

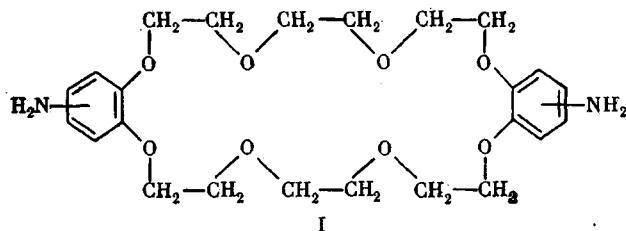
**ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРА
ДИБЕНЗО-(24)-КРАУН-8**

*Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А.,
Романова М. С., Николаева С. Н.*

Ранее нами были получены полиимиды на основе краун-эфира дibenzo-(18)-краун-6. Пленки полученных полиимидов обладают хорошими прочностными свойствами, но имеют небольшие значения относительного удлинения при разрыве (7,8–12,7%) [1].

В развитие этих исследований представлялось интересным получить полиимиды, содержащие в своем составе 24-членный макроцикл дibenzo-(24)-краун-8. Дibenzo-(24)-краун-8 по способу получения и свойствам близок к дibenzo-(18)-краун-6, однако обладает большим по размеру и более гибким полиэфирным кольцом [2]. Поэтому можно было ожидать, что пленки из полиимидов на его основе будут обладать лучшими деформационно-прочностными свойствами.

Дibenzo-(24)-краун-8 был синтезирован, исходя из 1,8-дихлор-3,6-диоксиоктанана и пирокатехина [2]. Затем было проведено нитрование этого соединения. В отличие от дibenzo-(18)-краун-6 нам не удалось обнаружить *цис*- и *транс*-изомеры динитропроизводного дibenzo-(24)-краун-8. Восстановлением динитропроизводного был получен макроциклический диамин I [3].



На основе этого диамина и диангидридов пиromеллитовой кислоты, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, *bis*-(3,4-дикарбоксифенил)эфира резорцина двухстадийным методом получены полиимиды и изучены их некоторые свойства.

Приведенная вязкость растворов образующихся на первой стадии полиимидокислот в ДМФ при 20° составляла 0,66–2,00 дL/g. После термической имидизации полиимиды представляли собой желтого цвета, нерастворимые в полярных растворителях, эластичные пленки.

Свойства изотропных пленок полиимидов на основе макроциклического диамина I

| Полимер, № | Диангидрид кислоты | T° размягч | $\sigma, \kappa\Gamma/cm^2$ | $\varepsilon, \%$ | $E, \kappa\Gamma/cm^2$ |
|---------------|--|-------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------|
| 1 | Пиromеллитовой | 247 | 875 | 36 | 17 800 |
| 2 | 3,3',4,4'-дифенилоксидтетра- карбоновой | 270 | 925 | 5 | 24 400 |
| 3 | <i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксифенил) эфира резорцина | 135 | 1040 | 135 | 22 000 |

Как видно из таблицы, пленки макроциклических полиимидов имеют температуру размягчения от 135 до 270° и обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. В случае макроциклических полиимидов на основе диангидридов пиromеллитовой кислоты и *bis*-(3,4-дикар-

боксифенил)эфира резорцина (полимеры 1 и 3) относительное удлинение при разрыве значительно выше, чем у соответствующих полиимидов на основе дibenzo-(18)-краун-6. В приведенном ряду полиимидов наблюдается понижение температуры размягчения и модуля упругости, а также увеличение разрывного удлинения при замене диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты на диангидрид пиромеллитовой кислоты. Причины этого явления в работе не исследованы. По-видимому, их следует искать в надмолекулярной структуре этих полимеров.

По данным термогравиметрического анализа 10%-ная потеря в весе на воздухе наблюдается при 360–400°. Таким образом, по термостойкости макроциклические полиимиды на основе краун-эфира дibenzo-(18)-краун-6 и краун-эфира дibenzo-(24)-краун-8 оказались похожими.

Исходные вещества. 1,8-дихлор-3,6-диоксиоктан получен взаимодействием триэтиленгликоля с хлористым тионилом в присутствии пиридина [4], т. кип. 75°/1 тор. n_D^{20} 1,4598 (лит. данные n_D^{20} 1,4592).

Дibenzo-(24)-краун-8 получен методом конденсации пирокатехина и 1,8-дихлор-3,6-диоксиоктана в присутствии KOH при нагревании в течение 16 час в атмосфере инертного газа [2]. Продукт представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 106°; выход 14%. Найдено, %: C 64,36, 64,00; H 7,44; 7,24. $C_{24}H_{32}O_8$. Вычислено, %: C 64,30; H 7,10.

При нитровании дibenzo-(24)-краун-8 смесью концентрированной азотной кислоты и ледяной уксусной кислоты в хлороформе получены светло-желтые кристаллы с т. пл. 143–145°. Выход 83,3%. Найдено, %: C 53,80; 53,62; H 5,83; 5,60; N 5,11; 5,19. $C_{24}H_{30}N_2O_{12}$. Вычислено, %: C 53,13; H 5,57; N 5,20.

Динитропроизводное восстанавливали гидразин-гидратом в присутствии Ni-Ренея в растворе в ДМФ при 80°. Выход продукта 74,2%. Диамин I представлял собой кристаллическое вещество с т. пл. 128–130°. Найдено, %: C 59,86; 59,78; H 7,14; 7,09; N 5,77; 5,48. $C_{24}H_{34}N_2O_8$. Вычислено, %: C 60,25; H 7,11; N 5,85.

Для синтеза полимеров были использованы диангидрид пиромеллитовой кислоты; т. пл. 285–286° (из уксусного ангидрида); диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты, т.пл. 224–226° (из уксусного ангидрида); диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенил) эфира резорцина, т.пл. 163–164° (из уксусного ангидрида).

Синтез полиимидов. Полиимиды на основе диамина I получали двухстадийным способом. На первой стадии синтеза полиимидов получали полиамидокислоты (ПАК) в растворе в ДМФ в токе инертного газа при 15°. Пленки готовили из растворов ПАК на стеклянной подложке. Циклизацию ПАК осуществляли нагреванием пленок в вакууме, не снимая их с подложки, при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 280°.

Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ [5]. Изучение термической стабильности полимеров проводили на динамографе в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. C. Волкова, T. M. Киселева, M. M. Когон, Высокомолек. соед., B19, 743, 1977.
2. C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7017, 1967.
3. W. M. Feigenbaum, R. H. Muchel, J. Polymer Sci., 9, A-1, 817, 1971.
4. M. M. Моссумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, М. М. Моридова, Ж. органич. химии, 8, 2031, 1972.
5. A. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.