

Таблица 3. Некоторые характеристики пленок на основе полиэфигов и полиэфиркетонов.

| № п/п | - R - | Исходные прочностные характеристики при 25 ⁰ С | | Прочностные характеристики термостарения в течении 1000 ч. при 200 ⁰ С | |
|-------|--|---|--------|---|--------|
| | | δр., МПа | εр., % | δр., МПа | εр., % |
| 1 | $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | 90 | 14 | 92 | 12 |
| 2 | $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{C CL 2} \end{array}$ | 100 | 17 | 96 | 16 |

Полученные полиэфиры и полиэфиркетоны представляют интерес в качестве конструкционных пластмасс и пленочных материалов, способных работать длительное время при 200⁰С.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИНАФТИЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,3'-
ДИАМИНО-4,4'-ДИХЛОРАРИЛЕНОВ –
ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ И ДДТ**

Кумыков Р.М., Русанов А.Л.

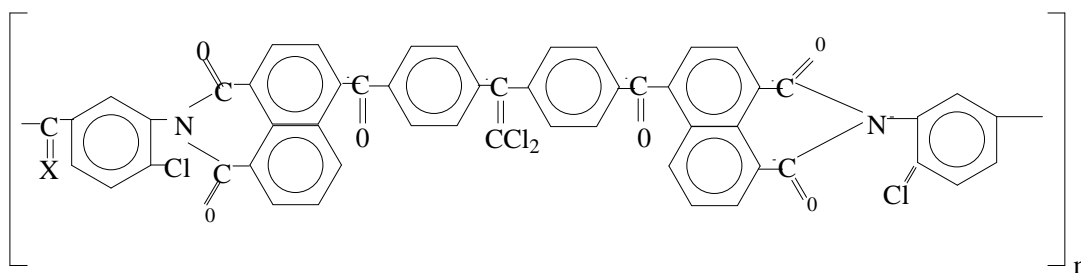
*Кабардино-Балкарская сельскохозяйственная
академия, Нальчик*

*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва.*

С целью снижения симметричности построения молекулярных цепей и введение в них заместителей, способных сообщить полимерам улучшенную растворимость, в качестве одного из сополимеров с ароилен-

бис (-нафталевыми ангидридами) для получения полинафтилимидов было решено использовать 3,3'-диамино-4,4'-дихлорарилены, полученные на основе ДДТ.

Реакцией синтеза всех полинафтилимидов осуществлено взаимодействием синтезированных ароилен-бис (нафталевых ангидридов) с 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленами в условиях высокотемпературной поликонденсации в м-крезоле в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора. При проведении реакции в м-крезоле реакционная смесь гомогенизируется при температуре 140⁰С и остается гомогенной до конца процесса. Реакцию проводили при 160-170⁰С в течение 7 часов. затем температуру поднимали до 90-200⁰С и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. Полимер выделяли из реакционной массы высаживанием в метанол. Строение синтезированных полинафтилимидов подтверждены данными элементного и ИК-спектрального анализов. Некоторые характеристики полинафтилимидов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые характеристики полинафтилимидов общей формулы:

| X | ηпр. дл/г. м-крезол, 25 ⁰ С | Т разм. °С | Т.10%. °С | КИ | Растворимость | | | |
|-------------------|--|------------|-----------|------|--------------------------------------|---|---|---|
| | | | | | Н-мп. м-крезол, ТХЭ: фенол ТХЭ (3:1) | | | |
| =CCl ₂ | 0,41 | 190-195 | 480 | 58 | + | + | + | - |
| =O | 0,39 | 230-240 | 500 | 48,4 | + | + | + | - |
| =H ₂ | 0,49 | 200-295 | 480 | 55,8 | + | + | + | - |

По всей условности данных, получаемых при использовании динамического ТГА, сопоставление кривых потери массы, а также другие характеристики (табл. 1), позволяет утверждать, что: полинафтилимиды на основе 1,1'-дихлор-бис (3-амино-4-хлорфенил)

этилена уступают по термостойкости полинафтилимидам на основе других 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенона. Этот результат свидетельствует о негативном влиянии 1,1'-дихлорэтиленовых групп на термостойкость полимеров.

Анализ термомеханических кривых указывает на уменьшение теплостойкости полинафтилимидов в зависимости от остатка диангирида в ряду = O, = CCl₂, = H₂.

Менее отчетливо проявляется влияние на теплостойкость остатков ароматических диаминов. Только при сопоставлении термомеханических кривых полинафтилимидов, полученных на основе 3,3' - диамино-4,4' - дихлорбензофенона, 3,3' - диамино - 4,4' - дихлордифениламина и 1,1 - дихлор-2,2' - бис (3-амино - 4 - хлорфенил) этилена отчетливо проявляется меньшая теплостойкость системы, содержащий 1,1 - дихлорэтиленовую группу.

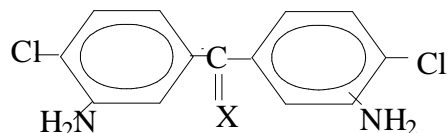
Анализ данных по огнестойкости синтезированных полинафтилимидов показал, что введение атома хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса (КИ), нежели использование систем с 1,1 - дихлорэтиленовыми «мостиковыми» группами.

Оптимальной чертой полинафтилимидов на основе 3,3' - диамино - 4,4' - дихлорариленов является хорошая растворимость их в органических растворителях (табл.1), особенно характерная для систем, содержащих 1,1 - дихлорэтиленовые группы.

Высокая растворимость этих систем на наш взгляд определяется сочетанием таких факторов, как:

1. асимметричное строение макромолекулярных цепей, содержащих м-фениленовые фрагменты;
2. наличие в полимерах объемистых заместителей - атомов хлора;
3. объемность «шарнирных» группировок - 1,1-дихлорэтиленовых фрагментов;
4. мягкие условия синтеза полинафтилимидов, получаемых каталитической полициклодидратацией.

Таблица 1. Некоторые характеристики 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов общей формулы:



| X | Т пл.,С ⁰ | Брутто - формула | Элементный анализ | | | | Выход % |
|--------------------|----------------------|---|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| | | | Вычислено /Найдено, % | | | | |
| | | | C | H | N | Cl | |
| =CCl ₂ | 416-418 | C ₁₄ H ₁₀ N ₂ Cl ₄ | <u>48,31</u> 49,12 | 2,89 <u>2,68</u> | <u>8,05</u> 8,05 | <u>40,70</u> 41,41 | 53 |
| =O | 437-438 | C ₁₃ H ₁₀ N ₂ OCl ₂ | <u>55,53</u> 55,21 | <u>3,58</u> 3,50 | <u>9,96</u> 9,45 | <u>25,22</u> 26,02 | 57 |
| -CH ₂ - | 369,5-371,5 | C ₁₃ H ₁₂ N ₂ Cl ₂ | <u>58,44</u> 58,63 | <u>4,52</u> 4,61 | <u>10,48</u> 10,63 | <u>26,54</u> 25,77 | 63 |

Диамины такого типа было получено на основе ДДТ - продукта конденсации хлораля с хлорбензолом. В результате нитрования ДДТ был получен 1,1,1-трихлор-2,2-ди (3-нитро-4-хлорфенил) этан, дегидрохлорированием которого был получен 1,1-дихлор-2,2-ди (3-нитро-4-хлорфенил) этилен, восстановленный далее до 1,1-дихлор-2,2-ди (3-амино-4хлорфенил) этилена.

Синтезированные полинафтилимиды характеризуются сравнительно невысокими вязкостными характеристиками (0,39 - 0,49 дл/г) (таблица 1). Вероятно, это объясняется пониженной нуклеофильностью исходных диаминов, связанной с:

1. электроноакцепторным характером «мостиковых»-карбонильной и 1,1-дихлорэтиленовых группировок;
2. электроакцепторным характером атома хлора, находящихся в 0-положениях к аминогруппам;
3. экранированием аминогрупп хлорными 0-заместителями.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 3,3' - ДИАМИНО-4,4' - ДИХЛОРАРИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ

Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л.

*Кабардино-Балкарская сельскохозяйственная академия, Нальчик
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва*

С целью снижения симметричности построения молекулярных цепей и введение в них заместителей, способных сообщить полимерам улучшенную растворимость, в качестве исходных мономеров для получения полигетероариленов было решено синтезировать ряд 3,3' - диамино - 4,4' - дихлорариленов. Некоторые характеристики полученных 3,3' - диамино - 4,4' - дихлорариленов приведены в таблице 1.

Строение промежуточных и конечного продуктов было подтверждено данными элементного (табл. 1) и ИК-спектрального анализов.

Так, в ИК-спектре 1,1,1-трихлор-2,2 - ди (4 - хлорфенил) этана содержатся максимумы поглощения в областях 750-657 см⁻¹, характерные для связей С - Cl алиф. Трихлорметильной группировки, а также в области 840 см⁻¹, приписываемый связи C_{ар} - Cl. Нитрование этого соединения сопровождалось появ-