

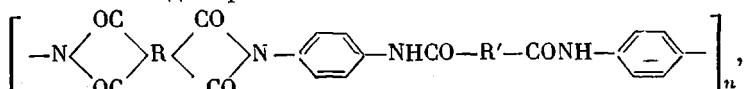
**СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОИМИДОВ И ПОЛИЭФИРАМИДОИМИДОВ
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
АМИДНЫЕ СВЯЗИ**

***Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон,
Н. П. Гузнецова, Л. К. Прохорова***

В литературе описаны полиамидоимиды (ПАИ) [1] и полиэфирамидоимиды (ПЭАИ) [2, 3], содержащие амидные связи непосредственно у азота имидного цикла. С целью изучения влияния химического строения ПАИ и ПЭАИ на их свойства и для повышения их термической стабильности нами были синтезированы ПАИ и ПЭАИ, содержащие амидные связи между ароматическими звеньями.

Синтез полимеров осуществлялся двухстадийным методом: первую стадию — синтез полiamидокислот — проводили в растворе в диметилформамиде; вторую — имидизацию — осуществляли термическим способом.

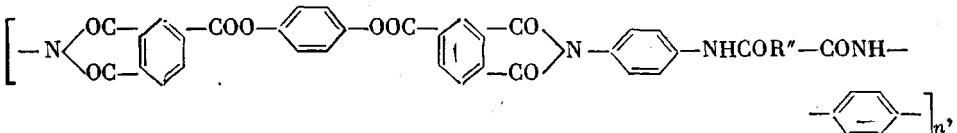
ПАИ получали взаимодействием диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами — *бис-n-аминофениламины* ароматических дикарбоновых кислот



где $R =$  (I);  (II) и  (III);

$R' =$  (a);  (b) и  (в).

ПЭАИ синтезировали взаимодействием диангидрида *n*-фенилен-*bis*-trimellитата с *бис-n-аминофениловыми амидами* ароматических дикарбоновых кислот



где

$R'' =$  (IV);  (V);  (VI).

Строение всех синтезированных полимеров подтверждалось данными ИК-спектров. Все синтезированные полимеры образуют прочные эластичные пленки (табл. 1).

Полученные ПАИ обладают достаточно высокими прочностными свойствами, особенно пленки ПАИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенон-тетракарбоновой кислоты, имеющие прочность на разрыв от 2000 до 3400 кГ/см². Для всех полимеров характерна высокая жесткость полимерной цепи, что видно по высоким значениям модуля упругости и низким значениям удлинений. Полимеры имеют склонность к кристаллизации.

ПЭАИ также обладают высокой прочностью и жесткостью полимерной цепи.

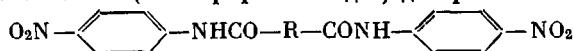
ПАИ устойчивы при нагревании на воздухе до 350—400°, ПЭАИ — до 330—350°. ПАИ и ПЭАИ, содержащие амидные связи между бензольными кольцами $>\text{N}-\text{Ar}-\text{NHCOAr}'-$, обладают большей термической стабильностью, чем исследованные ранее ПАИ и ПЭАИ, содержащие амидные связи непосредственно у азота имидного цикла $>\text{N}-\text{NH}-\text{COAr}-$ [1, 3].

Таблица 1

Свойства пленок ПАИ и ПЭАИ

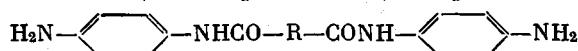
Полимер	$\sigma_p^{20^\circ}$, $\text{nG}/\text{см}^2$	$\epsilon_p^{20^\circ}$, %	$E^{20^\circ} \cdot 10^{-3}$, $\text{nG}/\text{см}^2$	Temperatura, °C	
				начала разложения	5%-ной потери веса
ПАИ					
Ia	1400	14	46	360	380
Iб	1600	5	64	400	510
Iв	1600	16	45	390	445
IIa	1500	24	28	370	380
IIб	2600	7	110	340	490
IIв	1700	10	—	400	490
IIIa	2100	12	53	350	425
IIIб	3400	9	60	400	480
IIIв	2000	12	58		
ПЭАИ					
IV	1400	7	44,6	330	370
V	1400	14	63	350	420
VI	1900	9	53	350	420

Таблица 2

Свойства бис-(*n*-нитрофениламидов) дикарбоновых кислот

—R—	T. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		C	H	N		C	H	N
	359—360	59,16 59,40	3,55 3,64	13,58 13,75	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₆	59,11	3,44	13,79
	Не плавится до 360°	59,35 59,74	3,71 3,79	13,66 13,87	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₆	59,11	3,44	13,79
	270—271	63,04 63,05	3,61 3,87	10,82 11,09	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₇	62,65	3,61	11,24

Таблица 3

Свойства бис-(*n*-аминофениламидов) дикарбоновых кислот

—R—	T. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		C	H	N		C	H	N
	312—313	69,39 69,51	5,67 5,74	16,08 16,25	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂	69,36	5,20	16,18
	236—237	69,17 69,33	5,38 5,60	16,71 16,72	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂	69,36	5,20	16,18
	252—283	71,12 71,47	5,17 5,25	12,66 12,67	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₃	71,23	5,02	12,78

Экспериментальная часть

*Bis-(*n*-нитрофениламиды)* дикарбоновых кислот получали методом [4] нагревания смеси 0,05 моля *n*-нитроанилина, 0,05 моля хлорангидрида соответствующей дикарбоновой кислоты и 85 мл сухого пиридина в течение 4 час. После окончания нагревания содержимое колбы выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали последовательно 5%-ными растворами HCl, KOH и водой. Полученные продукты очищали перекристаллизацией из диметилформамида (ДМФА). Выход 95–96%; свойства синтезированных нитросоединений приведены в табл. 2.

*Bis-(*n*-аминофениламиды)* дикарбоновых кислот получали восстановлением соответствующих *bis-(*n*-нитрофениламидов)* дикарбоновых кислот, гидразингидратом в присутствии никеля Ренея; 0,01 моля *bis-(*n*-нитрофениламida)* дикарбоновой кислоты растворяли в 100 мл ДМФА или диметилацетамида, в раствор добавляли 10 мл гидразингидрата и никель Ренея. После прекращения выделения водорода смесь нагревали в течение 3 час. в токе аргона. После охлаждения раствора отфильтровывали от катализатора и выливали в 1,5 л серного эфира. Полученные диамины очищали перекристаллизацией из смеси этанола и ДМФА (1,0 : 2,5). Свойства синтезированных диаминов приведены в табл. 3; выход 85%.

Полиамидокислоты получали в растворе ДМФА или в диметилсульфоксиде при 15°. Циклизацию полимеров осуществляли нагреванием пленок соответствующих полиамидокислот в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 80 до 350°. Изучение термической устойчивости полимеров проводили методом термогравиметрии при скорости подъема температуры 5 град/мин. Прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве определяли на приборе УМИВ [5].

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., Б11, 507, 1969.
2. D. F. Loncrini, W. L. Walton, R. B. Hugnes, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, А. Мирзаев, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б14, 819, 1972.
4. Н. А. Адррова, М. М. Котон, И. Н. Бенина, Высокомолек. соед., Б10, 137, 1968.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.