

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ БИСМАЛЕИНИМИДОВ**

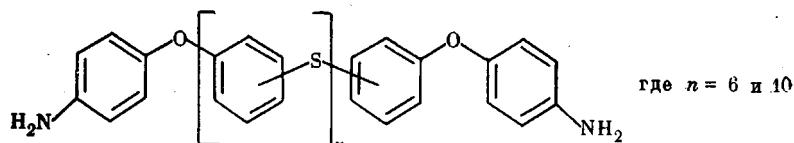
Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Никольский О. Г.,  
Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Ерж Б. В.

Синтезированы новые серосодержащие ароматические бисмалеинимины с различным расстоянием между реакционноспособными малеинimidными группами и определены их температурные характеристики в зависимости от длины фениленсульфидного фрагмента. Методом ДТА и динамического механического анализа установлено, что полимеризация двойных связей в бисмалеинимидах происходит при температурах выше  $T_{\text{пл}}$  кристаллических или  $T_c$  аморфных олигомерных бисмалеинимидов. При исследовании температурных зависимостей  $E'$ ,  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  для бисмалеинимидов в матрице карбового полимида установлено совмещение бисмалеинимида с полимерной матрицей, возрастающее с увеличением длины ароматического фрагмента в бисмалеинимиде, что влияет на температуры релаксационных переходов и химических превращений серосодержащих бисмалеинимидов.

В последние годы бисмалеинимины (БМИ) нашли широкое практическое применение в качестве мономеров для термореактивных, теплостойких полиимидов [1]. Известно, также, что улучшенные термические характеристики имеют полимеры с фениленсульфидными фрагментами между звеньями БМИ [2]. В связи с этим целесообразно ввести фениленсульфидные группировки непосредственно в БМИ и исследовать их термические свойства.

Из литературы известны БМИ с ароматическими серосодержащими фрагментами: N,N'-(4,4'-дифенилдисульфид)-[3]; N,N'-(4,4'-дифенилсульфон)-[4], а также N,N'-( $\alpha$ , $\omega$ -олигоариленсульфоноксид)-бисмалеинимины [5].

В настоящей работе серосодержащие БМИ синтезированы конденсацией малеинового ангидрида с 4,4'-диаминоdifенилсульфидом, 1,4-бис-(4'-аминофенилтио)бензолом; 4,4'-бис-(4'-аминофенилтио)дифенилсульфидом, а также с телехелатными олигофениленсульфиддиаминами формулы

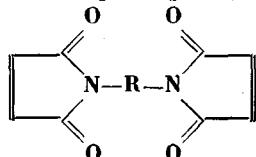


Полученные с выходом до 96% БМИ (табл. 1) представляют собой желтые растворимые в полярных органических растворителях порошки. БМИ, полученные из индивидуальных диаминов (БМИ 1–3) – кристаллические вещества, а из олигомерных – аморфные продукты (БМИ 4–5).

В масс-спектрах БМИ 1–3 наиболее интенсивными являются пики молекулярных ионов этих соединений с  $m/z=376$ , 484 и 592 соответственно. Поскольку в продуктах фрагментации всех БМИ не обнаружены пики ионов  $M^+=44$ , соответствующих выделению  $\text{CO}_2$ , то это свидетельствует

Таблица 1

## Некоторые свойства серосодержащих бисмалеинимидов



Обозначение	R	Элементный анализ (найдено/вычислено), %				$T_{пл}^0$	Выход, %	M *
		C	H	N	S			
БМИ-1		63,93	3,20	7,32	8,25	181–182	95	376
		63,85	3,21	7,44	8,52			
БМИ-2		65,04	3,54	6,64	12,98	255–257	87	484
		64,46	3,31	5,79	13,22			
БМИ-3		64,83	3,49	4,33	15,83	185–186	85	592
		64,85	3,40	4,73	16,23			
БМИ-4		65,31	3,71	2,83	18,38	90–105 **	72	900 ***
		65,64	3,64	2,55	17,95			
БМИ-5		65,62	4,13	2,08	22,35	105–120 **	93	1250 ***
		65,98	3,58	1,79	22,51			

\* Масс-спектрометрия.

\*\* Температура размягчения.

\*\*\* Эбулиоскопия в хлороформе.

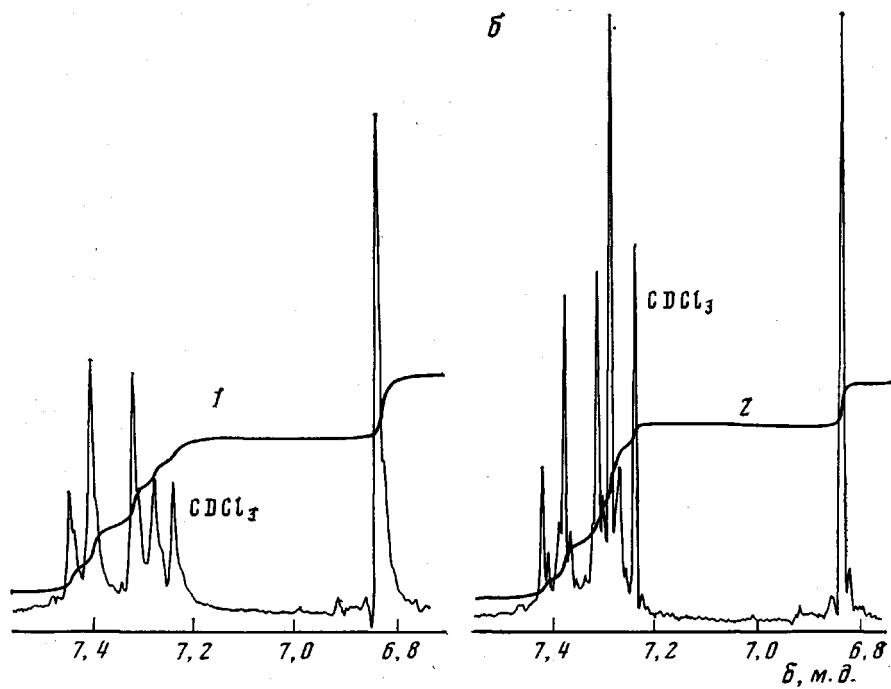
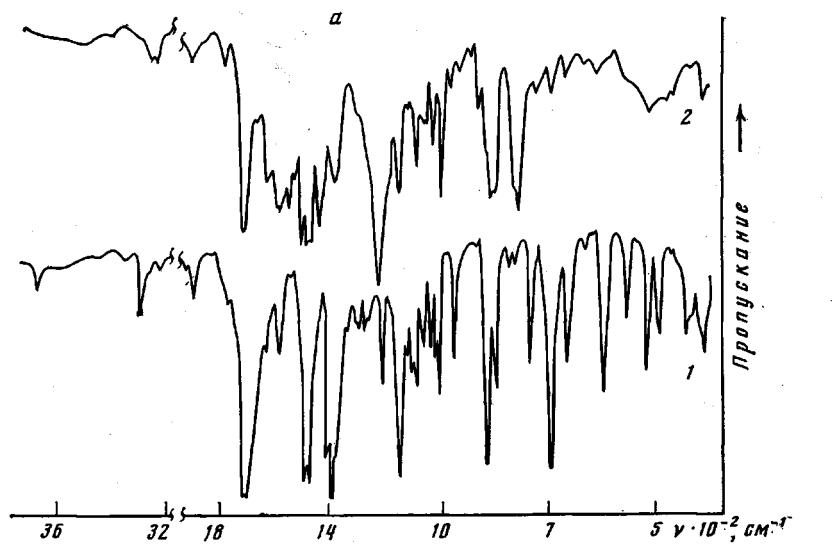
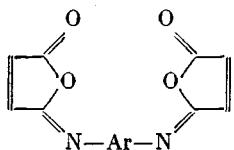


Рис. 1. ИК- (а) и ПМР-спектры (б) серосодержащих БМИ. а: 1 – БМИ-2, 2 – БМИ-4; б: 1 – БМИ-1, 2 – БМИ-2. ПМР-спектры сняты в растворе  $\text{CDCl}_3$

об отсутствии изоимидных структур



на возможность образования которых при синтезе БМИ указывали ранее [6].

ИК-спектры БМИ имеют характеристическую полосу карбонильной группы при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , в то время как изомалеинимиды имеют две полосы поглощения при  $1785$  и  $1695 \text{ см}^{-1}$  [6]. В спектрах синтезированных соединений (рис. 1, а) наблюдается сильное поглощение, характерное для

имидов при  $1710\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения при  $3100$  (валентные колебания  $-\text{CH}=\text{CH}-$ );  $1370-1390$  (деформационные  $-\text{HC}=\text{CH}-$ );  $1490$  и  $1590$  (скелетные  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  $1090$  ( $\text{C}_{\text{ap}}-\text{S}$ );  $820\text{ см}^{-1}$  (деформационные  $1,4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); кроме того, в спектрах олигомерных БМИ 4–5 имеются дополнительные пики полос в области  $1240$  (простая эфирная связь);  $760\text{ см}^{-1}$  (деформационные  $1,2-\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Спектры ПМР бисмалеинимидов представляют собой систему  $\text{AA}'\text{BB}'$ , образованную протонами ароматических колец с  $I_{\text{AB}}=9\text{ Гц}$  и хим. сдвигами

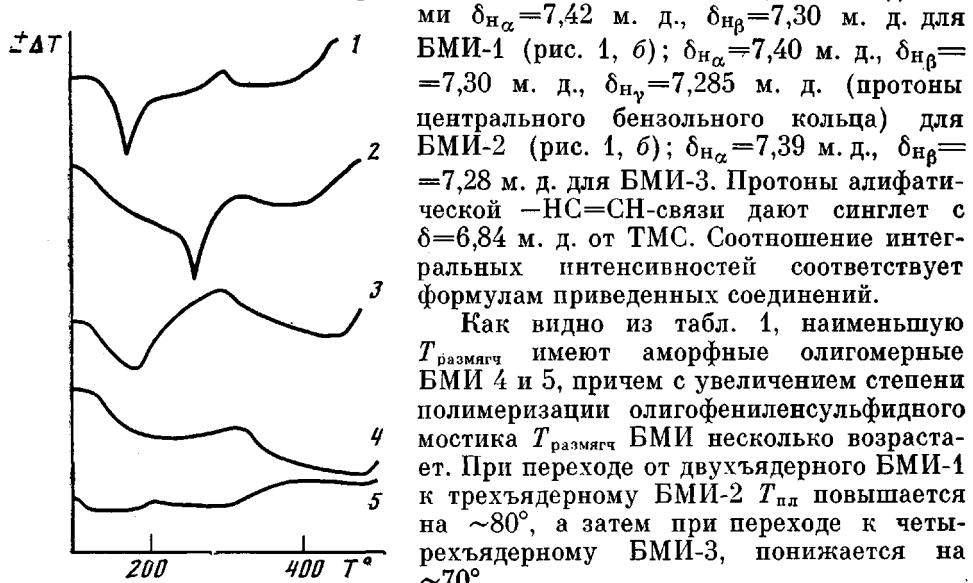


Рис. 2. Кривые ДТА серосодержащих БМИ 1–5 (табл. 1)

самых высоких температур плавления. Наименьшую  $T_{\text{плав}}$  имеют аморфные олигомерные БМИ 4 и 5, причем с увеличением степени полимеризации олигофениленсульфидного мостика  $T_{\text{плав}}$  БМИ несколько возрастает. При переходе от двухъядерного БМИ-1 к трехъядерному БМИ-2  $T_{\text{плав}}$  повышается на  $\sim 80^\circ$ , а затем при переходе к четырехъядерному БМИ-3, понижается на  $\sim 70^\circ$ .

Вероятно, такое поведение серосодержащих БМИ обусловлено особенностями их кристаллической структуры, и в первую очередь влиянием на нее фениленсульфидных звеньев и типа заместителя, поскольку аналогичная зависимость  $T_{\text{плав}}$  от числа фениленсульфидных звеньев наблюдается и у исходных динитро- и диаминопроизводных в отличие от незамещенных фениленсульфидов (табл. 2).

Поскольку синтезированные БМИ представляют интерес в качестве полимеризационноспособных связующих, то исследовали полимеризацию двойных связей в БМИ методом ДТА (рис. 2). Как видно, эндотермические пики плавления БМИ 1–3 соответствуют температурам плавления БМИ, определенным на микронагревательном столике. Полимеризационные же процессы в БМИ, как следует из экзотермических пики на кривых ДТА, происходят при температурах выше  $T_{\text{плав}}$  с максимумом пики

Таблица 2

Зависимость температуры плавления фениленсульфидов от длины цепи и типа заместителя

Соединение	Температура плавления, °С			
	R=—H	R=—NO <sub>2</sub>	R=—NH <sub>2</sub>	R=—N CO—CH    CO—CH
R——S——R	-40[7]	154[9]	107–108[12]	181–182
R——S——S——R	80[8]	208–209[10]	161–162[10]	255–257
R——S——S——S——R	110[8]	137–138[11]	128–129[11]	185–186

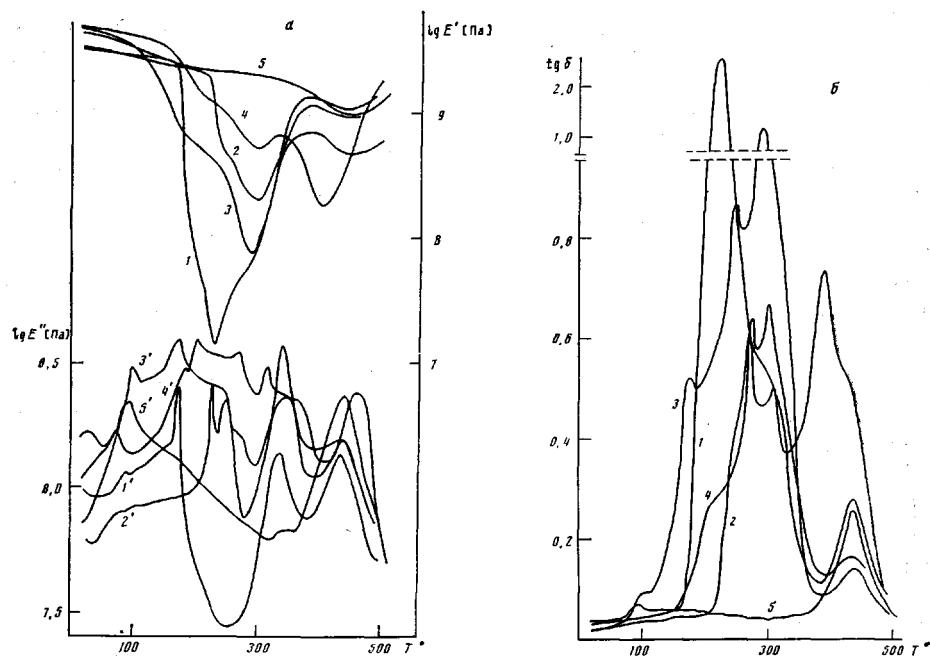
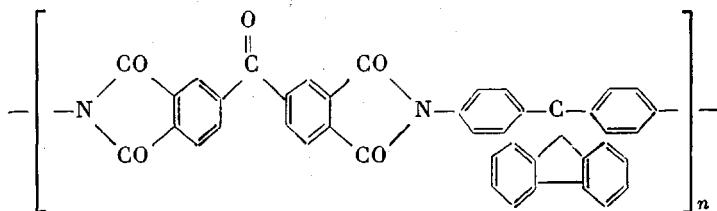


Рис. 3. Температурные зависимости  $E'$  (1-5),  $E''$  (1'-5') (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (1-5) (б) полимера на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и анилинфлуорена (5, 5') и его композиций с 30 вес.% БМИ-1 (1, 1'), БМИ-2 (2, 2'), БМИ-3 (3, 3') и БМИ-4 (4, 4')

~300° и заканчиваются при 350–400°. В олигомерных БМИ 4–5 эти пики менее выражены, что обусловлено, по-видимому, меньшим относительным содержанием в них двойных связей, а также их фазовым состоянием. При дальнейшем повышении температуры происходит термодеструкция.

Для более точного отнесения термоинициированных реакций и фазовых переходов полученные БМИ исследовали методом динамического механического анализа (DMA), который был разработан для изучения фазовых, релаксационных и химических превращений реакционноспособных соединений [13–17]. По этому методу исследуемое соединение вводят в матрицу теплостойкого полимера через их совместный раствор с последующим испарением растворителя и образованием пленки, содержащей реакционноспособное соединение. Эти пленки затем подвергают DMA. Следует обратить внимание, что само наличие и температурное положение переходов исследуемого соединения могут определяться степенью его смешения с матрицей и различными граничными условиями образования фаз при переходе от индивидуального соединения к смеси. В общем случае с уменьшением степени дисперсности и ухудшением совместимости исследуемого соединения с матрицей его характеристики в смеси приближаются к свойствам индивидуального соединения. Кроме того, для проведения такого анализа при выборе конкретной полимерной матрицы целесообразно свести к минимуму возможность химических взаимодействий реакционноспособного соединения с матрицей.

В настоящей работе в качестве теплостойкой полимерной матрицы, обеспечивающей необходимый рабочий диапазон температур для исследования температурных переходов в ряду серосодержащих БМИ, использовали растворимый карбодиимид ПИ формулы<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Я. С. Выгодскому за предоставленный образец карбодиимида.

На рис. 3 представлены температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$ , модуля потерь  $E''$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  пленок, содержащих 30 вес.% серосодержащих БМИ, а также исходного ПИ. Сначала проанализируем значения температур плавления БМИ<sup>2</sup> и релаксационного  $\alpha$ -перехода ПИ в смесях и в исходных компонентах. Смеси, содержащие БМИ-1 и БМИ-2, в области плавления характеризуются резким падением  $E'$  и острыми пиками (соответственно при 176 и 227°) на температурной зависимости  $E''$ . Эти значения несколько ниже температур плавления индивидуальных БМИ-1 (181–182°) и БМИ-2 (255–257°). Для смеси с БМИ-3, несмотря на то, что исходный БМИ имеет кристаллическую структуру ( $T_{\text{пл}}=185–186^{\circ}$ ) согласно данным ДМА, плавления не наблюдается. Для исходного ПИ область стеклования определяется основным очень размытым релаксационным  $\alpha$ -переходом, лежащим около 350°, что следует из рассмотрения температурных зависимостей  $E'$ ,  $E''$  и  $\tan \delta$ .

Интервал температур, в котором для ПИ наблюдается переход к наиболее резкому падению динамического модуля и имеет место возрастание потерь ( $E''$  и  $\tan \delta$ ), отвечает началу  $\alpha$ -релаксационного процесса. Его дальнейшее развитие с повышением температуры ограничивается все возрастающей ролью процессов структурирования, протекающих в той же области температур, что приводит к появлению минимума на температурной зависимости  $E'$  и максимумов  $E''$  и  $\tan \delta$  около 440°. Присутствие в ПИ-матрице серосодержащих БМИ заметно не влияет ни на температурное положение этих максимумов, ни на характер температурной зависимости  $E'$  в случае смесей с БМИ-1, БМИ-2, БМИ-3, но существенно понижает температуру минимума  $E'$  (до 400°) для смеси с БМИ-4.

Проведенное сравнительное исследование характерных температурных переходов, наблюдавшихся в исходных серосодержащих БМИ, ПИ и в их смесях, показало наличие взаимодействия между компонентами смеси, влияющего на температуры переходов. Это взаимодействие, по-видимому, влияет на температуры релаксационных переходов и химических превращений серосодержащих БМИ, находящихся в полимерной матрице.

Смеси, содержащие аморфную фазу БМИ-3 и БМИ-4, в области стеклования характеризуются более плавными уменьшением  $E'$  и возрастанием  $E''$  и  $\tan \delta$  (по отношению к изменению  $E'$  при плавлении кристаллических фаз БМИ-1 и БМИ-2 в смесях с ПИ). Точная оценка  $T_c$  БМИ-3 и БМИ-4 не представляется возможной, поскольку процесс размораживания молекулярной подвижности в этих смесях происходит в температурной области вторичной релаксации ПИ (температурная область потерь лежит ниже его  $T_c$ ) и, по-видимому, инициирует начало химических превращений в указанных БМИ. Поэтому укажем только на то, что области перегиба зависимости  $E'$  от температуры находятся при 100–110 и 140–150° соответственно для смесей с БМИ-3 и БМИ-4. Наблюдаемые на температурной зависимости  $E'$  ступеньки для смесей с БМИ-2, БМИ-3, БМИ-4, а также перегиб и минимум для смеси с БМИ-1 в области 180–240°, очевидно, связаны с полимеризацией БМИ по двойным связям. Она реализуется вследствие размораживания молекулярной подвижности в БМИ в процессе плавления БМИ-1 и БМИ-2 и в процессе расстекловывания аморфных БМИ-3 и БМИ-4. Указанная температурная область характеризуется интенсивным рассеянием механической энергии, что выражается в весьма высоких значениях  $\tan \delta$ . При этом соответствующие максимумы  $\tan \delta$ , лежащие для смесей с БМИ-2, БМИ-3 и БМИ-4 около 290°, а для смеси с БМИ-1 около 230°, определяют общий уровень подвижности системы и отвечают моменту выравнивания скоростей процесса размораживания молекулярной подвижности и процесса полимеризации серосодержащих БМИ, что соответствует минимумам на зависимости  $E'$  от температуры. С увеличением температуры характер изменения  $E'$ ,  $E''$  и  $\tan \delta$  определяется главным образом скоростью полимеризации.

<sup>2</sup> Определены методом ДТА.

Анализ температурных зависимостей  $E'$  и  $E''$  позволяет рассмотреть кинетику образования сетчатых структур в процессе полимеризации. Процесс образования сетчатых структур резко увеличивает  $E'$  и характеризуется хорошо разрешенными пиками потерь  $E''$ . Относительное увеличение  $E'$  определяет количественный вклад и конкретную структуру образующейся сетки. Относительная высота пиков  $E''$  с максимумами при  $335\text{--}345^\circ$  для смесей с БМИ-1, БМИ-2, БМИ-3 и  $\sim 315^\circ$  для смеси с БМИ-4 характеризует скорость образования сетчатых структур, причем максимальной скорости отвечают температуры максимумов пиков  $E''$ . При температурах  $380\text{--}390^\circ$  (температуры максимумов  $E'$  и минимумов  $E''$  и  $\text{tg } \delta$ ) процесс полимеризации с образованием сетчатых структур для смесей с БМИ-1, БМИ-2 и БМИ-3 в основном завершается. В случае смеси с БМИ-4 максимум  $E'$  и минимум  $\text{tg } \delta$  достигается при  $330\text{--}340^\circ$ , что существенно ниже, чем для других рассмотренных смесей. В данном случае трудно определить, отвечает ли это завершению процесса образования сетчатых структур за счет полимеризации БМИ-4 или лишь его временному замедлению из-за начала  $\alpha$ -перехода в ПИ, так как введение в химическую структуру БМИ-4 шарнирных кислородных связей нарушает структурную однородность молекул исследуемого ряда БМИ и сеток на их основе. В частности, присутствие в цепи кислородных мостиков может способствовать улучшению его совместимости с ПИ путем усиления его физических (например диполь-дипольных) взаимодействий с матрицей, что, возможно, и является причиной отличия характера  $\alpha$ -перехода в ПИ от переходов в его смесях с другими БМИ. Можно предположить, что наряду с размораживанием молекулярной подвижности в ПИ и началом его структурирования возможно протекание химических реакций сшивания с участием БМИ-4. В общем случае для данной смеси скорость структурирования определяется пиком  $E''$  с максимумом при  $460^\circ$ , а глубина процесса — относительным увеличением  $E'$ , начиная от температуры  $\sim 400^\circ$ , при которой наблюдается минимум на зависимости  $E'$ .

Синтезированы новые серосодержащие ароматические бисмалеинимины с различным расстоянием между реакционноспособными малеинимидными группами и определены их температурные характеристики в зависимости от длины фениленсульфидного фрагмента. Методом ДТА и ДМА установлено, что полимеризация двойных связей в БМИ происходит при температурах выше  $T_{\text{пл}}$  кристаллических или  $T_c$  аморфных олигомерных БМИ.

При исследовании температурных зависимостей  $E'$ ,  $E''$  и  $\text{tg } \delta$  для БМИ 1–4 в матрице кардового ПИ установлено совмещение БМИ с полимерной матрицей, возрастающее с увеличением длины ароматического фрагмента в БМИ, что оказывает влияние на температуры релаксационных переходов и химических превращений серосодержащих БМИ.

Проведенный динамический механический анализ композиционных систем, состоящих из введенных в матрицу теплостойкого полимера БМИ, показал, что ДМА обладает чрезвычайно высокой чувствительностью не только при анализе релаксационных переходов, но и при анализе химических превращений, претерпеваемых реакционноспособными веществами в процессе их нагревания. В случае исследованного ряда серосодержащих индивидуальных и олигомерных соединений показано влияние химического строения, молекулярной массы и способности к кристаллизации олигомерных соединений на фазовые и релаксационные переходы и связанные с ними химические превращения, обусловленные раскрытием двойных связей. Одновременно получены динамические механические характеристики ( $E'$ ,  $E''$ ,  $\text{tg } \delta$ ) композиционных систем, образующихся в результате термообработки вплоть до высоких температур исходных композиций упомянутого выше кардового ПИ с различными серосодержащими БМИ.

4,4'-Диаминодифенилсульфид и 1,4-бис-(4'-аминофенилтио)бензол получали по методикам [10, 12], т. пл.  $107,5\text{--}108^\circ$  и  $161\text{--}162^\circ$  соответственно (по литературным данным т. пл.  $107\text{--}108^\circ$  [12] и  $161\text{--}162^\circ$  [10]).

**4,4'-бис-(4"-аминофенилтио)дифенилсульфид (I).** К суспензии 42,9 г (0,3 моль)  $\text{Cu}_2\text{O}$  в 750 мл  $\text{EtOH}$  добавляли 108,5 г (0,7 моль) 4-нитротиофенола, смесь кипятили 2 ч до полного исчезновения окраски раствора. К полученному раствору добавляли 460 мл ДМФА и 92,8 г (0,27 моль) 4,4'-дигромдифенилсульфида, после чего нагревали смесь с прямым ходильником, отгоняя  $\text{EtOH}$ ; по достижении  $150^\circ$  добавляли 27,6 мл Ру и 460 мл N-метил-2-пирролидона, затем поднимали температуру смеси до  $160^\circ$  и выдерживали в течение 3,5 ч. Раствор охлаждали до  $15^\circ$ , выпавший осадок 4,4'-бис-(4"-нитрофенилтио)дифенилсульфида (II) отфильтровывали, промыли водой и сушили. Выход 112,3 г (87,3%), т. пл.  $138\text{--}139^\circ$  (ДМФА), литературные данные т. пл.  $137\text{--}138^\circ$  [11]. Найдено, %: С 59,49; Н 2,98; N 5,95; S 19,40.  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 58,54; Н 3,25; N 5,69; S 19,51.

Восстановление II до I проводили по методике [10]. Выход 87,6%, т. пл.  $128\text{--}129^\circ$  ( $\text{EtOH}$ ); литературные данные т. пл.  $128\text{--}129^\circ$  [11]. Найдено, %: С 66,37; Н 4,68; N 6,27; S 22,40.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_3$ . Вычислено, %: С 66,67; Н 4,63; N 6,48; S 22,22.

Олигомерные диамины получали из олигофениленсульфидов, синтезированных сополиконденсацией смеси *n*- и *o*-дихлорбензолов, взятых в соотношении 1,5 : 1 моль соответственно, с двукратным избытком сульфида натрия в среде N-метил-2-пирролидона при  $200^\circ$  в течение 6 ч по аналогии с работой [18]. После чего проводили замещение концевых групп Cl избытком 4-аминофенолата натрия по аналогии с работой [19].

Бисмалеинимиды получали из соответствующих индивидуальных диаминов аналогично методике [4], а из олигомерных – аналогично работе [5]. Выход и некоторые свойства БМИ приведены в табл. 1.

Температуру плавления определяли на микронагревательном столике Коффера (ГДР).

Масс-спектры сняты на спектрометре MS-30; ПМР-спектры получены на спектрометре «Bruker WR-200SY», в растворе хлороформ-*d*<sub>1</sub>; а ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr.

ДТА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия), нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин.

Динамические механические исследования проводили на пленках толщиной 60–80 мкм, полученных на целлофановой подложке из совместного раствора в хлороформе при испарении растворителя при комнатной температуре. Из этих пленок, предварительно высущенных при  $80^\circ$  в течение 4 ч в вакууме (остаточное давление  $4\cdot10^{-3}$  кПа), вырезали образцы размером 22·2 мм. Измерения проводили на установке, описанной в работе [20], в интервале температур  $20\text{--}500^\circ$  на воздухе со скоростью нагревания 2 град/мин в диапазоне частот 70–160 Гц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дорошенко Ю. Е., Саморядов А. В., Коршак В. В. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. «Химия и технология высокомолекулярных соединений». М.: ВИНИТИ, 1982, т. 17, с. 3.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 391; Сергеев В. А., Неделькин В. И. Acta Polymerica, 1982, B, 33, № 11, S. 647.
3. Пращукина А. С., Фельдштейн М. С., Игнатьевна Р. А., Петрова С. Б., Араманова И. Г. В кн.: Органические соединения серы. Рига: Зиннатне, 1976, т. 1, с. 365.
4. Kumar D. Chem. and Ind., 1981, № 6, p. 189.
5. Kwiatkowski G. T., Roberson L. M., Brode G. L., Bedwin A. W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 4, p. 961.
6. Sauers C. K. J. Organ. Chem., 1969, v. 34, № 8, p. 2275; Cotter R. J., Sauers C. K., Whelan J. M. J. Organ. Chem., 1961, v. 26, № 1, p. 10.
7. Справочник химика/Под ред. Никольского Б. П. Л.: Химия, 1971, т. 2, с. 1040.
8. Montaudo G., Bruno G., Moravigna P., Finocchiaro P., Centineo G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 65.
9. Fromm E., Wittmann J. Ber., 1908, B, 41, № 11, S. 2264.
10. Юферов А. М., Аккуратова О. Л., Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 12, с. 2794.
11. Глаз А. Ш., Иванов А. В., Андрианов В. Ф., Каминский А. Я., Глаз А. И. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула: Госпединститут, 1976, вып. 7, с. 38.
12. Moore M. J., Johnson T. B. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, № 7, p. 1287.
13. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.
14. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Слонимский Г. Л. В кн.: Тез. докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 5.
15. Кочергин Ю. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977. 190 с.
16. Никольский О. Г., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. Механика композит. материалов, 1980, № 5, с. 901.
17. Кочергин Ю. С., Травникова А. П., Аскадский А. А., Кронгауз Е. С., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 839.
18. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Устькачкинцев А. И., Глебышев Б. С., Якобсон Б. В., Коган А. С., Лепилин В. Я., Мисюров В. И. А. с. 627141 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1978, № 37, с. 101.

19. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Никитина В. Ю., Ливен А. В., Юнников В. В., Ерж Б. В. А. с. 857162 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1981, № 31, с. 119.  
20. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Нурмухамедов Ф. Н., Алексеев В. Д. Высоко-  
молек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 232.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
25.I.1985

Кемеровское научно-производственное  
объединение «Карболит»

SYNTHESIS AND THERMAL CHARACTERISTICS  
OF NEW SULFUR-CONTAINING BISMALEIMIDES

Sergeev V. A., Nedel'kin V. I., Yuferov Ye. A., Nikol'skii O. G.,  
Askadskii A. A., Slonimskii G. L., Yorzh B. V.

S u m m a r y

New sulfur-containing aromatic bismaleimides having various distance between reactive maleimide groups have been synthesized and their thermal characteristics for various lengths of phenylene sulfide fragment have been determined. It was shown by DTA and dynamic mechanical analysis methods that polymerization via double bonds proceeds at temperatures above  $T_m$  of crystalline and  $T_g$  of amorphous oligomer bismaleimides. From the temperature dependences of  $E'$ ,  $E''$  and  $\tan \delta$  for bismaleimides in the card polyimide matrix the compatibility of bismaleimide with the polymer matrix was concluded being increased with increase of the length of the aromatic fragment in bismaleimide and affecting the temperatures of relaxational transitions and chemical transformations in sulfur-containing bismaleimides.