

УДК 541.64:542.9

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
РАСТВОРИМЫХ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ**

***Воложин А.И., Прокопчук Н.Р., Крутъко Э.Т.,
Коржавин Л.Н., Бронников С.В.***

Методом высокотемпературной поликонденсации в *m*-крезоле синтезированы растворимые полииимида на основе циклоалифатических диангидридов 1,2,3,4-*цикло*-циклогексанетракарбоновой, 1,2-*цикло*-3,4-*транс*-циклогексанетракарбоновой, бицикло-[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислот и 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилметана. Исследованы механические и термические свойства полученных изотропных пленок.

В настоящее время основным практическим методом синтеза полииимида является низкотемпературная поликонденсация диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов с последующей циклизацией полученных полiamидокислот (ПАК) [1]. Этот метод имеет ряд существенных недостатков — растворы ПАК мало стабильны вследствие протекания в растворе ряда побочных реакций [2—4]. Кроме того, незавершенность процесса циклизации ПАК, осуществляемого в твердой фазе, приводит к разнозначности полииимида [5], что не позволяет реализовать оптимальные термические и механические свойства этих полимеров.

Одним из перспективных направлений является разработка методов получения растворимых полииимида, циклизацию которых можно проводить в растворе, а полученные полимеры затем перерабатывать в изделия. Растворимые полииимида, имеющие объемные боковые заместители, впервые получены Коршаком с сотр. [6].

Принимая во внимание особенности химического и пространственного строения стереоизомерных диангидридов 1,2,3,4-циклогексан-тетракарбоновой кислоты с *цикло*-(ЦЦГ) и *транс*-(ТЦГ) расположением ангидридных циклов относительно плоскости циклогексанового кольца, диангидрида бицикло-[2,2,2]-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (БЦ), синтез которых описан ранее [7, 8], нами исследована возможность получения на их основе при взаимодействии с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДФО) и 4,4'-диаминодифенилметаном (ДФМ) полииимида одностадийным высокотемпературным синтезом.

Синтез полииимида осуществляли высокотемпературной конденсацией эквимолярных количеств исходных мономеров в *m*-крезоле. Выбор *m*-крезола в качестве растворителя обусловлен его высокой растворяющей способностью, а также катализитическим действием при циклизации ПАК [9]. Взаимодействие диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами проводили при постепенном подъеме температуры от 20 до 210°. При этом вначале образуется олигоамидокислота, нерастворимая в *m*-крезоле. Последующее нагревание выше 100° приводит к растворению олигомерной амидокислоты при превращении ее в полииимида. Нагревание раствора в течение продолжительного времени при 160—210° приводит к повышению его вязкости. Оптимальное время синтеза, необходимое для завершения полициклизации в растворе и получения высокомолекулярных полииимида в растворе в *m*-крезоле при 210°, изменяется от 8 до 28 час. в зависимости от строения исходных мономеров (таблица). Молекулярную массу полииимида, син-

**Условия получения, механические свойства и термостойкость изотропных пленок полиимидов,
полученных одностадийным высокотемпературным методом**

Полимер, №	Исходные вещества	Химическое строение повторяющегося звена	Время реакции, часы	$[\eta]$, д.д./с	σ , кГ/мм^2	E , кГ/мм^2	ε_p , %	E^* , кГ/мм^2	T раз- мягч., $^\circ\text{C}$
1	ТЦГ+ДФО	<img alt="Chemical structure of polymer 1: repeating unit [-N(OC(=O)c1ccc(cc1)OC(=O)c2ccc(cc2)Oc3ccc(cc3)N(c4ccc(cc4)Oc5ccc(cc5)Oc6ccc(cc6)N(c7ccc(cc7)Oc8ccc(cc8)Oc9ccc(cc9)N(c10ccc(cc10)Oc11ccc(cc11)Oc12ccc(cc12)N(c13ccc(cc13)Oc14ccc(cc14)Oc15ccc(cc15)N(c16ccc(cc16)Oc17ccc(cc17)Oc18ccc(cc18)N(c19ccc(cc19)Oc20ccc(cc20)Oc21ccc(cc21)N(c22ccc(cc22)Oc23ccc(cc23)Oc24ccc(cc24)N(c25ccc(cc25)Oc26ccc(cc26)Oc27ccc(cc27)N(c28ccc(cc28)Oc29ccc(cc29)Oc30ccc(cc30)N(c31ccc(cc31)Oc32ccc(cc32)Oc33ccc(cc33)N(c34ccc(cc34)Oc35ccc(cc35)Oc36ccc(cc36)N(c37ccc(cc37)Oc38ccc(cc38)Oc39ccc(cc39)N(c40ccc(cc40)Oc41ccc(cc41)Oc42ccc(cc42)N(c43ccc(cc43)Oc44ccc(cc44)Oc45ccc(cc45)N(c46ccc(cc46)Oc47ccc(cc47)Oc48ccc(cc48)N(c49ccc(cc49)Oc50ccc(cc50)Oc51ccc(cc51)N(c52ccc(cc52)Oc53ccc(cc53)Oc54ccc(cc54)N(c55ccc(cc55)Oc56ccc(cc56)Oc57ccc(cc57)N(c58ccc(cc58)Oc59ccc(cc59)Oc60ccc(cc60)N(c61ccc(cc61)Oc62ccc(cc62)Oc63ccc(cc63)N(c64ccc(cc64)Oc65ccc(cc65)Oc66ccc(cc66)N(c67ccc(cc67)Oc68ccc(cc68)Oc69ccc(cc69)N(c70ccc(cc70)Oc71ccc(cc71)Oc72ccc(cc72)N(c73ccc(cc73)Oc74ccc(cc74)Oc75ccc(cc75)N(c76ccc(cc76)Oc77ccc(cc77)Oc78ccc(cc78)N(c79ccc(cc79)Oc80ccc(cc80)Oc81ccc(cc81)N(c82ccc(cc82)Oc83ccc(cc83)Oc84ccc(cc84)N(c85ccc(cc85)Oc86ccc(cc86)Oc87ccc(cc87)N(c88ccc(cc88)Oc89ccc(cc89)Oc90ccc(cc90)N(c91ccc(cc91)Oc92ccc(cc92)Oc93ccc(cc93)N(c94ccc(cc94)Oc95ccc(cc95)Oc96ccc(cc96)N(c97ccc(cc97)Oc98ccc(cc98)Oc99ccc(cc99)N(c100ccc(cc100)Oc101ccc(cc101)Oc102ccc(cc102)N(c103ccc(cc103)Oc104ccc(cc104)Oc105ccc(cc105)N(c106ccc(cc106)Oc107ccc(cc107)Oc108ccc(cc108)N(c109ccc(cc109)Oc110ccc(cc110)Oc111ccc(cc111)N(c112ccc(cc112)Oc113ccc(cc113)Oc114ccc(cc114)N(c115ccc(cc115)Oc116ccc(cc116)Oc117ccc(cc117)N(c118ccc(cc118)Oc119ccc(cc119)Oc120ccc(cc120)N(c121ccc(cc121)Oc122ccc(cc122)Oc123ccc(cc123)N(c124ccc(cc124)Oc125ccc(cc125)Oc126ccc(cc126)N(c127ccc(cc127)Oc128ccc(cc128)Oc129ccc(cc129)N(c130ccc(cc130)Oc131ccc(cc131)Oc132ccc(cc132)N(c133ccc(cc133)Oc134ccc(cc134)Oc135ccc(cc135)N(c136ccc(cc136)Oc137ccc(cc137)Oc138ccc(cc138)N(c139ccc(cc139)Oc140ccc(cc140)Oc141ccc(cc141)N(c142ccc(cc142)Oc143ccc(cc143)Oc144ccc(cc144)N(c145ccc(cc145)Oc146ccc(cc146)Oc147ccc(cc147)N(c148ccc(cc148)Oc149ccc(cc149)Oc150ccc(cc150)N(c151ccc(cc151)Oc152ccc(cc152)Oc153ccc(cc153)N(c154ccc(cc154)Oc155ccc(cc155)Oc156ccc(cc156)N(c157ccc(cc157)Oc158ccc(cc158)Oc159ccc(cc159)N(c160ccc(cc160)Oc161ccc(cc161)Oc162ccc(cc162)N(c163ccc(cc163)Oc164ccc(cc164)Oc165ccc(cc165)N(c166ccc(cc166)Oc167ccc(cc167)Oc168ccc(cc168)N(c169ccc(cc169)Oc170ccc(cc170)Oc171ccc(cc171)N(c172ccc(cc172)Oc173ccc(cc173)Oc174ccc(cc174)N(c175ccc(cc175)Oc176ccc(cc176)Oc177ccc(cc177)N(c178ccc(cc178)Oc179ccc(cc179)Oc180ccc(cc180)N(c181ccc(cc181)Oc182ccc(cc182)Oc183ccc(cc183)N(c184ccc(cc184)Oc185ccc(cc185)Oc186ccc(cc186)N(c187ccc(cc187)Oc188ccc(cc188)Oc189ccc(cc189)N(c190ccc(cc190)Oc191ccc(cc191)Oc192ccc(cc192)N(c193ccc(cc193)Oc194ccc(cc194)Oc195ccc(cc195)N(c196ccc(cc196)Oc197ccc(cc197)Oc198ccc(cc198)N(c199ccc(cc199)Oc200ccc(cc200)Oc201ccc(cc201)N(c202ccc(cc202)Oc203ccc(cc203)Oc204ccc(cc204)N(c205ccc(cc205)Oc206ccc(cc206)Oc207ccc(cc207)N(c208ccc(cc208)Oc209ccc(cc209)Oc210ccc(cc210)N(c211ccc(cc211)Oc212ccc(cc212)Oc213ccc(cc213)N(c214ccc(cc214)Oc215ccc(cc215)Oc216ccc(cc216)N(c217ccc(cc217)Oc218ccc(cc218)Oc219ccc(cc219)N(c220ccc(cc220)Oc221ccc(cc221)Oc222ccc(cc222)N(c223ccc(cc223)Oc224ccc(cc224)Oc225ccc(cc225)N(c226ccc(cc226)Oc227ccc(cc227)Oc228ccc(cc228)N(c229ccc(cc229)Oc230ccc(cc230)Oc231ccc(cc231)N(c232ccc(cc232)Oc233ccc(cc233)Oc234ccc(cc234)N(c235ccc(cc235)Oc236ccc(cc236)Oc237ccc(cc237)N(c238ccc(cc238)Oc239ccc(cc239)Oc240ccc(cc240)N(c241ccc(cc241)Oc242ccc(cc242)Oc243ccc(cc243)N(c244ccc(cc244)Oc245ccc(cc245)Oc246ccc(cc246)N(c247ccc(cc247)Oc248ccc(cc248)Oc249ccc(cc249)N(c250ccc(cc250)Oc251ccc(cc251)Oc252ccc(cc252)N(c253ccc(cc253)Oc254ccc(cc254)Oc255ccc(cc255)N(c256ccc(cc256)Oc257ccc(cc257)Oc258ccc(cc258)N(c259ccc(cc259)Oc260ccc(cc260)Oc261ccc(cc261)N(c262ccc(cc262)Oc263ccc(cc263)Oc264ccc(cc264)N(c265ccc(cc265)Oc266ccc(cc266)Oc267ccc(cc267)N(c268ccc(cc268)Oc269ccc(cc269)Oc270ccc(cc270)N(c271ccc(cc271)Oc272ccc(cc272)Oc273ccc(cc273)N(c274ccc(cc274)Oc275ccc(cc275)Oc276ccc(cc276)N(c277ccc(cc277)Oc278ccc(cc278)Oc279ccc(cc279)N(c280ccc(cc280)Oc281ccc(cc281)Oc282ccc(cc282)N(c283ccc(cc283)Oc284ccc(cc284)Oc285ccc(cc285)N(c286ccc(cc286)Oc287ccc(cc287)Oc288ccc(cc288)N(c289ccc(cc289)Oc290ccc(cc290)Oc291ccc(cc291)N(c292ccc(cc292)Oc293ccc(cc293)Oc294ccc(cc294)N(c295ccc(cc295)Oc296ccc(cc296)Oc297ccc(cc297)N(c298ccc(cc298)Oc299ccc(cc299)Oc300ccc(cc300)N(c301ccc(cc301)Oc302ccc(cc302)Oc303ccc(cc303)N(c304ccc(cc304)Oc305ccc(cc305)Oc306ccc(cc306)N(c307ccc(cc307)Oc308ccc(cc308)Oc309ccc(cc309)N(c310ccc(cc310)Oc311ccc(cc311)Oc312ccc(cc312)N(c313ccc(cc313)Oc314ccc(cc314)Oc315ccc(cc315)N(c316ccc(cc316)Oc317ccc(cc317)Oc318ccc(cc318)N(c319ccc(cc319)Oc320ccc(cc320)Oc321ccc(cc321)N(c322ccc(cc322)Oc323ccc(cc323)Oc324ccc(cc324)N(c325ccc(cc325)Oc326ccc(cc326)Oc327ccc(cc327)N(c328ccc(cc328)Oc329ccc(cc329)Oc330ccc(cc330)N(c331ccc(cc331)Oc332ccc(cc332)Oc333ccc(cc333)N(c334ccc(cc334)Oc335ccc(cc335)Oc336ccc(cc336)N(c337ccc(cc337)Oc338ccc(cc338)Oc339ccc(cc339)N(c340ccc(cc340)Oc341ccc(cc341)Oc342ccc(cc342)N(c343ccc(cc343)Oc344ccc(cc344)Oc345ccc(cc345)N(c346ccc(cc346)Oc347ccc(cc347)Oc348ccc(cc348)N(c349ccc(cc349)Oc350ccc(cc350)Oc351ccc(cc351)N(c352ccc(cc352)Oc353ccc(cc353)Oc354ccc(cc354)N(c355ccc(cc355)Oc356ccc(cc356)Oc357ccc(cc357)N(c358ccc(cc358)Oc359ccc(cc359)Oc360ccc(cc360)N(c361ccc(cc361)Oc362ccc(cc362)Oc363ccc(cc363)N(c364ccc(cc364)Oc365ccc(cc365)Oc366ccc(cc366)N(c367ccc(cc367)Oc368ccc(cc368)Oc369ccc(cc369)N(c370ccc(cc370)Oc371ccc(cc371)Oc372ccc(cc372)N(c373ccc(cc373)Oc374ccc(cc374)Oc375ccc(cc375)N(c376ccc(cc376)Oc377ccc(cc377)Oc378ccc(cc378)N(c379ccc(cc379)Oc380ccc(cc380)Oc381ccc(cc381)N(c382ccc(cc382)Oc383ccc(cc383)Oc384ccc(cc384)N(c385ccc(cc385)Oc386ccc(cc386)Oc387ccc(cc387)N(c388ccc(cc388)Oc389ccc(cc389)Oc390ccc(cc390)N(c391ccc(cc391)Oc392ccc(cc392)Oc393ccc(cc393)N(c394ccc(cc394)Oc395ccc(cc395)Oc396ccc(cc396)N(c397ccc(cc397)Oc398ccc(cc398)Oc399ccc(cc399)N(c400ccc(cc400)Oc401ccc(cc401)Oc402ccc(cc402)N(c403ccc(cc403)Oc404ccc(cc404)Oc405ccc(cc405)N(c406ccc(cc406)Oc407ccc(cc407)Oc408ccc(cc408)N(c409ccc(cc409)Oc410ccc(cc410)Oc411ccc(cc411)N(c412ccc(cc412)Oc413ccc(cc413)Oc414ccc(cc414)N(c415ccc(cc415)Oc416ccc(cc416)Oc417ccc(cc417)N(c418ccc(cc418)Oc419ccc(cc419)Oc420ccc(cc420)N(c421ccc(cc421)Oc422ccc(cc422)Oc423ccc(cc423)N(c424ccc(cc424)Oc425ccc(cc425)Oc426ccc(cc426)N(c427ccc(cc427)Oc428ccc(cc428)Oc429ccc(cc429)N(c430ccc(cc430)Oc431ccc(cc431)Oc432ccc(cc432)N(c433ccc(cc433)Oc434ccc(cc434)Oc435ccc(cc435)N(c436ccc(cc436)Oc437ccc(cc437)Oc438ccc(cc438)N(c439ccc(cc439)Oc440ccc(cc440)Oc441ccc(cc441)N(c442ccc(cc442)Oc443ccc(cc443)Oc444ccc(cc444)N(c445ccc(cc445)Oc446ccc(cc446)Oc447ccc(cc447)N(c448ccc(cc448)Oc449ccc(cc449)Oc450ccc(cc450)N(c451ccc(cc451)Oc452ccc(cc452)Oc453ccc(cc453)N(c454ccc(cc454)Oc455ccc(cc455)Oc456ccc(cc456)N(c457ccc(cc457)Oc458ccc(cc458)Oc459ccc(cc459)N(c460ccc(cc460)Oc461ccc(cc461)Oc462ccc(cc462)N(c463ccc(cc463)Oc464ccc(cc464)Oc465ccc(cc465)N(c466ccc(cc466)Oc467ccc(cc467)Oc468ccc(cc468)N(c469ccc(cc469)Oc470ccc(cc470)Oc471ccc(cc471)N(c472ccc(cc472)Oc473ccc(cc473)Oc474ccc(cc474)N(c475ccc(cc475)Oc476ccc(cc476)Oc477ccc(cc477)N(c478ccc(cc478)Oc479ccc(cc479)Oc480ccc(cc480)N(c481ccc(cc481)Oc482ccc(cc482)Oc483ccc(cc483)N(c484ccc(cc484)Oc485ccc(cc485)Oc486ccc(cc486)N(c487ccc(cc487)Oc488ccc(cc488)Oc489ccc(cc489)N(c490ccc(cc490)Oc491ccc(cc491)Oc492ccc(cc492)N(c493ccc(cc493)Oc494ccc(cc494)Oc495ccc(cc495)N(c496ccc(cc496)Oc497ccc(cc497)Oc498ccc(cc498)N(c499ccc(cc499)Oc500ccc(cc500)Oc501ccc(cc501)N(c502ccc(cc502)Oc503ccc(cc503)Oc504ccc(cc504)N(c505ccc(cc505)Oc506ccc(cc506)Oc507ccc(cc507)N(c508ccc(cc508)Oc509ccc(cc509)Oc510ccc(cc510)N(c511ccc(cc511)Oc512ccc(cc512)Oc513ccc(cc513)N(c514ccc(cc514)Oc515ccc(cc515)Oc516ccc(cc516)N(c517ccc(cc517)Oc518ccc(cc518)Oc519ccc(cc519)N(c520ccc(cc520)Oc521ccc(cc521)Oc522ccc(cc522)N(c523ccc(cc523)Oc524ccc(cc524)Oc525ccc(cc525)N(c526ccc(cc526)Oc527ccc(cc527)Oc528ccc(cc528)N(c529ccc(cc529)Oc530ccc(cc530)Oc531ccc(cc531)N(c532ccc(cc532)Oc533ccc(cc533)Oc534ccc(cc534)N(c535ccc(cc535)Oc536ccc(cc536)Oc537ccc(cc537)N(c538ccc(cc538)Oc539ccc(cc539)Oc540ccc(cc540)N(c541ccc(cc541)Oc542ccc(cc542)Oc543ccc(cc543)N(c544ccc(cc544)Oc545ccc(cc545)Oc546ccc(cc546)N(c547ccc(cc547)Oc548ccc(cc548)Oc549ccc(cc549)N(c550ccc(cc550)Oc551ccc(cc551)Oc552ccc(cc552)N(c553ccc(cc553)Oc554ccc(cc554)Oc555ccc(cc555)N(c556ccc(cc556)Oc557ccc(cc557)Oc558ccc(cc558)N(c559ccc(cc559)Oc560ccc(cc560)Oc561ccc(cc561)N(c562ccc(cc562)Oc563ccc(cc563)Oc564ccc(cc564)N(c565ccc(cc565)Oc566ccc(cc566)Oc567ccc(cc567)N(c568ccc(cc568)Oc569ccc(cc569)Oc570ccc(cc570)N(c571ccc(cc571)Oc572ccc(cc572)Oc573ccc(cc573)N(c574ccc(cc574)Oc575ccc(cc575)Oc576ccc(cc576)N(c577ccc(cc577)Oc578ccc(cc578)Oc579ccc(cc579)N(c580ccc(cc580)Oc581ccc(cc581)Oc582ccc(cc582)N(c583ccc(cc583)Oc584ccc(cc584)Oc585ccc(cc585)N(c586ccc(cc586)Oc587ccc(cc587)Oc588ccc(cc588)N(c589ccc(cc589)Oc590ccc(cc590)Oc591ccc(cc591)N(c592ccc(cc592)Oc593ccc(cc593)Oc594ccc(cc594)N(c595ccc(cc595)Oc596ccc(cc596)Oc597ccc(cc597)N(c598ccc(cc598)Oc599ccc(cc599)Oc600ccc(cc600)N(c601ccc(cc601)Oc602ccc(cc602)Oc603ccc(cc603)N(c604ccc(cc604)Oc605ccc(cc605)Oc606ccc(cc606)N(c607ccc(cc607)Oc608ccc(cc608)Oc609ccc(cc609)N(c610ccc(cc610)Oc611ccc(cc611)Oc612ccc(cc612)N(c613ccc(cc613)Oc614ccc(cc614)Oc615ccc(cc615)N(c616ccc(cc616)Oc617ccc(cc617)Oc618ccc(cc618)N(c619ccc(cc619)Oc620ccc(cc620)Oc621ccc(cc621)N(c622ccc(cc622)Oc623ccc(cc623)Oc624ccc(cc624)N(c625ccc(cc625)Oc626ccc(cc626)Oc627ccc(cc627)N(c628ccc(cc628)Oc629ccc(cc629)Oc630ccc(cc630)N(c631ccc(cc631)Oc632ccc(cc632)Oc633ccc(cc633)N(c634ccc(cc634)Oc635ccc(cc635)Oc636ccc(cc636)N(c637ccc(cc637)Oc638ccc(cc638)Oc639ccc(cc639)N(c640ccc(cc640)Oc641ccc(cc641)Oc642ccc(cc642)N(c643ccc(cc643)Oc644ccc(cc644)Oc645ccc(cc645)N(c646ccc(cc646)Oc647ccc(cc647)Oc648ccc(cc648)N(c649ccc(cc649)Oc650ccc(cc650)Oc651ccc(cc651)N(c652ccc(cc652)Oc653ccc(cc653)Oc654ccc(cc654)N(c655ccc(cc655)Oc656ccc(cc656)Oc657ccc(cc657)N(c658ccc(cc658)Oc659ccc(cc659)Oc660ccc(cc660)N(c661ccc(cc661)Oc662ccc(cc662)Oc663ccc(cc663)N(c664ccc(cc664)Oc665ccc(cc665)Oc666ccc(cc666)N(c667ccc(cc667)Oc668ccc(cc668)Oc669ccc(cc669)N(c670ccc(cc670)Oc671ccc(cc671)Oc672ccc(cc672)N(c673ccc(cc673)Oc674ccc(cc674)Oc675ccc(cc675)N(c676ccc(cc676)Oc677ccc(cc677)Oc678ccc(cc678)N(c679ccc(cc679)Oc680ccc(cc680)Oc681ccc(cc681)N(c682ccc(cc682)Oc683ccc(cc683)Oc684ccc(cc684)N(c685ccc(cc685)Oc686ccc(cc686)Oc687ccc(cc687)N(c688ccc(cc688)Oc689ccc(cc689)Oc690ccc(cc690)N(c691ccc(cc691)Oc692ccc(cc692)Oc693ccc(cc693)N(c694ccc(cc694)Oc695ccc(cc695)Oc696ccc(cc696)N(c697ccc(cc697)Oc698ccc(cc698)Oc699ccc(cc699)N(c700ccc(cc700)Oc701ccc(cc701)Oc702ccc(cc702)N(c703ccc(cc703)Oc704ccc(cc704)Oc705ccc(cc705)N(c706ccc(cc706)Oc707ccc(cc707)Oc708ccc(cc708)N(c709ccc(cc709)Oc710ccc(cc710)Oc711ccc(cc711)N(c712ccc(cc712)Oc713ccc(cc713)Oc714ccc(cc714)N(c715ccc(cc715)Oc716ccc(cc716)Oc717ccc(cc717)N(c718ccc(cc718)Oc719ccc(cc719)Oc720ccc(cc720)N(c721ccc(cc721)Oc722ccc(cc722)Oc723ccc(cc723)N(c724ccc(cc724)Oc725ccc(cc725)Oc726ccc(cc726)N(c727ccc(cc727)Oc728ccc(cc728)Oc729ccc(cc729)N(c730ccc(cc730)Oc731ccc(cc731)Oc732ccc(cc732)N(c733ccc(cc733)Oc734ccc(cc734)Oc735ccc(cc735)N(c736ccc(cc736)Oc737ccc(cc737)Oc738ccc(cc738)N(c739ccc(cc739)Oc740ccc(cc740)Oc741ccc(cc741)N(c742ccc(cc742)Oc743ccc(cc743)Oc744ccc(cc744)N(c745ccc(cc745)Oc746ccc(cc746)Oc747ccc(cc747)N(c748ccc(cc748)Oc749ccc(cc749)Oc750ccc(cc750)N(c751ccc(cc751)Oc752ccc(cc752)Oc753ccc(cc753)N(c754ccc(cc754)Oc755ccc(cc755)Oc756ccc(cc756)N(c757ccc(cc757)Oc758ccc(cc758)Oc759ccc(cc759)N(c760ccc(cc760)Oc761ccc(cc761)Oc762ccc(cc762)N(c763ccc(cc763)Oc764ccc(cc764)Oc765ccc(cc765)N(c766ccc(cc766)Oc767ccc(cc767)Oc768ccc(cc768)N(c769ccc(cc769)Oc770ccc(cc770)Oc771ccc(cc771)N(c772ccc(cc772)Oc773ccc(cc773)Oc774ccc(cc774)N(c775ccc(cc775)Oc776ccc(cc776)Oc777ccc(cc777)N(c778ccc(cc778)Oc779ccc(cc779)Oc780ccc(cc780)N(c781ccc(cc781)Oc782ccc(cc782)Oc783ccc(cc783)N(c784ccc(cc784)Oc785ccc(cc785)Oc786ccc(cc786)N(c787ccc(cc787)Oc788ccc(cc788)Oc789ccc(cc789)N(c790ccc(cc790)Oc791ccc(cc791)Oc792ccc(cc792)N(c793ccc(cc793)Oc794ccc(cc794)Oc795ccc(cc795)N(c796ccc(cc796)Oc797ccc(cc797)Oc798ccc(cc798)N(c799ccc(cc799)Oc800ccc(cc800)Oc801ccc(cc801)N(c802ccc(cc802)Oc803ccc(cc803)Oc804ccc(cc804)N(c805ccc(cc805)Oc806ccc(cc806)Oc807ccc(cc807)N(c808ccc(cc808)Oc809ccc(cc809)Oc810ccc(cc810)N(c811ccc(cc811)Oc812ccc(cc812)Oc813ccc(cc813)N(c814ccc(cc814)Oc815ccc(cc815)Oc816ccc(cc816)N(c817ccc(cc817)Oc818ccc(cc818)Oc819ccc(cc819)N(c820ccc(cc820)Oc821ccc(cc821)Oc822ccc(cc822)N(c823ccc(cc823)Oc824ccc(cc824)Oc825ccc(cc825)N(c826ccc(cc826)Oc827ccc(cc827)Oc828ccc(cc828)N(c829ccc(cc829)Oc830ccc(cc830)Oc831ccc(cc831)N(c832ccc(cc832)Oc833ccc(cc833)Oc834ccc(cc834)N(c835ccc(cc835)Oc836ccc(cc836)Oc837ccc(cc837)N(c838ccc(cc838)Oc839ccc(cc839)Oc840ccc(cc840)N(c841ccc(cc841)Oc842ccc(cc842)Oc843ccc(cc843)N(c844ccc(cc844)Oc845ccc(cc845)Oc846ccc(cc846)N(c847ccc(cc847)Oc848ccc(cc848)Oc849ccc(cc849)N(c850ccc(cc850)Oc851ccc(cc851)Oc852ccc(cc852)N(c853ccc(cc853)Oc854ccc(cc854)Oc855ccc(cc855)N(c856ccc(cc856)Oc857ccc(cc857)Oc858ccc(cc858)N(c859ccc(cc859)Oc860ccc(cc860)Oc861ccc(cc861)N(c862ccc(cc862)Oc863ccc(cc863)Oc864ccc(cc864)N(c865ccc(cc865)Oc866ccc(cc866)Oc867ccc(cc867)N(c868ccc(cc868)Oc869ccc(cc869)Oc870ccc(cc870)N(c871ccc(cc871)Oc872ccc(cc872)Oc873ccc(cc873)N(c874ccc(cc874)Oc875ccc(cc875)Oc876ccc(cc876)N(c877ccc(cc877)Oc878ccc(cc878)Oc879ccc(cc879)N(c880ccc(cc880)Oc881ccc(cc881)Oc882ccc(cc882)N(c883ccc(cc883)Oc884ccc(cc884)Oc885ccc(cc885)N(c886ccc(cc886)Oc887ccc(cc887)Oc888ccc(cc888)N(c889ccc(cc889)Oc890ccc(cc890)Oc891ccc(cc891)N(c892ccc(cc892)Oc893ccc(cc893)Oc894ccc(cc894)N(c895ccc(cc895)Oc896ccc(cc896)Oc897ccc(cc897)N(c898ccc(cc898)Oc899ccc(cc899)Oc900ccc(cc900)N(c901ccc(cc901)Oc902ccc(cc902)Oc903ccc(cc903)N(c904ccc(cc904)Oc905ccc(cc905)Oc906ccc(cc906)N(c907ccc(cc907)Oc908ccc(cc908)Oc909ccc(cc909)N(c910ccc(cc910)Oc911ccc(cc911)Oc912ccc(cc912)N(c913ccc(cc913)Oc914ccc(cc914)Oc915ccc(cc915)N(c916ccc(cc916)Oc917ccc(cc917)Oc918ccc(cc918)N(c919ccc(cc919)Oc920ccc(cc920)Oc921ccc(cc921)N(c922ccc(cc922)Oc923ccc(cc923)Oc924ccc(cc924)N(c925ccc(cc925)Oc926ccc(cc926)Oc927ccc(cc927)N(c928ccc(cc928)Oc929ccc(cc929)Oc930ccc(cc930)N(c931ccc(cc931)Oc932ccc(cc932)Oc933ccc(cc933)N(c934ccc(cc934)Oc935ccc(cc935)Oc936ccc(cc936)N(c937ccc(cc937)Oc938ccc(cc938)Oc939ccc(cc939)N(c940ccc(cc940)Oc941ccc(cc941)Oc942ccc(cc942)N(c943ccc(cc943)Oc944ccc(cc944)Oc945ccc(cc945)N(c946ccc(cc946)Oc947ccc(cc947)Oc948ccc(cc948)N(c949ccc(cc949)Oc950ccc(cc950)Oc951ccc(cc951)N(c952ccc(cc952)Oc953ccc(cc953)Oc954ccc(cc954)N(c955ccc(cc955)Oc956ccc(cc956)Oc957ccc(cc957)N(c958ccc(cc958)Oc959ccc(cc959)Oc960ccc(cc960)N(c961ccc(cc961)Oc962ccc(cc962)Oc963ccc(cc963)N(c964ccc(cc964)Oc965ccc(cc965)Oc966ccc(cc966)N(c967ccc(cc967)Oc968ccc(cc968)Oc969ccc(cc969)N(c970ccc(cc970)Oc971ccc(cc971)Oc972ccc(cc972)N(c973ccc(cc973)Oc974ccc(cc974)Oc975ccc(cc975)N(c976ccc(cc976)Oc977ccc(cc977)Oc978ccc(cc978)N(c979ccc(cc979)Oc980ccc(cc980)Oc981ccc(cc981)N(c982ccc(cc982)Oc983ccc(cc983)Oc984ccc(cc984)N(c985ccc(cc985)Oc986ccc(cc986)Oc987ccc(cc987)N(c988ccc(cc988)Oc989ccc(cc989)Oc990ccc(cc990)N(c991ccc(cc991)Oc992ccc(cc992)Oc993ccc(cc993)N(c994ccc(cc994)Oc995ccc(cc995)Oc996ccc(cc996)N(c997ccc(cc997)Oc998ccc(cc998)Oc999ccc(cc999)N(c1000ccc(cc1000)Oc1001ccc(cc1001)Oc1002ccc(cc1002)N(c1003ccc(cc1003)Oc1004ccc(cc1004)Oc1005ccc(cc1005)N(c1006ccc(cc1006)Oc1007ccc(cc1007)Oc1008ccc(cc1008)N(c1009ccc(cc1009)Oc1010ccc(cc1010)Oc1011ccc(cc1011)N(c1012ccc(cc1012)Oc1013ccc(cc1013)Oc1014ccc(cc1014)N(c1015ccc(cc1015)Oc1016ccc(cc1016)Oc1017ccc(cc1017)N(c1018ccc(cc1018)Oc1019ccc(cc1019)Oc1020ccc(cc1020)N(c1021ccc(cc1021)Oc1022ccc(cc1022)Oc1023ccc(cc1023)N(c1024ccc(cc1024)Oc1025ccc(cc1025)Oc1026ccc(cc1026)N(c1027ccc(cc1027)Oc1028ccc(cc1028)Oc1029ccc(cc1029)N(c1030ccc(cc1030)Oc1031ccc(cc1031)Oc1032ccc(cc1032)N(c1033ccc(cc1033)Oc1034ccc(cc1034)Oc1035ccc(cc1035)N(c1036ccc(cc1036)Oc1037ccc(cc1037)Oc1038ccc(cc1038)N(c1039ccc(cc1039)Oc1040ccc(cc1040)Oc1041ccc(cc1041)N(c1042ccc(cc1042)Oc1043ccc(cc1043)Oc1044ccc(cc1044)N(c1045ccc(cc1045)Oc1046ccc(cc1046)Oc1047ccc(cc1047)N(c1048ccc(cc1048)Oc1049ccc(cc1049)Oc1050ccc(cc							

тезированных таким способом, оценивали по величинам характеристической вязкости 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ при 20°. Причем характеристическая вязкость существенно зависит от суммарной концентрации исходных мономеров в *m*-крезоле. Так, при увеличении концентрации от 10 до 30 вес. % для взаимодействия БЦ и ДФО характеристическая вязкость возрастила от 0,25 до 0,77 дл/г. Дальнейшее увеличение суммарной концентрации затрудняет процесс перемещивания и не приводит к существенному повышению характеристической вязкости. Аналогичные закономерности наблюдали и при поликонденсации БЦ с ДФМ, ТЦГ и ЦДГ с диаминами.

Контроль полноты циклизации осуществляли с помощью методов ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

По окончании синтеза из растворов полиимидов в *m*-крезоле отливали пленки толщиной 15–20 мкм, механические и термические свойства которых измеряли на

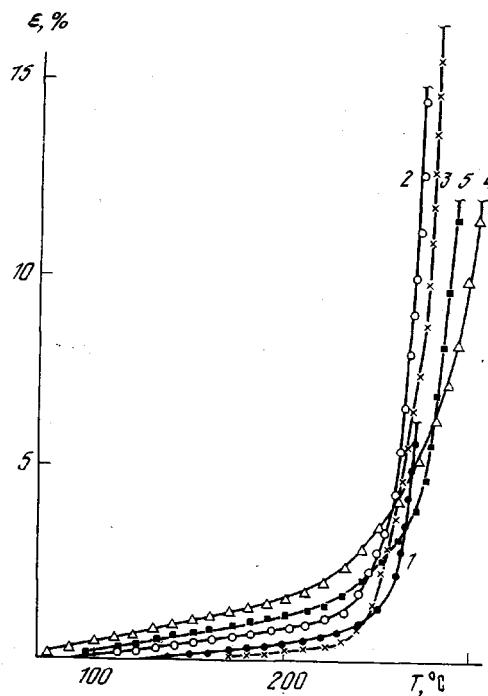


Рис. 1. Термомеханические кривые изотропных пленок из циклоалифатических полиимидов, полученных высокотемпературным синтезом в растворе. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

приборе УМИВ-3 и с помощью метода динамического ТГА на дериватографе при скорости подъема температуры 10 град/мин соответственно. Температуры размягчения определяли из термомеханических кривых (рис. 1). Данные таблицы являются средними из 10 измерений. Ошибка измерений составляла 2–5%.

Анализ приведенных в таблице данных свидетельствует о том, что изотропные пленки из циклоалифатических полиимидов, полученных одностадийным высокотемпературным синтезом, незначительно уступают по прочности на разрыв пленкам из ароматических полиимидов, полученных двухстадийным способом. Значения модуля упругости *E* приближаются к значениям модуля упругости пленок полипиромеллитимидов с аналогичным химическим строением диаминного фрагмента [1]. Как известно [10], механические свойства и термические характеристики полиимидов зависят от степени совершенства химической структуры полиимидных цепей. Разновненность макромолекул полиимидов во многом обусловлена тем, что обычная циклизация в твердой фазе, как правило, не протекает на 100%. Рассматривая полиимиды как статистические сополимеры соответствую-

щих имидов и амидокислот и принимая модель последовательного включения жестких E_{kp} и податливых E_{PAK} элементов химической структуры, можно рассчитать их степень имидизации [10]

$$i = \frac{E_{kp} (E_{obp} - E_{PAK})}{E_{obp} (E_{kp} - E_{PAK})} \cdot 100, \quad (1)$$

где E_{kp} , E_{obp} , E_{PAK} — модули упругости кристаллита, исследуемого образца и образца из полиамидокислоты; i — степень имидизации.

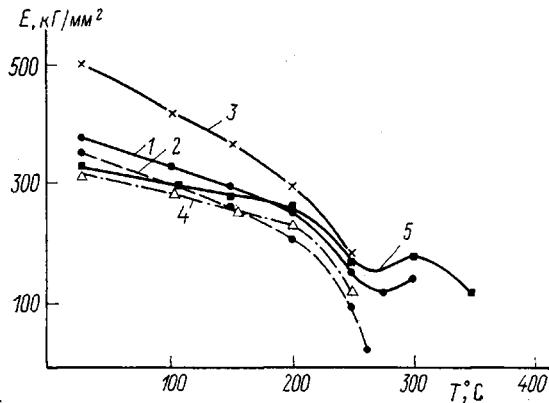


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от температуры для изотропных пленок из циклоалифатических полиимидов, полученных одностадийным высокотемпературным синтезом

Поэтому для сопоставления степени имидизации циклоалифатических полиимидов, полученных нами циклизацией полиамидокислот в растворе i_1 и в твердой фазе i_2 , рассмотрим отношение (2), вытекающее непосредственно из уравнения (1)

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{1 - (E_{PAK}/E_{obp_1})}{1 - \frac{E_{PAK}}{E_{obp_1}}}, \quad (2)$$

здесь E_{obp_1} и E_{obp_2} — модули упругости пленок из полиимидов, синтезированных высокотемпературным одностадийным синтезом и двухстадийным методом соответственно. Из полученного выражения (2) и значений модулей упругости пленок, приведенных в таблице (E и E^*), видно, что для всех исследованных циклоалифатических полиимидов $i_1 > i_2$, так как E_{obp_1} всегда выше E_{obp_2} , т. е. $E > E^*$.

Таким образом, проведение имидизации полиамидокислот в растворе позволяет по сравнению с имидизацией в твердой фазе получать полиимиды разного химического строения с меньшей дефектностью химической структуры макромолекулы.

Температуры размягчения исследованных изотропных пленок, как следует из рис. 1, составляют в среднем 240—270°. Сравнивая эти значения со значениями температур размягчения пленок, полученных двухстадийным методом (таблица), можно заметить, что первые меньше вторых примерно на 30—40°. Данное обстоятельство вызвано, по-видимому, тем, что при получении полиимидных пленок двухстадийным способом образуются более высокомолекулярные продукты за счет межцепных амидных связей [10]. С образованием же последних в свою очередь связано появление недоимидизованных звеньев, что и находит свое отражение в меньших значениях i_2 по сравнению с i_1 . Понижение температур размягчения при переходе от циклизации ПАК в твердой фазе к их циклизации в растворе имеет

практическое значение, поскольку термостойкость пленок при изменении способа их получения остается практически неизменной, а, следовательно, расширяется интервал температур, в котором циклоалифатические полиимиды находятся в размягченном состоянии, что открывает дополнительные возможности для переработки этих полимеров через расплав.

Для оценки теплостойкости исследованных полиимидных пленок нами были изучены также температурные зависимости модуля упругости (рис. 2), поскольку теплостойкость полиимидов наиболее целесообразно характеризовать именно с помощью зависимости $E=f(T)$, а не $\varepsilon=f(T)$ [11, 12]. Из рис. 2 видно, что кривые 1—5 не параллельны друг другу, т. е. степень сохранения упругих свойств E_t/E_{25° явным образом зависит от химического строения полиимида.

На температурных зависимостях модуля упругости (рис. 2) в области 220—270° наблюдается значительный спад E , связанный с переходом полимеров в размягченное состояние, сопровождающийся в случае полимеров 1 и 5 заметным возрастанием модуля упругости при дальнейшем нагревании. По-видимому, после перехода в размягченное состояние эти полиимиды интенсивно структурируются вследствие протекания дополнительных химических реакций. Следует отметить, что подобные эффекты структурирования при высоких температурах наблюдали ранее для ароматических полиимидов [1].

В целом циклоалифатические полиимиды, полученные одностадийным высокотемпературным синтезом в растворе, можно характеризовать как термостойкие полимеры, пленки из которых обладают высокими прочностью, модулем упругости, теплостойкостью при достаточной эластичности.

Существенным преимуществом одностадийного способа получения полиимидов по сравнению с двухстадийным является отсутствие деструктивных процессов при проведении реакции в *m*-крезоле, а полученный раствор полиимида можно непосредственно использовать для изготовления лаков, пленок, волокон, связующих без последующей их термообработки. Растворимость полученных нами полиимидов на основе циклоалифатических тетракарбоновых кислот, по-видимому, обусловлена прежде всего пространственным строением диангидридных фрагментов, приводящим к особенностям межмолекулярной укладки цепей полимеров, к понижению энергии межмолекулярного взаимодействия и к разрыхлению структуры.

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
9 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, Н. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Е. В. Камзолина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 138, 1974.
3. G. M. Bowes, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
4. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A19, 1419, 1977.
5. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1179, 1977.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
7. K. Alder, H. H. Molls, R. Reeber, Liebigs Ann. Chem., 611, 8, 1958.
8. O. Diels, H. Alder, Liebigs Ann. Chem., 490, 257, 1931.
9. С. В. Лавров, А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 1052, 1977.
10. М. М. Котон, Л. А. Шибаев, Ю. Н. Сазанов, Н. Р. Прокопчук, Т. А. Антонова, Докл. АН СССР, 234, 1336, 1977.
11. Л. Е. Утевский, Пласт. массы, 1978, № 1, 60.
12. Н. Р. Прокопчук, В. И. Веттегренъ, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B20, 388, 1978.

THE SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES
OF SOLUBLE CYCLOALIPHATIC POLYIMIDES

*Volozhin A. I., Prokopchuk N. P., Krut'ko E. T.,
Korzhavin L. N., Bronnlikov S. V.*

S u m m a r y

Soluble polyimides based on cycloaliphatic dianhydrides of *1,2,3,4-cys-cyclohexane-tetracarboxylic*, *1,2-cys-3,4-trans - cyclohexane - tetracarboxylic*, *bicyclo-(2,2,3)-octa-7-ien-2,3,5,6-tetracarboxylic acids* and *4,4'-diaminodiphenyl oxide*, *4,4'-diaminodiphenyl methane* are synthesized by the method of high temperature polycondensation in *m-cresol*. The mechanical and thermal properties of the isotropic films obtained are investigated.
