

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ *n*-ДИНИТРОЗОЛУОЛА И ДИАМИНОВ

Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, В. Н. Родова

Из большого числа полученных в настоящее время полимеров с сопряженными связями, по-видимому, наибольший интерес, с точки зрения достижения высокой электропроводности, представляют полимеры, в цепь которых включены атомы, имеющие относительно слабую связь электронов внешних оболочек, например, атомы азота [1].

Основываясь на реакции *n*-динитрозотолуола с алифатическими и ароматическими диаминами, мы получили новые термостойкие полимеры, имеющие систему азиновых связей.

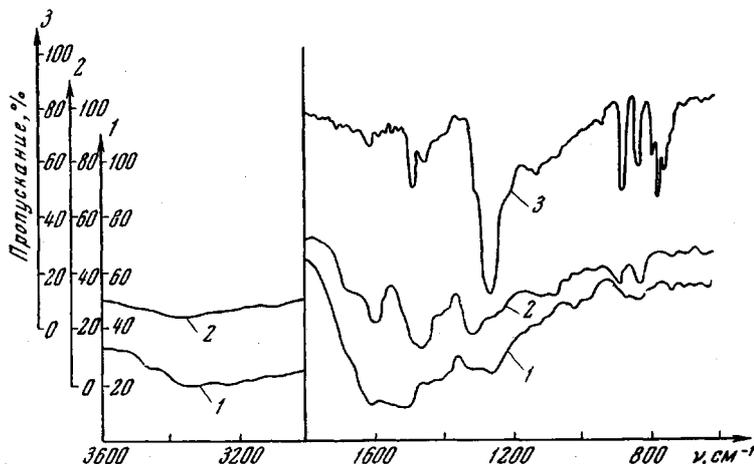


Рис. 1. ИК-спектры

1 — полимер из ДНТ и ФДА, 2 — полимер из ДНТ и ГМДА, 3 — ДНТ

n-Динитрозотолуол (ДНТ) (т. пл. 137°) получен в соответствии с описанным синтезом [2]. *m*-Фенилендиамин (ФДА) и гексаметилендиамин (ГМДА) — продажные препараты — очищены перегонкой и двукратной кристаллизацией.

Полимеризацию проводили в смеси ледяной уксусной кислоты и абсолютного этанола (1,5 : 1) при 80° в течение 2—4 час. при эквимолярном соотношении динитрозосоединения и диамина. Концентрация смеси мономеров в растворе составляла 2%. Увеличение продолжительности реакции до 10 час. и повышение температуры до 100° практически не влияет на выход продуктов полимеризации.

Полимер на основе ФДА, представляющий собой черный порошок, получен с 60%-ным выходом, на основе ГМДА — порошок, окрашенный в желтый цвет, получен с выходом 25%. Оба продукта неплавки и нерастворимы в большинстве органических растворителей; полимер на основе ФДА растворяется в концентрированной серной кислоте, на основе ГМДА — в крезоле и концентрированной серной кислоте.

Строение полимеров изучали с помощью ИК-спектроскопии. В спектрах полимеров наблюдается исчезновение полос, характерных для аминогрупп (3300—3400 см^{-1}) и значительное падение интенсивности в области колебаний, соответствующих нитрогруппе (1270 см^{-1}), что указывает на расхождение их в процессе реакции (рис. 1). Распознавание азиновой связи затруднено тем, что спектр ее колебания близок к спектру колебания бензольного кольца (1577—1590—1610 см^{-1}). Однако увеличение интенсивно-

сти колебаний в области 1600 см^{-1} (спектр полимера 2, рис. 1) и появление широкого плато в области $1500\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ (спектр полимера 1, рис. 1) могут служить доказательством отсутствия азиновой связи. Поглощение азоксисвязи соответствует колебанию при 730 см^{-1} .

Подтверждением отсутствия в полимерах азоксисвязи служат литературные данные о конденсации нитрозосоединений и аминов. Судя по этим данным, реакция с незамещенными нитрозосоединениями приводит к обра-

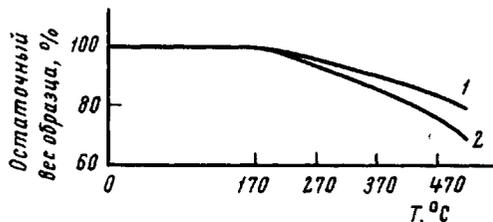
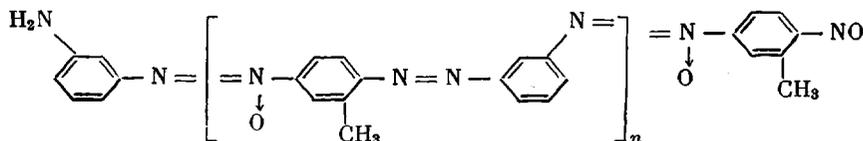


Рис. 2. Термогравиметрические кривые:
1 — полимер из ДНТ и ФДА, 2 — полимер из ДНТ и ГМДА

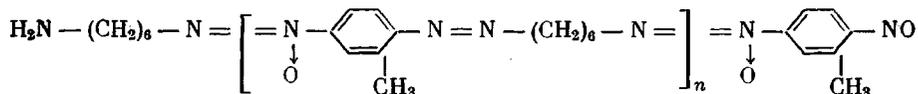
зованию азоксигрупп, а с орто-замещенными нитрозосоединениями — к азиновой связи [3].

На основании ИК-спектров и элементарного анализа строение полимера, полученного из ДНТ и ФДА, может быть выражено схемой:



Найдено, %: С 65,49; Н 4,87; N 21,24.
Вычислено для $n = 10$, %: С 65,0; Н 4,26; N 23,2.

Для полимера на основе ГМДА методом потенциометрического титрования концевых аминогрупп определен коэффициент полимеризации, равный 12:



Найдено, %: С 63,49; Н 6,01; N 22,8.
Вычислено для $n = 12$, %: С 61,5; Н 6,5; N 21,8.

Приведенная вязкость полученных полимеров составляет 0,13—0,18.

Электропроводность полимера на основе ФДА при комнатной температуре равна $3,4 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответствующего полимера на основе ГМДА — $6 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Исследование термостабильности полимеров с помощью термогравиметрических измерений при скорости нагревания $5\text{--}6^\circ$ в мин. показывает, что начало потери веса на воздухе соответствует $170\text{--}180^\circ$ (рис. 2).

Однако значительное разложение наблюдается только начиная с 400° . Потеря в весе при этом составляет для полимера на основе ФДА — 11,8%, на основе ГМДА — 16,5%.

Выводы

1. Получены полимеры с системой азокси- и азиновых связей поликонденсацией *n*-динитрозотолуола с *m*-фенилендиамином и гексаметилендиамином.

2. Полученные полиазины являются неплавкими, термостабильными продуктами, обладающими полупроводниковыми свойствами. Электропроводность образцов полимеров составляет $10^{-13} - 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23
2. I. R. Bridge, A. Morgan, Amer. Chem. J., 20, 766, 1898.
3. P. Ruggli, G. Bartusch, Helv. Chim. Acta, 27, 1371, 1944.

УДК 541.64:678.674/675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Н. А. Адрова, М. М. Котон, И. Н. Бенна

Среди полимеров с гетероциклическими звеньями в основной цепи особое место занимают ароматические полиимиды — полимеры, обладающие высокой термической стабильностью и необычным комплексом физико-механических характеристик. В настоящее время приобретают интерес также полимеры, у которых в основной цепи наряду с имидными циклами имеются сложноэфирные, амидные связи, мочевиные группы [1—6].

Нам представлялось интересным использовать для синтеза полиэфиримидов два изомерных ароматических диамина — *бис*-(4-аминофенил)изофталат и *бис*-(4-аминофенил)терефталат и изучить влияние различий в структуре полученных полимеров на их свойства.

Синтез полиимидов осуществлялся на основе двух диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот: пиромеллитового и *бис*-(3,4-дикарбокси-фенил)оксида. Полиимид на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *бис*-(4-аминофенил)изофталата был ранее синтезирован Фростом и Бовером [7]. Остальные полиэфиримиды синтезированы нами впервые.

Для синтеза полимеров был использован двухстадийный метод поликонденсации. Полученные на первой стадии реакции в растворе в диметилформамиде полиэфирамидокислоты были растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде и имели характеристические вязкости $[\eta] = 0,9 - 1,3$ (диметилформамид, 20°).

Более низкую характеристическую вязкость имела полиамидокислота, полученная из *бис*-(4-аминофенил)терефталата и диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)оксида. Превращение полиэфирамидокислот в полиэфиримиды проводили термическим методом при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 300°.

Строение полученных полимеров может быть представлено следующими формулами

