

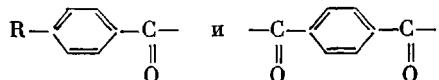
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
  6. М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминь, Ф. Ф. Ткаченко, Высокомолек. соед., Б17, 249, 1975.
  7. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А9, 920, 1967.
  8. З. А. Роговин, В. А. Каргин, Т. А. Финкельштейн, Текст. пром-сть, 1950, № 8, 9.
  9. Р. Г. Жбанков, А. А. Конкин, Г. С. Бычкова, Химич. волокна, 1976, № 5, 44.
  10. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., Б9, 138, 1967.
  11. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., А14, 16, 1972.
  12. М. Wahba, Arkiv kemi, 29, 395, 1968.
  13. В. И. Шошина, Г. В. Никонович, У. Б. Хакимов, Х. У. Усманов, Cellulose Chem. Technol., 8, 215, 1974.
  14. T. F. Child, Polymer, 13, 259, 1972.
  15. M. Kimura, H. Hatakeyama, M. Usuda, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1749, 1972.
  16. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Наука», 1976, стр. 306.
  17. М. Я. Иоелович, Кандидатская диссертация, Рига, 1974.
  18. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иоелович, Э. Л. Раеве, О. В. Плотников, Тезисы I Все-союзной конференции по химии и физике целлюлозы, т. 2, Рига, 1975, стр. 130.
  19. H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, J. Nakano, Cellulose Chem. Technol., 8, 495, 1974.
- 

УДК 541.64 : 542.954 : 547.62

## ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАНГИДРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

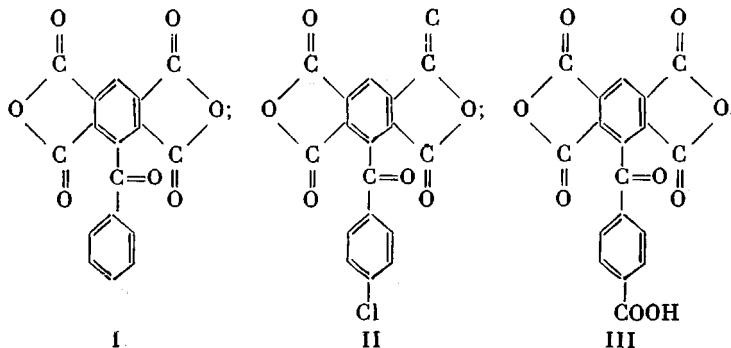
**Миронов Г. С., Тимошенко Г. Н., Котон М. М.,  
Глухов Н. А., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М.,  
Флоринский Ф. С., Жукова Т. И.**

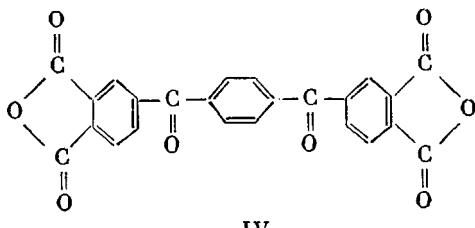
Класс ароматических полиимидов продолжает привлекать внимание исследователей по изучению влияния их химического строения на свойства и, в первую очередь, на термическую стабильность [1]. Нами проведено исследование влияния усложнения состава диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот путем введения карбонильных групп в боковую и основную цепь в виде групировок



на некоторые свойства получаемых ароматических полиимидов.

С этой целью были использованы диангидриды бензоилпиromеллитовой кислоты (I) [2], *n*-хлорбензоилпиromеллитовой кислоты (II) [2], терефталоилпиromеллитовой кислоты (III) [2, 3] и бис-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола (IV) [4]





IV

На их основе при взаимодействии с 4,4'-диаминодифениловым эфиром (V), а в случае диангидрида IV еще с бис-(4-аминофениловым эфиром) гидрохинона (VI) и бис-(4-аминофениловым эфиром) резорцина (VII) был получен ряд ароматических полиимидов.

Все они оказались нерастворимыми и высокоплавкими. При этом наблюдалась следующие закономерности: в случае введения в *пара*-положение бензоильного радикала атома Cl и COOH-группы термическая стабильность повышалась в следующем порядке:  $C_6H_5CO < COOH-C_6H_4CO < Cl-C_6H_4CO$  (табл. 1).

Таблица 1

#### Некоторые свойства полипиromеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида

Исходный диангидрид	$[\eta]$ ПАН в ДМФ при 20°, дЛ/г	$\sigma_p$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\epsilon_p$ , %	Термические характеристики				потери в весе (%) в процессе 250-часового нагревания	
				$T_c$ , °C	$T_5$ , °C*	$T_{10}$ , °C*		при 280°	при 350°
I	0,82	1300	5	320	380	500	—	—	—
II	0,91	1500	6	330	480	500	—	—	—
III	0,25	Пленка хрупкая		—	420	460	—	—	—
ПМ	—	—	—	—	485	525	0,8	41,5	—
ПМ+2% III	0,85	1580	46	375	530	570	0,5	48,0	—
ПМ+4% III	0,78	1300	21	348	540	570	0,2	23,0	—

\* Здесь и в табл. 2  $T_5$  и  $T_{10}$  температуры 5 и 10%-ной потери в весе.

Введение объемистого бензоильного радикала в пиromеллитовый диангидрид приводит к получению жестких пленок с небольшими значениями относительного удлинения при разрыве, а в случае диангидрида терефталоилпиromеллитовой кислоты была получена хрупкая пленка, по-видимому, из-за низкой молекулярной массы соответствующей полиамидокислоты ( $[\eta]=0,25$  дЛ/г).

На основе диангидрида бис-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола IV и ароматических диаминов V–VII получены термостойкие жесткие прочные пленки также с небольшими значениями относительного удлинения при разрыве (5–8%), но довольно высокими значениями модуля (табл. 2).

При введении в состав обычной пиromеллитимидной (ПМ) пленки 2–4% диангидрида III наблюдается некоторое повышение термической стабильности, по-видимому, за счет спшивания макромолекул полиимida реакционноспособными карбонильными группами. Данные табл. 1 показывают заметные повышения термостабильности пленок, синтезированных на основе ПМ с добавлением диангидрида III по сравнению с чистым полиимидом ПМ. При длительной термовыдержке пленок также наблюдается понижение потери в весе при 350° в 2–3 раза по сравнению с обычным полиимидом ПМ.

Все диангидриды представляют собой белые кристаллические продукты: диангидрид бензоилпиromеллитовой кислоты с т. пл. 266–268°, диангидрид *n*-хлорбензоилпиromеллитовой кислоты – т. пл. 276–277°, диангидрид терефталоилпиromелли-

Таблица 2

Некоторые свойства полиимидов на основе  
*bis*-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола (IV)

Исходный диамин	$[\eta]$ ПАК в ДМФ при 20°, д.л./с	$\sigma_p$ , кГ/см²	$\epsilon_p$ , %	$T_c$ , °C	$E$ , кГ/см²	$T_5$ , °C	$T_{10}$ , °C
V	0,62	1300	6,5	265	34 000	450	500
VI	0,6	1480	8,0	327	21 000	490	530
VII	0,65	1470	5,0	379	37 000	490	530

товой кислоты — т. пл. 313—315° и диангидрид *bis*-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола — т. пл. 286—287°.

Полиимиды получали обычным двухстадийным методом [5]. Полиамидокислоты (ПАК) синтезировали, исходя из диангидридов тетракарбоновых кислот I—IV и ароматических диаминов в растворе ДМФ или диметилацетамида. Из вязких 20%-ных растворов ПАК отливали пленки и подвергали термической имидизации [5].

Полученные полиимиды были охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектрами.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию  
7 II 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, J. Thermal Analysis, 7, 165, 1975.
2. Г. Н. Тимошенко, Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Ученые записки Ярославского технологического института, Химия и химич. технологии, 27, 78, 1971.
3. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Г. Н. Тимошенко, В. А. Казанская, Ж. органич. химии, 6, 1453, 1970.
4. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Г. Н. Тимошенко, Авт. свид. 318566, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайс, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

УДК 541.64:547.538.141

СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА  
И *bis*-(*n*-ВИНИЛФЕНИЛ)АЛКАНОВ

Папукова Е. П., Ежова Н. М., Калюжная Л. М.,  
Надежин Ю. С., Кузнецова Н. Н.

В работе рассмотрена сополимеризация стирола и *bis*-(*n*-винилфенил)-алканов (БВФА) формулы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ , где  $n=6$  (БВФГ) или 10 (БВФД) [1], охарактеризованы структура и свойства полученных сополимеров.

БВФА, имея близкую к дивинилбензолу (ДВБ) химическую природу, способны вступать в реакцию сополимеризации со стиролом с образованием сетчатых сополимеров с увеличенными межцепочечными расстояниями. Такие сетчатые сополимеры могут быть использованы для синтеза полиэлектролитов, характеризующихся более высокой проницаемостью по отношению к ионам органических веществ по сравнению со стиролом — ДВБ ионитами. С целью получения данных о реакционноспособности БВФА по отношению к стиролу и характере распределения поперечных связей в