен кинетический дейтериевый изотопный эффект в термическом разложении обычных и дейтерированных по азоту образцов ПЭИ в инертной среде и на воздухе.

Образцы ПЭИ разветвленной структуры (от 25 до 35% третичного азота) синтезировали в ИНХС АН СССР [2]. Дейтерирование образцов ПЭИ проводили растворением полимера в D<sub>2</sub>O с последующей отгонкой тяжелой воды. Характер и степень замещения контролировали по ИК-спектрам пленки ПЭИ, нанесенной на таблетку NaCl, на приборе UR-20.

На рис. 1 показаны ИК-спектры исходного и дейтерированного образцов ПЭИ. В результате обменной реакции существенно уменьшается полоса с частотой 3300 см<sup>-1</sup> (валентное колебание N—H) [3] и появляется полоса 2500 см<sup>-1</sup>, обусловленная образованием связи N—D. Наблюдаемая величина сдвига частоты валентных колебаний характерна для изотопического эффекта при дейтерировании [4]. Степень замещения аминного водорода на дейтерий 70—75%. Повторное растворение образ-