

Ароматические полиимиды с гибкими и жесткими цепями

З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул.Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

Обобщены результаты исследований последних лет в области синтеза полиимидов с предельно гибкими и предельно жесткими цепями. Рассмотрены закономерности образования этих полимеров, их свойства и некоторые аспекты практического использования. Показано, что величина термодинамической жесткости макромолекул является одним из основных факторов, определяющих важнейшие свойства полиимидов и материалов на их основе. Библиография — 85 ссылок.

Оглавление

I. Введение	648
II. Гибкоцепные ароматические полиимиды	648
III. Жесткоцепные ароматические полиимиды	653
IV. Заключение	656

I. Введение

Развитие химии ароматических полиимидов (АПИ) ^{1–5} привело к получению большого количества полигетероариленов, демонстрирующих существенно различные свойства. Одним из наиболее важных факторов, влияющих на свойства АПИ, является жесткость их макромолекул. По этому признаку АПИ можно разделить на две основные группы — гибкоцепные и жесткоцепные полиимиды.

Разработка гибкоцепных полиимидов была стимулирована необходимостью получения хорошо перерабатываемых полиимидов, растворимых в обычных органических растворителях и имеющих широкие «окна» между температурами стеклования и разложения. ^{6–8} В свою очередь, развитие химии жесткоцепных полимеров определялось необходимостью создания высокопрочных и высокомодульных материалов. ^{9, 10}

Молекулярный дизайн гибкоцепных и жесткоцепных полиимидов различен. Гибкоцепные АПИ содержат в основной цепи несимметричные фениленовые циклы (*m*-фениленовые) и группы, увеличивающие гибкость цепи (эфирная, тиоэфирная, изопропилиденная, гексафторизопропилиденная и т.д.), ^{6–8} в то время как в жесткоцепных АПИ макромолекулярная цепь предельно распрямлена и содержит преимущественно симметричные *p*-фениленовые фрагменты и гетероциклы без каких-либо групп, повышающих гибкость цепи. ¹¹

З.Б.Шифрина. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС.

Область научных интересов: термостойкие гетероциклические полимеры. Телефон (095)135 – 9317.

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией.

Область научных интересов: химия поликонденсационных процессов, термостойкие гетероциклические полимеры.

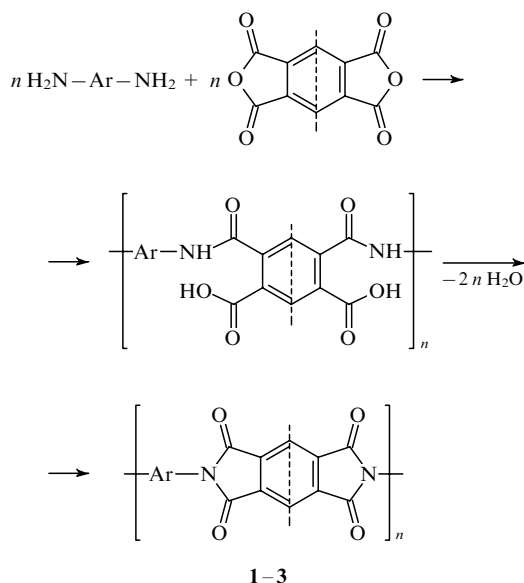
Дата поступления 28 июня 1995 г.

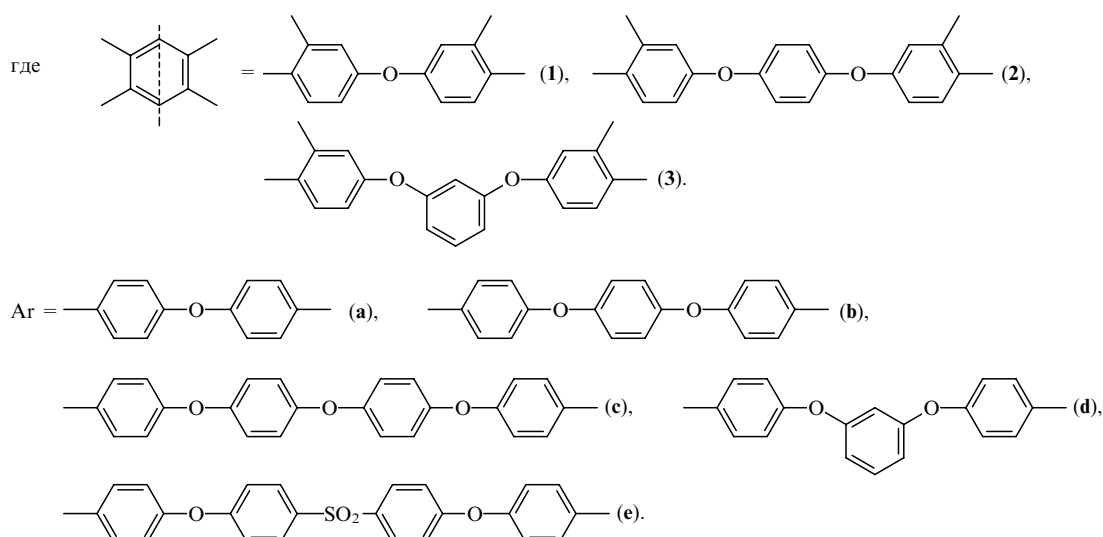
II. Гибкоцепные ароматические полиимиды

Наиболее важными гибкоцепными АПИ являются полиимиды с эфирными группами в основной цепи, так называемые полиэфиримиды (ПЭИ). Большой круг ПЭИ получен в результате взаимодействия различных ароматических диаминов, содержащих эфирные группы, и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с такими же группами ^{1, 12, 13} в соответствии со схемой 1.

Значения сегмента Куна (*A_r*, $\bar{A}$), рассчитанные и определенные экспериментально ^{14, 15} для некоторых ПЭИ на основе диангидрида дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (ДАДФОТК), а также свойства этих ПЭИ, представлены в табл.1.

Схема 1



Таблица 1. Свойства полиимидов на основе дианггирида дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты.^{14, 15}

—Ar—	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ (ТГА)	Свойства пленок			$A_f, \text{\AA}$
			$\sigma, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$	$E, \text{ГПа}$	
	270	450–500	160–200	50–100	3.2	36.4
	290	445	141	16	3.1	36.3
	255	460	140–170	50–75	2.7–3.2	29.9

Использование диаминов с *n*-фениленовыми фрагментами и дианггидридов, содержащих только одну эфирную группу, приводило к ПЭИ с сегментом Куна 30–37 Å и температурой стеклования 255–290°C. При использовании «дианггирида Р» вместо ДАДФОТК были синтезированы ПЭИ **3a–e** с сегментом Куна 26–32 Å и температурой размягчения 175–215°C (табл. 2).

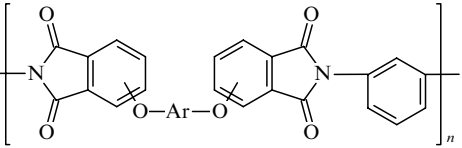
Таблица 2. Некоторые свойства полиэфиримидов **3a–e**.

Поли-эфиримид	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ (ТГА)	Свойства пленок		
			$\sigma, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$	$E, \text{ГПа}$
3a	215	540	120	20	2.6
3b	202	560	125	160	—
3c	174	510	120	90	2.3
3d	197	577	120	160	3.4
3e	205	510	100	60	2.4

Для получения ПЭИ с меньшими значениями сегмента Куна и более низкими температурами стеклования представлялось целесообразным вводить в макромолекулу как можно больше эфирных групп, повышающих гибкость цепи, а также *m*-фениленовые фрагменты. Была синтезирована большая группа бис(фталевых ангидридов), содержащих не менее двух эфирных групп — бис(эфирфталевые ангидриды) (БЭФА). Дианггидриды получали с использованием реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения между бисфенолятами и нитрозамещенными фталимидами или фталонитрилами (схема 2).^{6–8, 16–21}

Реакции БЭФА **4–7** с ароматическими диаминами — *m*-фенилендиамином, 4,4'-диаминодифениловым эфиром, 4,4'-диаминодифенилметаном и т.д. — были проведены по схеме 3.^{22–34} Синтез ПЭИ проводился в расплаве,^{22–26} в амидных растворителях (высокотемпературная поликонденсация)^{27, 28} или в неполярных органических^{22, 23, 29, 30} и фенольных^{31–34} растворителях. Особое внимание было обращено на полимеры, получаемые из дешевого и доступного *m*-фенилендиамина. Некоторые свойства этих полимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства полиэфимидов общей формулы^{6, 18}

								
Исходный БЭФА	Изомер ПЭИ	$[\eta]$, дл·г ⁻¹ ^a	T_g , °C (ДСК)	$T_{10\%}$, °C (ТГА)		Растворимость ^b		
				воздух	N ₂	N-МП	ДМФА	CHCl ₃
4	3,3'	0.57	241	460	500	P	P	HP
	4,4'	0.70	224	500	515	P	HP	HP
5	3,3'	0.53	238	480	480	P	P	P
	4,4'	1.04	227	500	490	P	HP	ЧР
6	3,3'	0.39	236	446	470	P	P	P
	4,4'	0.50	215	460	480	P	P	P
7	3,3'	0.52	231	470	470	P	P	P
	4,4'	0.45	209	480	490	P	HP	P

^a Вязкость η измерена в *m*-крезоле при 25°C. ^b Принятые обозначения: P — растворим, HP — не растворим, ЧР — частично растворим.

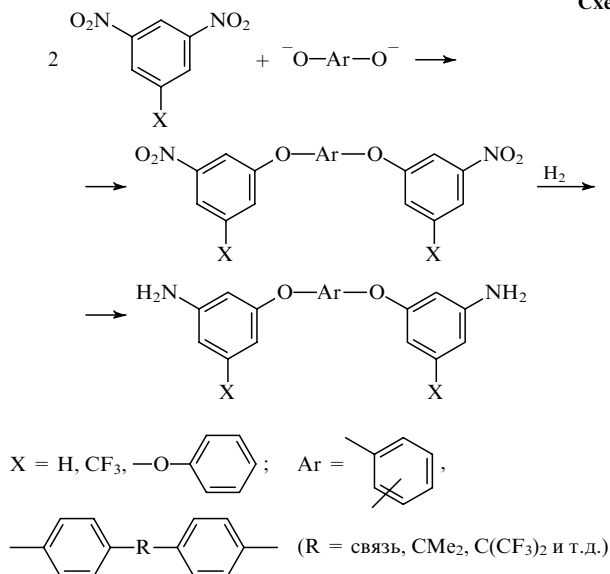
Таблица 4. Свойства полиимида ULTEM (см.⁶).

Механические свойства		Термические свойства	
Напряжение в пределе текучести (предел текучести)	105 МПа	Температура стеклования	217°C
Модуль упругости	3000 МПа	Теплостойкость при нагрузке	
Предельное (разрывное) удлинение	60–80%	1.85 МПа	200°C
		0.46 МПа	210°C
Предел прочности при изгибе	145 МПа	Кислородный индекс	47
Модуль упругости при изгибе	3300 МПа	Горючесть по методике UL 94 (вертикальный образец)	v-O при 0.64 мм
Предел прочности при сжатии	140 МПа	Дымовыделение по методике NBS	
Модуль упругости при сжатии	2900 МПа	D_s за 4 мин	0.7
		D_{max} за 20 мин	30
Прочность при ударе по Гарднеру	36 Н·м		
Ударная вязкость по Изоду			
надрезанного образца	50 Дж·м ⁻¹		
ненадрезанного образца	1300 Дж·м ⁻¹		

m-фениленовых фрагментов в структуре молекулы. Большая группа таких диаминов была получена взаимодействием различных бисфенолятов с незамещенными и замещенными

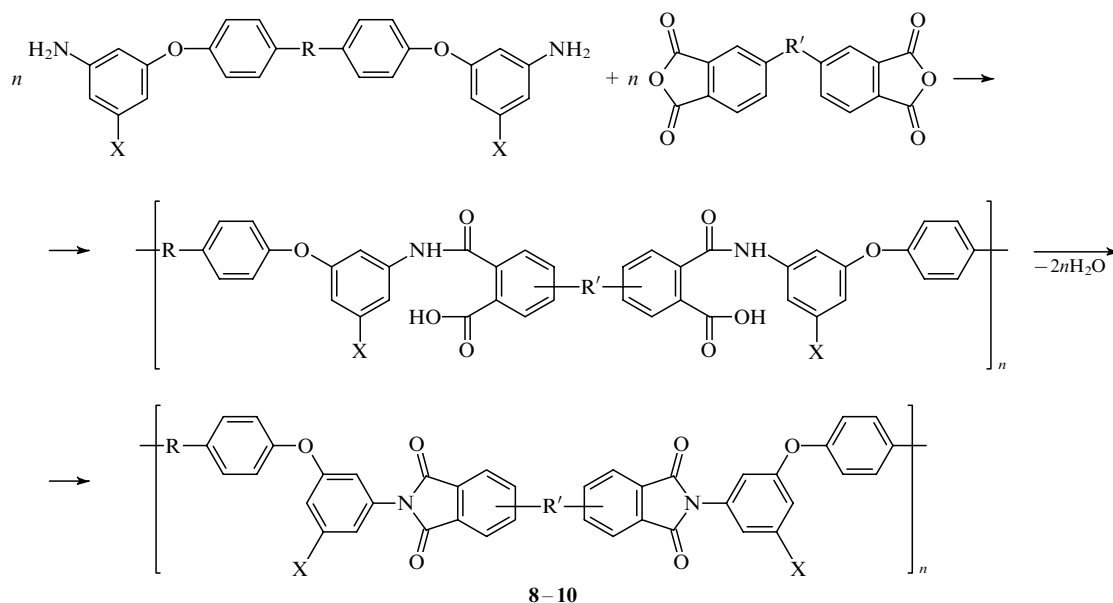
m-динитробензолами^{36–57} по реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения (схема 4). (Как правило, реакция ароматического нуклеофильного нитрозамещения протекает легко, если активирующие группы расположены в орто- и пара-положениях к нитрогруппе, однако в некоторых случаях в реакцию удастся ввести и мета-замещенные динитросоединения.^{4, 6, 7})

Схема 4

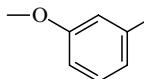
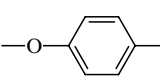
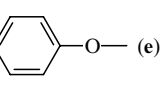


Большое число работ^{36–49} было посвящено получению диаминов на основе *m*-динитробензола. Среди них наибольший интерес представляют продукты с изопропилиденовой и гексафторизопропилиденовой «мостиковыми» группами. Синтез ПЭИ с участием этих диаминов был проведен в соответствии со схемой 5. Реакции проводили в *N*-метилпирролидоне (*N*-МП) при комнатной температуре; циклизацию промежуточных поли(*o*-карбоксии)амидов осуществляли непосредственно в реакционном растворе, используя в качестве катализатора либо смесь пиридин–уксусный ангидрид (1:1), либо ортофосфорную кислоту, или добавляя

Схема 5



X = H: R = CMe₂ (**8**), C(CF₃)₂ (**9**); X = CF₃: R = CMe₂ (**10**)

R' = связь (a), C(O) (b), —O— (c),  (d),  (e),  (f).

соединения, образующие азеотропные смеси с водой, выделяющейся в процессе циклизации. Все реакции протекали в гомогенных условиях. При катализе ортофосфорной кислотой или без использования какого-либо катализатора получали, как правило, высокомолекулярные ПЭИ с высокой степенью циклизации. Некоторые свойства ПЭИ **8**, **9** представлены в табл. 5. Как следует из данных табл. 5, ПЭИ **8** и **9** характеризуются относительно низкими температурами стеклования (180–225°C) и высокими температурами разложения. Вязкость расплава у этих полимеров достаточно низка, что делает их пригодными для переработки литьем под давлением.

Полученные полиимиды хорошо растворимы в органических растворителях — *N*-МП, *m*-крезоле, хлористом мети-

лене, хлороформе и др. Хорошая растворимость полимеров обусловлена их структурой и методом получения. Известно, что синтезированные в мягких условиях полимеры обладают более высокой растворимостью по сравнению с теми же полимерами, полученными при высоких температурах.⁵⁸ Так, полиимиды **9a–c**, полученные по схеме 5, хорошо растворимы в *N*-МП и диметилацетамиде, а полиимиды на основе 2,2-[бис(*n*-аминофенокси)фенилен]пропана,⁵⁹ полученные в результате твердофазной высокотемпературной циклизации полиамидокислот, не растворимы в них. Еще более высокой растворимостью обладают полиимиды на основе диаминов с трифторметильными группами в бензольном кольце.^{51, 52} Соответствующие диамины получали по схеме 4; в качестве исходных соединений использовали 3,5-динитро-1-трифторметилбензол и различные бисфенолы.^{50–52} Основное внимание было уделено диамины с изопропилиденовой мостиковой группой.

Синтез полиимидов из этого диамина и диангидридов простейших бензидиновых тетракарбоновых ароматических кислот проводили в *N*-МП без катализатора по схеме 5.⁵² Основные свойства полиимидов **10a–c** представлены в табл. 6. Как видно из табл. 6, полиимиды характеризуются низкими температурами стеклования (180–210°C) в сочетании с высокими температурами разложения. Полимеры **10a–c** растворимы не только в амидных, фенольных и хлорированных растворителях (как полимеры **8**, **9**), но и в циклогексаноне и бутиролактоне.

Таблица 6. Свойства полиимидов **10a–c**.⁵²

Полиимид	$\eta_{\text{пр}}$, ^a дл · г ^{–1}	$T_{\text{с}}$, °C	$T_{10\%}$, °C (ТГА)
10a	0.46	193	523
10b	0.37	190	502
10c	0.31	180	511

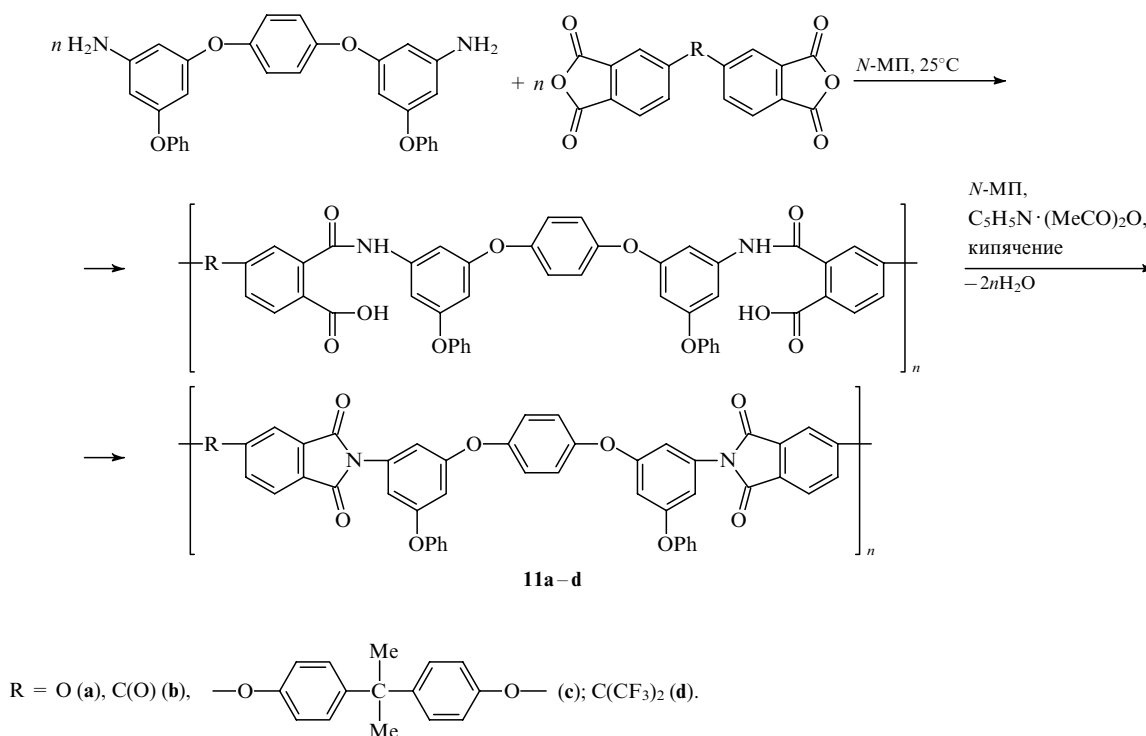
^a Вязкость η измерена в *m*-крезоле при 25°C.

Таблица 5. Свойства полиимидов **8** и **9**.^{46, 48}

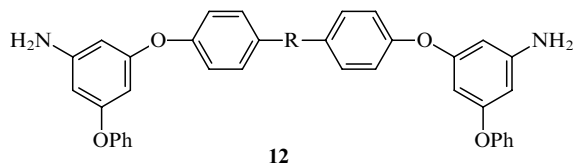
Полиимид	$\eta_{\text{пр}}$, ^a дл · г ^{–1}	$T_{\text{с}}$, °C	$T_{5\%}$, °C (ТГА)	$\eta_{\text{эфф}} \cdot 10^{-3}$, ^b дл · г ^{–1}	
				A	B
8a	0.78	210	438	3.9	9.0
8b	0.71	225	443	8.7	28.0
8c	0.69	200	443	5.4	15.0
8d	0.42	180	508	1.8	4.7
8e	0.50	200	484	2.4	5.4
8f	0.59	190	447	2.7	3.5
9a	1.23	220	492	8.6	23.0
9b	0.55	220	492	2.8	4.9
9c	0.55	180	505	0.4	—
9d	0.68	200	517	2.8	7.7
9e	1.07	220	498	5.4	1.5
9f	0.78	200	507	2.9	6.4

^a Вязкость η , измеренная в *m*-крезоле при 25°C; ^b эффективная вязкость расплава (капиллярная вискозиметрия), измеренная при $v = 2912 \text{ с}^{-1}$ (A) и $v = 728 \text{ с}^{-1}$ (B) (v — скорость сдвига).

Схема 6



Для получения диаминов можно использовать также 3,5-динитродифениловый эфир. Взаимодействие последнего с различными бисфенолями приводит к нитросоединениям с феноксидными боковыми группами,^{53, 54} при восстановлении которых образуются соответствующие амины с феноксидными боковыми группами.⁵⁶ В работе⁵⁷ на базе диамина, содержащего остаток гидрохинона, были синтезированы полиимиды **11a–d**. Синтез проводили по схеме 6. Все реакции протекали гомогенно и приводили к высокомолекулярным полиимидам с высокой степенью циклизации. Свойства полиимидов **11a–d** приведены в табл. 7. Полученные полимеры отличались относительно низкими температурами стеклования в сочетании с высокими температурами разложения и хорошей растворимостью в органических растворителях, что предопределило их хорошую перерабатываемость в изделия. Почти все полимеры растворимы в амидных, фенольных и хлорированных растворителях, а также в циклогексаноне, ацетоне и бутиролактоне. Полиимиды на основе диаминов общей формулы **12** еще лучше перерабатываются в изделия.



$R = CMe_2, C(CF_3)_2$

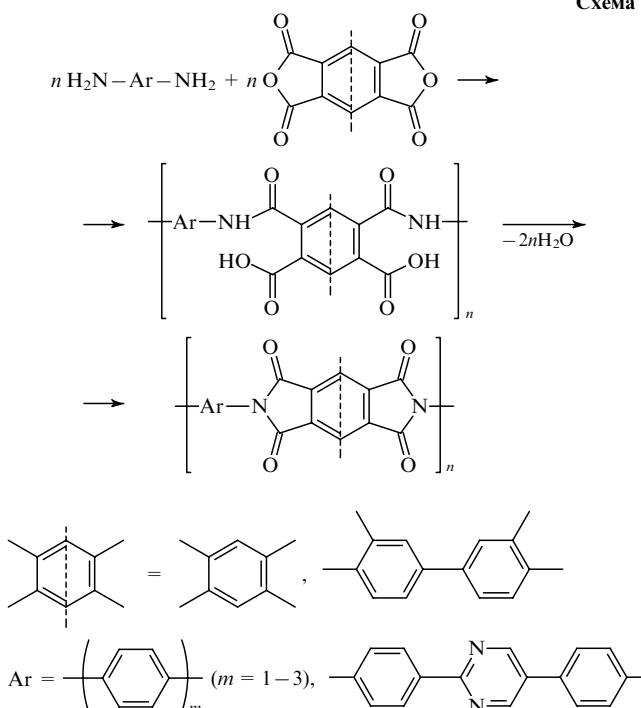
Таблица 7. Основные свойства полиимидов **11a–d**.⁵⁷

Поли- имид	$\eta_{пр},$ дл · г ⁻¹	$T_g, ^\circ C$	$T_{10\%}, ^\circ C$ (TGA)	Молеку- лярная масса	Свойства пленок $\sigma, \text{ МПа}$	$\epsilon, \%$
11a	0.67	170	520	47 000	890	4
11b	1.00	190	520	77 000	760	5
11c	0.95	188	500	—	540	5
11d	0.65	205	470	—	530	4

III. Жесткоцепные ароматические полиимиды

Как отмечалось выше, макромолекулы жесткоцепных ароматических полиимидов должны быть предельно распрямлены и содержать симметричные *n*-фениленовые фрагменты и гетероциклические звенья без «гибких мостиков». Простейшие ароматические полиимиды со «стержневой» геометрией могут быть получены из пиромеллитового диангидрида или диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты и карбоциклических (*n*-фенилендиамин, бензидин, 4',4''-диаминотерфенил и др.) или гетероциклических (2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидин) диаминов,^{60–64} в соответствии со схемой 7.

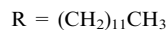
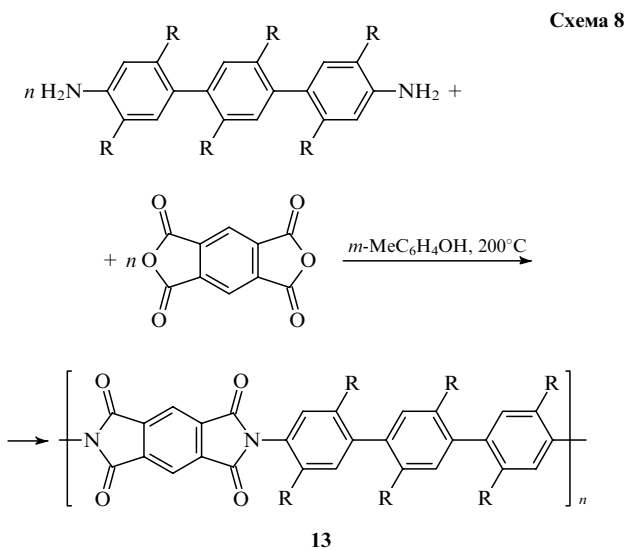
Схема 7



Образующиеся на первой стадии (в различных амидных растворителях) высокомолекулярные поли(*o*-карбоксии)-амиды на второй стадии подвергаются химической или термической циклодегидратации, в результате которой получаются нерастворимые полиимиды. Сегмент Куна для полипиромеллитимида на основе 4,4'-диаминотерфенила равен 625 Å, а для полипиромеллитимида на основе 2,5-бис(*n*-аминофенил)пиримидина — 1750 Å, что свидетельствует о высокой жесткости макромолекул.⁶²

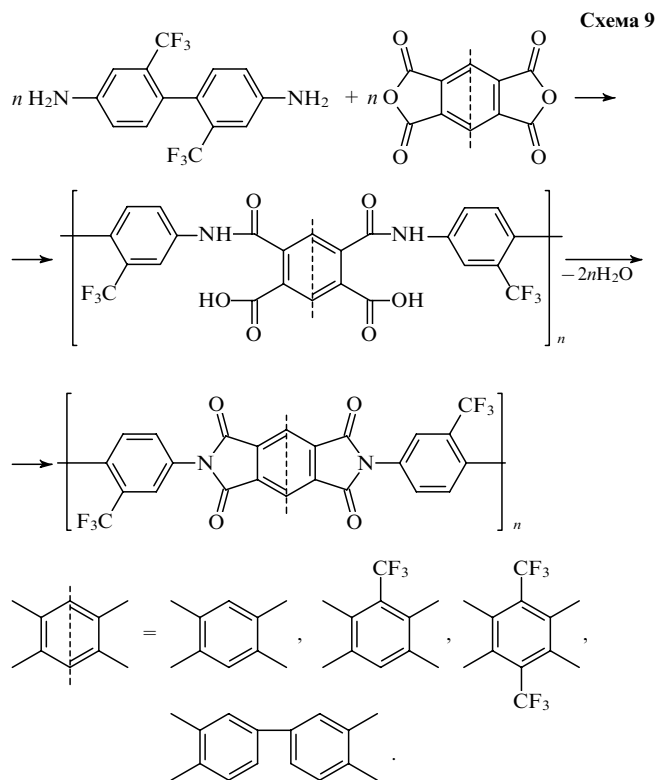
Следует отметить, что выделение газообразных продуктов в процессе высокотемпературной термической циклодегидратации ограничивает использование таких материалов в производстве толстостенных изделий.⁶⁰

Работы различных исследовательских групп над проблемой удаления воды стимулировали работы по синтезу жесткоцепных полиимидов, растворимых в органических растворителях. Обычно для улучшения растворимости полимеров в макромолекулу вводят объемные боковые группы. Типичными представителями таких групп являются длинные алифатические фрагменты, например додецильные.^{65–68} Реакцию 4,4'-диамино-2,5,2',5'-гексадецил-*n*-терфенила с пиромеллитовым диангидридом в *m*-крезоле при 200°C с использованием изохинолина в качестве катализатора проводили в соответствии со схемой 8. Полученный в результате этой реакции полиимид **13** растворялся в различных органических растворителях. Однако следует отметить, что введение алифатических фрагментов в молекулы ароматических полиимидов значительно снижает их термическую стабильность — полимеры резко теряют вес начиная с 380°C.



Лучшие результаты были получены при использовании в качестве исходных компонентов диаминов и/или диангидридов с трифторметильными боковыми группами.^{69–76} Таким путем были синтезированы полиимиды на основе 2,2'-бис(трифторметил)-4,4'-диаминодифенила и диангидридов пиромеллитовой, дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой, 1-(трифторметил)-2,3,5,6-бензолтетракарбоновой и 1,4-бис(трифторметил)-2,3,5,6-бензолтетракарбоновой кислот (схема 9).

Синтез осуществляют двумя способами — двухстадийной реакцией, включающей низкотемпературный синтез поли-(*o*-карбоксии)амидов в ДМАА с последующей термической циклизацией в твердом состоянии при 350°C,^{70, 71} и одностадийной полициклоконденсацией в кипящем *m*-крезоле.^{72–76} Наибольший интерес представляет поли-



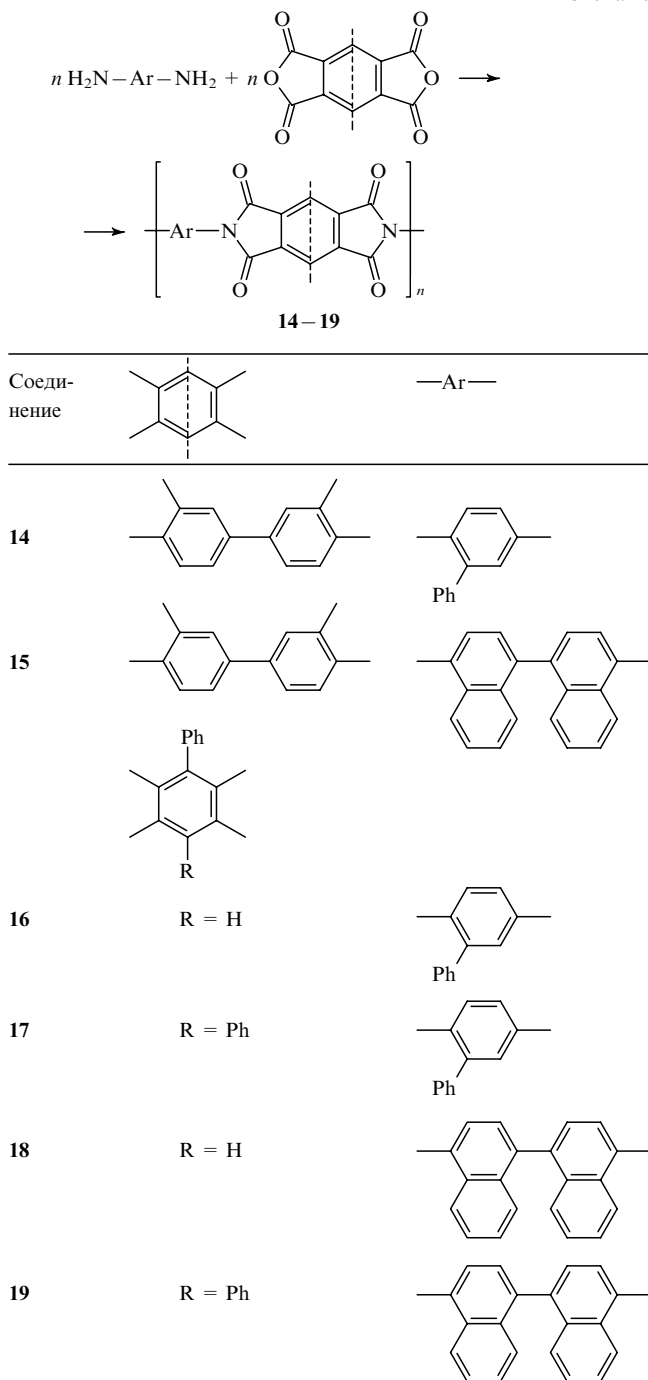
имид, полученный из 2,2'-бис(трифторметил)-4,4'-диаминодифенила и диангидрида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты поликонденсацией в *m*-крезоле.^{72–76} Этот полимер растворим в горячем *m*-крезоле. Прядением его из изотропного раствора были получены волокна с низкой прочностью и низким модулем упругости, однако после десятикратной вытяжки при температуре выше 380°C при нагрузке их прочность и модуль упругости значительно повышались. Вытянутые таким образом волокна характеризовались прочностью на разрыв 3.2 ГПа и исходным модулем упругости выше 130 ГПа. Волокна имели превосходную термическую стабильность и сохраняли высокую прочность и модуль упругости при повышенных температурах.

Растворимые в фенольных растворителях жесткоцепные полиимиды были получены взаимодействием диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты с 2-фенил-*n*-фенилендиамином и 1,1'-биснафтил-4,4'-диамином⁷⁷ в соответствии со схемой 10. Процесс проводили в *m*-крезоле или *n*-хлорфеноле при 200°C с использованием изохинолина или третичных аминов в качестве катализаторов. Полиимиды **14** и **15** растворимы в *m*-крезоле и *n*-хлорфеноле и характеризуются высокой вязкостью в сочетании с высокими температурами стеклования и разложения. Те же самые диамины были использованы в реакции с диангидридами 3-фенил- и 3,6-дифенилпиромеллитовой кислот (схема 10).⁷⁸ Свойства полиимидов, полученных в описанных выше условиях, приведены в табл. 8.

Таблица 8. Свойства полиимидов **14–19**.^{77, 78}

Полиимид	$\eta_{\text{лог}}$, дл · г ⁻¹	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C (ТГА)	
			N ₂	воздух
14	0.96	341	565	572
15	4.54	—	585	498
16	0.70	—	560	501
17	2.32	—	557	55
18	1.21	—	578	557
19	3.15	404	546	467

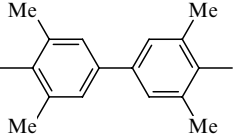
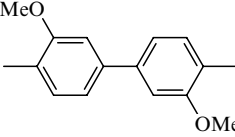
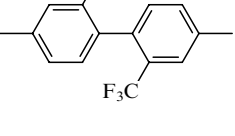
Схема 10



Диангидрид 3,6-дифенилпиромеллитовой кислоты был введен также в реакции с *n*-фенилендиамином, 1,4-диамино-2,3,5,6-тетраметилбензолом, бензидином, 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилом, 3,3'-диметокси-4,4'-диаминодифенилом и 2,2'-бис(трифторметил)-4,4'-диаминодифенилом.⁷⁹ Соответствующие полиимиды получали двумя способами — двухстадийным синтезом (низкотемпературный синтез поли-*o*-карбоксиамидов в *N*-МП с последующей химической или термической имидизацией) и одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией в кипящем *m*-крезоле с изохинолином в качестве катализатора. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании одностадийного процесса.

Среди синтезированных таким образом жесткоцепных полиимидов три полимера (на основе биядерных диаминов) оказались растворимы в *m*-крезоле. Наиболее вероятно, что улучшение растворимости этих полимеров связано с неко-

Таблица 9. Некоторые свойства полиимидов общей формулы⁷⁹

Ar	[η], дл·г ⁻¹	T _{5%} , °C (ТГА)	
		N ₂	воздух
	0.91	520	440
	2.63	475	425
	2.40	585	585

планарностью бисфениленовых фрагментов (особенно 2,2'-замещенных).⁸⁰

Значения характеристической вязкости растворимых в *m*-крезоле полимеров (табл. 9) лежат в интервале 0.91–2.63 дл·г⁻¹; это достаточно низкие значения для жесткоцепных полимеров. Средневесовые молекулярные массы этих полимеров составляют 10 000–12 000.

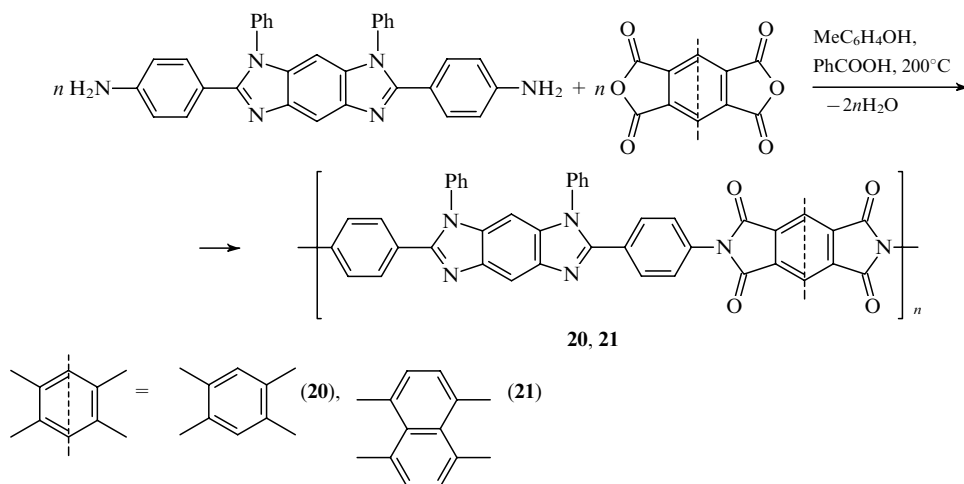
Из полиимидов с боковыми трифторметильными группами мокрым прядением из горячего *m*-крезольного раствора были получены волокна. Термоокислительная стабильность полиимидов, синтезированных из 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диаминодифенила и 3,3'-диметокси-4,4'-диаминодифенила относительно низка — термограммы показывают 5%-ные потери веса на воздухе при 425 и 440°C соответственно. Низкая термостабильность этих полиимидов может быть связана с неустойчивостью метокси- и метильных групп к окислению. Термическая стабильность тех же полимеров в атмосфере азота значительно выше (термограммы показывают 5%-ные потери веса уже при температурах 475 и 520°C соответственно).

Наличие в полиимиде боковых трифторметильных групп повышает термоокислительную и термическую стабильность полимеров. Термограммы показывают 5%-ную потерю веса при 585°C на воздухе и в атмосфере азота.⁷⁹

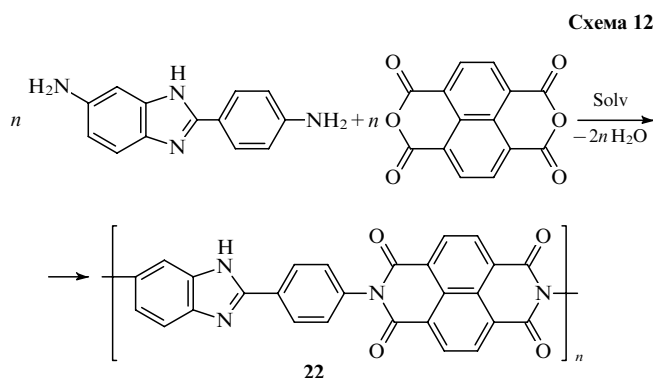
Жесткоцепной полипиромеллитимид **20** получали на основе 1,7-дифенил-2,6-ди(*n*-аминофенил)бензо[1,2;4,5']диимидазола⁸¹ в условиях высокотемпературной поликонденсации в фенольных растворителях (схема 11). Несмотря на наличие фенильных заместителей, полиимид **20** практически не растворялся в органических растворителях. Полимер с лучшей растворимостью был синтезирован взаимодействием того же диамина и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты.⁸¹ Полученный полинафтилимид **21** растворялся не только в серной, но и в трифторуксусной кислоте, а также в смеси тетрагидрофуран–фенол. Хорошая растворимость полиимидов сочетается с высокой вязкостью раствора, очень высокими температурой стеклования и температурой разложения (540°C).

Полинафтилимиды имеют ряд преимуществ перед полифталимидами (например, они более стабильны в условиях гидролиза и термолиза),⁸² поэтому значительное внимание

Схема 11



исследователей было уделено синтезу растворимых полинафтилимидов. Наиболее значительный и в какой-то степени неожиданный результат был получен при синтезе полиимида из диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и несимметричного диамина — 2-(*n*-аминофенил)-5(6)-аминобензимидазола в соответствии со схемой 12.⁸³



Solv = MeC₆H₄OH, PhCOOH (200°C)

Несмотря на отсутствие каких-либо заместителей в диамине и диангидриде, реакция протекала гомогенно и приводила к высокомолекулярному полимеру **22** ($M = 120\,000$),⁸⁴ растворимому (до выделения из реакционного раствора) в фенольных растворителях. Полимер **22** является умеренно жестким — его сегмент Куна равен 320 Å.⁸⁴ Из реакционных растворов полиимида **22** были отлиты прочные и эластичные пленки (табл. 10). После термообработки при 140°C в течение 12 ч с последующей выдержкой в вакууме при 250°C в течение 3 ч свойства пленок улучшались, а после вытягивания прочность на разрыв равнялась 930±10 МПа, а значение модуля упругости — 20±1 ГПа.

Таблица 10. Свойства полинафтилимидобензимидазольной пленки (полиимид **22**).⁸³

Исследуемый образец	σ , МПа	ε , %	$E \cdot 10^{-3}$, МПа
Пленка после отлива	320±10	25±5	4.5±0.5
Пленка после прогрева (140°C/12 ч и 250°C/3 ч в вакууме)	470±10	35±5	4.6±0.5
Вытянутая пленка	930±10	8±1	20±1

Частичное замещение 2-(*n*-аминофенил)-5(6)-аминобензимидазола на бензидин приводило к полимеру с большим сегментом Куна и с большими прочностью и модулем упругости (табл. 11).⁸⁵

Таблица 11. Свойства сополимеров общей формулы⁸⁵

x , мол. %	$[\eta]$, дл·г ⁻¹ (H ₂ SO ₄)	σ , МПа	ε , %	$E \cdot 10^{-3}$, МПа
0	9.8	320±10	25±5	4.5±0.5
5	11.5	384±21	17±4	10.0±0.5
10	13.0	443±9	17±1	12.9±0.5
15	8.9	417±19	17±2	12.0±0.8
20	11.2	446±19	17±2	15.2±1.6
20	11.2	1174 ^a	4 ^a	29.9 ^a
25	9.4	418±14	20±4	10.7±0.3
30	15.3	418±33	20±4	10.4±0.2
30	15.3	1500 ^a	4 ^a	38.0 ^a

^a Приведены данные для ориентированных (60%) пленок.

IV. Заключение

Рассмотренный выше материал свидетельствует о значительных успехах в области химии и технологии гибко- и жесткоцепных полииминов, достигнутых в течение последних лет. Разработаны оригинальные методы синтеза различных би- и тетрафункциональных ароматических мономеров и исследованы процессы образования на их основе новых высокомолекулярных полииминов. Некоторые полиимины представляют не только академический, но и практический интерес. Дальнейшее развитие этой области полимерной химии позволяет надеяться на получение в ближайшее время новых результатов.

Литература

- М.И.Бессонов, М.М.Котон, В.В.Кудрявцев, Л.А.Лайус. *Полиимиды — класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1983
- В.В.Коршак, А.Л.Русанов, И.Батиров. *Новое в области термостойких полиимидов*. Дониш, Душанбе, 1986
- B.Sillion. *Compr. Polym. Sci.*, **5**, 499 (1989)
- T.Takekoshi. *Adv. Polym. Sci.*, **94**, 3 (1990)
- S.E.Sroog. *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991)
- T.Takekoshi. *Polym. J.*, **19**, 191 (1987)
- А.Л.Русанов, Т.Такекоши. *Успехи химии*, **60**, 1449 (1991)
- В.В.Коршак, А.Л.Русанов, Г.В.Казакова, Н.С.Забельников, Г.С.Матвелашвили. *Высокомол. соединения*, **30A**, 1795 (1988)
- F.C.Frank. *Proc. R. Soc. London, A. Math. Phys. Sci.*, **319**, 127 (1970)
- A.J.Kinlock, R.J.Yong. In *Fracture Behaviour of Polymers*. (Ed. E.Thomas). Applied Science, New York – London, 1983
- R.T.Read. *Polym. Paint Colour J.*, **178**, 664 (1988)
- М.М.Котон. *Высокомол. соединения*, **21A**, 2496 (1979)
- Yu.N.Sazanov, F.S.Florinsky, M.M.Koton. *Eur. Polym. J.*, **15**, 781 (1979)
- S.S.-A.Pavlova, G.I.Timofeeva, I.A.Ronova. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1175 (1980)
- Т.М.Бирштейн, А.Н.Горюнов. *Высокомол. соединения*, **21A**, 1990 (1979)
- Пат. 3838097 США (1974)
- Пат. 3879428 США (1975)
- T.Takekoshi, J.E.Kochanowski, J.S.Manello, M.J.Webber. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1759 (1985)
- J.N.Gorvin. *Chem. Ind. (London)*, **36**, 1525 (1969)
- T.J.DeBoer, J.P.Dirkx. In *The Chemistry of the Nitro and Nitroso-Groups. Part 1*. (Ed. H.Feuer). Wiley, New York, 1969. P.487
- Пат. 3763210 США (1973)
- Пат. 4324882 США (1984)
- Пат. 4293683 США (1983)
- Пат. 3933749 США (1976)
- Пат. 3803085 США (1974)
- Пат. 4281100 США (1983)
- G.S.Matvelashvili, G.V.Kazakova, A.L.Rusanov, N.A.Anisimova, A.L.Narkon. *Abstracts of the 2nd AIM Conference on Advanced Topics in Polym. Science*. Gargnano, Italy, 1990. p.173
- Г.С.Матвелашвили, А.Л.Русанов, В.М.Власов, Г.В.Казакова, О.Ю.Рогожникова. *Высокомол. соединения*, **37**, 1941 (1995)
- Пат. 3991004 США (1976)
- Пат. 4634760 США (1986)
- Пат. 3944517 США (1976)
- Пат. 4599396 США (1986)
- Пат. 4612361 США (1986)
- T.Takekoshi, J.E.Kochanowski, J.S.Manello, M.J.Webber. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **74**, 93 (1986)
- A.V.Pavlov, O.M.Karanyan, A.G.Morozow, G.S.Matvelashvili, G.V.Kazakova, N.A.Anisimova. In *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. (Eds M.J.M.Abadie, B.Sillion). Elsevier, Amsterdam, 1991. P.173
- Пат. 192480 Европа (1986)
- Int. Pat. 8 701 378 (1987)
- Пат. 62-05035 Япония (1987)
- Пат. 62-068817 Япония (1987)
- Пат. 62-116547 Япония (1987)
- Пат. 62-116563 Япония (1987)
- Пат. 62-270636 Япония (1987)
- Пат. 04108767 Япония CI C07217/90 (1992)
- Пат. 4912197 США (1991)
- Пат. 4914175 США (1991)
- Г.С.Матвелашвили, А.Л.Русанов, Г.В.Казакова, В.М.Власов, Н.А.Анисимова, О.Ю.Рогожникова. *Высокомол. соединения*, **33B**, 631 (1991)
- G.S.Matvelashvili, A.L.Rusanov, G.V.Kazakova, V.M.Vlasov, N.A.Anisimova, O.Yu.Rogozhnikova. In *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. (Eds M.J.M.Abadie, B.Sillion). Elsevier, 1991. P.199
- Г.С.Матвелашвили, В.М.Власов, А.Л.Русанов, Г.В.Казакова, Н.А.Анисимова, О.Ю.Рогожникова. *Высокомол. соединения*, **35A**, 293 (1993)
- A.L.Rusanov, E.G.Bulycheva, G.S.Matvelashvili, G.V.Kazakova, V.M.Vlasov, O.Yu.Rogozhnikova. *ACS Polym. Prepr.*, **35**(1), 370 (1994)
- Пат. 1-190652 Япония (1990)
- S.J.Havens, P.M.Hergenrother. *High Perform. Polym.*, **5**, 18 (1993)
- А.Л.Русанов, З.Б.Шифрина, Т.Н.Колосова, Г.С.Матвелашвили, Г.В.Казакова, В.М.Власов, О.Ю.Рогожникова. *Высокомол.соед.* (в печати) (1996)
- В.А.Тартаковский, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, А.Х.Шахнес, А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, А.М.Андреевский. *Конверсия*, **11**, 7 (1994)
- V.A.Tartakovsky, S.A.Shevelev, M.Dutov, I.A.Vatsadze, O.V.Serushkina, A.L.Rusanov, L.G.Komarova, M.P.Prigozhina, T.S.Sheveleva. *Proceedings of the 25th International Conference of ICT*. Karlsruhe, Germany, 1994. P.109-1
- А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, А.М.Трушкин, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина, А.М.Андреевский. *Высокомол. соединения*, **35**, 883 (1993)
- A.Shevelev, M.Dutov, O.Serushkina I.Vatsadze, L.Komarova, A.Rusanov, M.Prigozhina, T.Sheveleva, A.Solomatina. *Extended Abstracts of the 5th International Conference on Polyimides*. Ellenville, N.-Y., USA, 1994. P.38
- A.Rusanov. *Abstracts of the 5th International Conference on Polyimides*. Ellenville, N.-Y., USA, 1994. P.92
- F.W.Harris, L.H.Lanier. In *Structure – Solubility Relationships in Polymers*. (Eds F.W.Harris, R.B.Seymour). Academic Press, New-York, 1977. P.183
- Y.-S.Negi, Y.-I.Suzuki, I.Kawamura, T.Nagiwara, Y.Takahashi, M.A.Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 2281 (1992)
- J.S.Wallace, F.E.Arnold, L.S.Tan. *ACS Polym. Prepr.*, **28**, 316, (1987)
- J.S.Wallace, L.-S.Tan, F.E.Arnold. *Polymer*, **31**, 2411 (1990)
- В.Н.Артемяева, В.В.Кудрявцев, Е.М.Некрасова, В.П.Склизкова, И.А.Шибяев, Н.Г.Степанов, Ю.М.Сазанов, Т.Н.Федорова, О.П.Шкурко, Н.Боровик. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2297 (1992)
- R.Yokota, R.Horiuchi, H.Soma, M.Kochi, I.Mita. *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 3304 (1986)
- M.Koshi, T.Uruji, T.Iizuka, I.Mita. *J. Polym. Sci.*, **C25**, 441 (1987)
- M.Wenzel, M.Ballauff, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **188**, 2865 (1987)
- F.Helmer-Meltzmann, M.Ballauff, R.C.Schulz, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **190**, 985 (1989)
- M.Ballauff. *Angew. Chem.*, **101**, 261 (1989)
- F.Helmer-Metzmann, M.Rehahn, L.Schmitz, M.Ballauff, G.Wegner. *Makromol. Chem.*, **193**, 1847 (1992)
- T.Matsura, Y.Hasuda, S.Nishi, N.Yamada. *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991)
- T.Matsuura, M.Ishizawa, Y.Hasuda, S.Nishi. *Macromolecules*, **25**, 3540 (1992)
- F.W.Harris, S.L.-C.Hsu, C.C.Tso. *ACS Polym. Prepr.*, **31**, 342 (1990)
- S.Z.D.Cheng, Z.Wu, M.Eashoo, S.L.-C.Hsu, F.W.Harris. *Polymer*, **32**, 1803 (1991)
- S.Z.D.Cheng, F.E.Arnold, Jr. *ACS Polym. Prepr.*, **33**, 1, 313 (1992)
- S.L.-C.Hsu, F.W.Harris, S.Z.D.Cheng, F.E.Arnold, Jr., Anqui Zhang. *Macromolecules*, **24**, 5856 (1991)
- T.Fukai, J.C.Yang, T.Kyu, S.Z.D.Cheng, S.K.Lee, S.L.-C.Hsu, F.W.Harris. *Polymer*, **33**, 3621 (1992)
- T.Kyu, J.C.Yang, S.Z.D.Cheng, S.L.-C.Hsu, F.W.Harris. *Macromolecules*, **27**, 1861 (1994)
- R.Giesa, U.Keller, H.-W.Schmidt. *ACS Polym. Prepr.*, **33**, 396 (1992)
- R.Giesa, U.Keller, P.Eiselt, H.-W.Schmidt. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 141 (1993)
- F.W.Harris, S.L.-C.Hsu. *High Perform. Polym.*, **1**, 3 (1989)
- R.A.Gaudiana, R.A.Minns, H.G.Rogers, R.Sinta, L.D.Taylor. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1249 (1987)
- В.В.Коршак, А.Л.Русанов, И.Батиров. *Докл. АН СССР*, **240**, 88 (1978)

82. A.L.Rusanov. *Adv. Polym. Sci.*, **111**, 115 (1994)
83. О.Г.Никольский, И.И.Пономарев, А.Л.Русанов, С.В.Виноградова, В.Ю.Левин. *Высокомол. соединения*, **32В**, 636 (1990)
84. Н.В.Погодина, Н.П.Евлампиева, В.Н.Цветков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.Л.Русанов, И.И.Пономарев. *Докл. АН СССР*, **301**, 905 (1988)
85. И.И.Пономарев, О.Г.Никольский, Ю.А.Волкова, А.В.Захаров. *Высокомол. соединения*, **36А**, 1429 (1994)

AROMATIC POLYIMIDES WITH FLEXIBLE AND RIGID-ROD CHAINS

Z.B.Shifrina, A.L.Rusanov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation. Fax +7(095)135-5085*

The recent results on synthesis of polyimides containing highly flexible and highly rigid chains are surveyed. The principles of the formation of such polymers, their properties, and some aspects of their practical use are considered. The value of the thermodynamic stiffness of macromolecules is shown to be one of the main factors determining the important properties of polyimides and of the materials derived from them.

Bibliography — 85 references.

Received 28th June 1995