

УДК 541.64 : 542.954

**СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОИМИДОВ  
НА ОСНОВЕ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ИМИДНЫЙ ЦИКЛ**

***B. H. Федына, O. B. Суберляк***

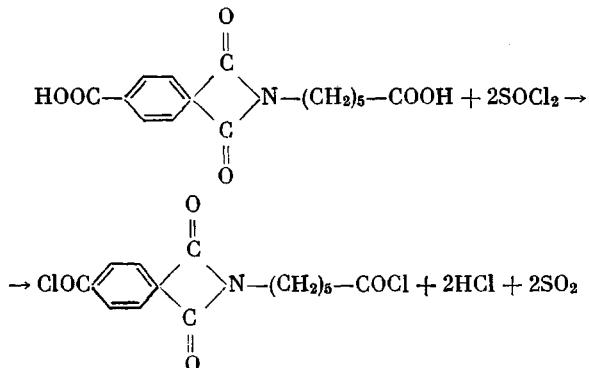
Введение в полимерную цепь гетероциклов значительно повышает термостойкость полимеров, но одновременно придает им жесткость. С целью уменьшения жесткости гетероциклические полимеры модифицируют введением в их макромолекулу групп атомов, повышающих эластичность цепей. Так были получены полиамидоимиды [1, 2], полиэфироимиды [3, 4] и т. п.

В данной работе описан синтез полиамидоимидов на основе дихлорангидридов арилалифатических кислот, полученных взаимодействием тримеллитового диангидрида с глиоколем и аминокапроновой кислотой в среде диметилформамида (ДМФА).

**Экспериментальная часть и результаты**

**Исходные соединения.** Синтез trimellitimid-N-уксусной кислоты (ТИУК) и trimellitimid-N-пентаметилен- $\omega$ -капроновой кислоты (ТИКК) описан в [5].

Дихлорангидрид (ДХА) trimellitimid-N-пентаметилен- $\omega$ -капроновой кислоты получали взаимодействием ТИКК  $\text{SOCl}_2$  по схеме



В двухгорлую колбу с обратным холодильником и капельной воронкой загружали 15 г кислоты, очищенной перекристаллизацией из водного ацетона, по каплям добавляли к ней 40 мл  $\text{SOCl}_2$ , очищенного по методике [6], и 5–6 капель ДМФА. Реакционную смесь нагревали до 80° и выдерживали при этой температуре до прекращения выделения  $\text{HCl}$ . Избыток  $\text{SOCl}_2$  отгоняли в вакууме.

Была сделана попытка очистить ДХА фракционной разгонкой по методике Гаттермана и Вайланда [7]. Но даже в глубоком вакууме при 160° отогнать ДХА не удается.

Поэтому очистку вели экстракцией ДХА толуолом с последующей отгонкой растворителя при слабом разрежении.

Полученный ДХА — густая жидкость темно-вишневого цвета с  $n_D^{20}$  1,5671 и содержанием Cl 20,4% (вычислено 20,8%). Синтез ДХА ТИУК проводили по аналогичной методике.

Полученный ДХА — твердое кристаллическое вещество желто-коричневого цвета с т. пл. 182—183° и содержанием Cl 24,5% (вычислено 24,8%).

Получение полимеров в расплаве. В реактор загружали эквимольные количества бискислоты и диамина в течение 1 часа в токе сухого азота, поднимали температуру до 200°. В некоторых случаях (в зависимости от природы диамина) температуру поднимали до 230°. Время нагревания 4—9 час. Полученные полимеры — твердые вещества коричневого цвета. Для синтеза полиамидоимидов были взяты гексаметилендиамин (ГМДА), 4,4'-диаминодифенилметан (ДАФМ) и 4,4'-диаминодифенилксид (ДАФО).

Получение полимеров на границе раздела фаз. В реактор с мешалкой загружали 0,1435 г ДАФМ, 10 мл дистиллированной воды и 15 мл 0,1 н. KOH, включали мешалку и при перемешивании приливали раствор 0,2114 г ДХА тримеллитимид-N-уксусной кислоты в 25 мл сухого бензола. Перемешивали смесь в течение 20—30 мин. при комнатной температуре, и полученную эмульсию разрушали прибавлением водного ацетона и нескольких капель HCl. Полимер отфильтровывали, промывали ацетоном и дистиллированной водой и высушивали при 70—80° в вакууме.

Как видно из таблицы, большинство полимеров, полученных в расплаве, нерастворимы в ДМФА, а растворимые в ДМФА полиамидоимиды имеют низкую вязкость.

#### Свойства полиамидоимидов

Исходные вещества		$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора в ДМФА при 20°	Т. пл., °C (в капилляре)	Т разл. *, °C	Потеря веса при нагревании до 500°, %
кислотный компонент	диамин				

#### Полимеры, полученные в расплаве

ТИУК	ГМДА	0,1	185—190	250—280	7,2
	ДАФМ	Нерастворим	Не плавится	320—330	6,8
	ДАФО	»	»	310	6,72
ТИКК	ГМДЛ	0,11	170	260—270	7,5
	ДАФМ	Нерастворим	Не плавится	300	6,2
	ДАФО	»	»	310	6,5

#### Полимеры, полученные на границе раздела фаз

ДХА ТИУК	ГМДА	0,26	190—195	280	7,3
	ДАФМ	0,21	300	360	6,8
	ДАФО	0,23	300	345	6,8
ДХА ТИКК	ГМДА	0,25	175	200	7,8
	ДАФМ	0,23	290—300	320	6,0
	ДАФО	0,24	280	320	7,0

\* Температура начала потери веса на термографе ТУ-1М.

Полиамидоимиды, полученные межфазной поликонденсацией, растворимы в ДМФА независимо от природы диамина и ДХА и имеют более высокую вязкость.

Образование при синтезе в расплаве в большинстве случаев нерастворимых полимеров обусловлено, очевидно, тем, что имидные циклы достаточно легко подвергаются при повышенной температуре аминолизу первичными диаминами, что приводит к спшивке и разветвлению.

При проведении поликонденсации на границе раздела фаз эти процессы не протекают, в связи с чем получаемые полиамидоимиды характеризуются лучшей растворимостью в ДМФА и большей вязкостью.

## Выводы

Синтезированы дихлорангидриды тримеллитимид-N-уксусной и тримеллитимид-N-пентаметилен- $\omega$ -карбоновой кислоты, и поликонденсацией их с диаминами на границе раздела фаз получены полиамидоимиды с удельной вязкостью до 0,26.

Львовский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
27 IX 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1032649; Chem. Abstrs., 65, 13904, 1966.
  2. S. N i s h i z a k i, A. F u k a m i, J. Chem. Soc., 1968, 1965.
  3. D. F. L o n c z i n i, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
  4. Пат. США 3355427; РЖХим, 1969, 8C349.
  5. В. Н. Федына, Я. Г. Рымар, О. В. Суберляк, Г. В. Процюк, Авт. свид. 348557, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 25.
  6. D. L. C o t t l e, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1380, 1946.
  7. L. G a t t e r m a n n, H. W i e l a n d, Die Praxis des organischen chemikers, Berlin, 1953, s. 112.
-