

Введение ТБФС как в готовый полимер (кривая 9), так и в мономер (кривая 5) оказывает значительный стабилизирующий эффект, сохраняющийся и после переосаждения образца (кривая 6).

Спектрофотометрическим методом в переосажденном полимере обнаружена сурьма в количестве  $(6-8) \cdot 10^{-4}$  вес. %.

Ранее показано [11], что добавки трифенилсурьмы стабилизируют термоокислительную деструкцию ПММА, синтезированного на ДАК. Пересчет минимального количества трифенилсурьмы, введенной в полимер авторами работы [11], на содержание в ней сурьмы удовлетворительно согласуется с данными спектрофотометрического анализа, полученными в настоящей работе.

О составе продуктов превращения сурьмаорганического пероксида судить трудно. В составе полимеризата могут быть как остатки пероксида, участвовавшие в инициировании, так и продукты его негомолитического превращения [4].

Можно предположить, что сурьмасодержащие продукты термического превращения пероксида, взаимодействуя с алкилперокси-радикалами или гидропероксидными группами полимера, ингибируют термоокислительную деструкцию ПММА, полученного на системе ТБФС – ТИББ.

Авторы благодарят Г. А. Разуваева за проявленный интерес к работе и обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Додонов В. А., Иванова Ю. А., Разуваев Г. А. А. с. 526165 (СССР). Опубл. в Б. И., 1979, № 30, с. 267.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
3. Вайсбергер А., Проскаэр Д., Ридик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
4. Разуваев Г. А., Зиновьев Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 9, с. 2007.
5. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Киселев В. Г. Журн. общ. химии, 1966, т. 36, № 1, с. 62.
6. Малышева В. А., Замотова А. В., Киселева Р. Л. В кн.: Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972, с. 213.
7. Стенли Э. В кн.: Аналитическая химия полимеров/Под ред. Клейна Г. М. Изд-во иностр. лит., 1963, с. 22.
8. Neill J. C. Европ. Ройшерг J., 1968, v. 4, № 1, p. 21.
9. Додонов В. А., Аксенова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 6, с. 422.
10. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974, с. 66.
11. Кочнева Л. С., Терман Л. М., Семчиков Ю. Д., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 531.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
20.IX.1985

УДК 541.64.542.954:547.553

#### РАСТВОРИМЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИХЛОР-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н.,  
Фидлер С. Х., Серков Б. Б., Дильтерев П. В.

Ароматические ПИ, являющиеся продуктами взаимодействия ароматических диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [1–3], являются наиболее широко распространенными и практически важными представителями термостойких гетероциклических полимеров.

В качестве мономеров, в частности ароматических диаминов, для получения ПИ использован большой набор соединений карбоциклического [1–4] и гетероциклического [5] рядов, однако лишь немногие из этих диаминов доступны и выпускаются в достаточных количествах. Это положение представляется особенно справедливым применительно к мономерам для получения ПИ со специальными свойствами — повышенной огнестойкостью [6], растворимостью в органических растворителях [7] и т. д. В связи со всем упомянутым выше трудно объяснить незначительный интерес исследователей [8] к использованию для получения ПИ 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (I) — продукта взаимодействия *o*-хлоранилина с формальдегидом, широко используемого в качестве отвердителя эпоксидных олигомеров [9]. Единственное упоминание в периодической литературе об использовании этого диамина для получения ПИ [8] связано с осуществлением взаимодействия его с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в среде диполярных аprotонных растворителей с последующей термической имидизацией полученных поли(*o*-карбокси)-амидов [8]; синтезированные таким образом ПИ не растворились в органических растворителях, а пленки, полученные на их основе, отличались повышенной хрупкостью.

Нами была предпринята попытка осуществления синтеза ПИ на основе соединения I и диангидридов наиболее распространенных ароматических тетракарбоновых кислот — пиromеллитовой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой с применением процесса каталитической полициклизации, включающей мягкое взаимодействие соединения I с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в среде диполярных аprotонных растворителей и последующую имидизацию полученных поли(*o*-карбокси)-амидов непосредственно в реакционных растворах с применением комплекса пиридина с уксусным ангидридом (1 : 1), используемого в качестве катализатора имидизации [3, 4].

Соединение I очищали перекристаллизацией из изопропанола; т. пл. 105–106°, литературные данные 110° [10]. Диангидриды пиromеллитовой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот очищали в соответствии с работой [11], в качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон (МП). Синтез ПИ осуществляли в соответствии со следующей общей методикой: в четырехгорную реакционную колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом для аргона и загрузочной воронкой, помещали 0,01 моля соединения I и 40 мл свежеперегнанного растворителя. К полученному раствору при перемешивании в токе инертного газа прибавляли 0,01 моля диангидрида тетракарбоновой кислоты в виде тонкоизмельченного порошка. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при 20–25°, а на следующий день вводили в нее 0,06 моля (трехкратный избыток) комплекса пиридина с уксусным ангидридом и при перемешивании в токе инертного газа нагревали смесь до кипения в течение 6 ч, после чего охлаждали ее до комнатной температуры и переносили в десятикратный объем воды. Выделившийся ПИ отфильтровывали, тщательно промывали водой, сушили на воздухе и экстрагировали ацетоном, после чего сушили в вакуум-сушильном шкафу при 100°/1 мм рт. ст.

Реакции синтеза ПИ на основе диангидрида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты протекали от начала до конца в гомогенных условиях, тогда как реакции синтеза ПИ на основе пиromеллитового диангидрида протекали с интересными отклонениями от обычно наблюдавшихся явлений. Синтез поли(*o*-карбокси)амида протекал гетерогенно, а имидизация сопровождалась растворением полимера с достижением полной гомогенности реакционной массы, не меняющейся с охлаждением реакционного раствора. Возможно, не наблюдавшаяся нами ранее аномалия в растворимости поли(*o*-карбокси)амида связана с ограниченным конформационным набором этих полимеров, аналогичным отмеченному ранее применительно к полиарилатам на основе 2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)пропана [12].

Строение синтезированных ПИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии, в частности наличием в спектрах всех полимеров максимумов поглощения в областях 1780 и 1720 см<sup>-1</sup> (имида C=O), 1380 см<sup>-1</sup> (тр-

тичный атом N) и  $720\text{ см}^{-1}$ , приписываемых пятичленным имидным циклам [2].

Синтезированные ПИ растворялись на холода в МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1) и *m*-крезоле. Лучшая растворимость этих ПИ по сравнению с аналогичными полимерами, синтезированными термической твердофазной циклизацией [8], обусловлена мягкими условиями каталитической циклизации, нивелирующими возможность протекания деструкции и структурирования полимеров, как было отмечено ранее [13–15] применительно к различным классам полигетероариленов.

Вероятно, эти же обстоятельства определяют и некоторое снижение температур размягчения синтезированных ПИ по сравнению с ПИ, полученными твердофазной циклизацией [8]. ПИ на основе диангидридов пиromеллитовой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот размягчаются при 295 и  $245^\circ$  соответственно, деструктируются в условиях динамического ТГА (воздух, скорость нагревания 4,5 град/мин) в той же температурной области, что и традиционные ПИ [1–3], и характеризуются кислородными индексами, равными  $57 \pm 1,5$ . Вязкостные характеристики растворов этих ПИ ( $\eta_{sp}$  0,5%-ных растворов в МП при  $25^\circ$ ) составляют соответственно 1,5 и 0,8 дL/g.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
3. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
4. Sroog C. E. J. Polymer Sci. Macromolec. Revs, 1976, v. 11, p. 161.
5. Русанов А. Л., Батиров И. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2418.
6. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцов В. Д. В кн.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. Алма-Ата: Наука, 1981, т. 55, с. 29.
7. Clair T. L. St., Clair A. K. St., Smith E. N. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 359.
8. Котон М. М., Романова М. С., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Федорова Л. Г. Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 7, с. 1591.
9. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
10. Mayer M. Вег., 1914, B. 47, S. 1161.
11. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. К., Кэмпбелла Т. В. М.: Мир, 1976.
12. Коршак В. В., Бабушкина Т. А., Васнеев В. А., Виноградова С. В., Васильев А. В., Семин Г. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 8, с. 1921.
13. Коршак В. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 12, с. 2096.
14. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
15. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S. Polymer, 1984, v. 25, p. 1539.

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

Поступила в редакцию  
23.IX.1985