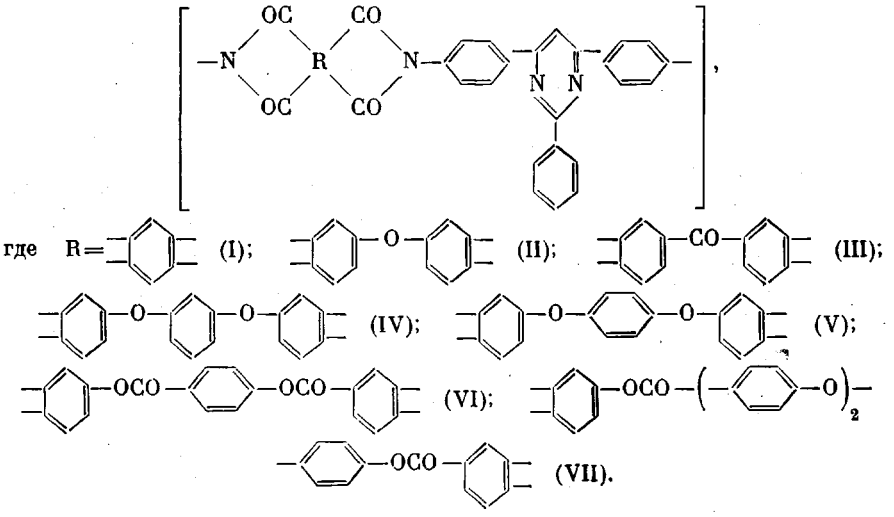
УДК 541.64:543.954:547.85

ПОЛИИМИДЫ И ПОЛИЭФИРИМИДЫ НА ОСНОВЕ 2-ФЕНИЛ-4,6-*бис*-(*п*-АМИНОФЕНИЛ)ПИРИМИДИНА

Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М.

С целью создания полимерных материалов, способных к длительной работе при повышенных температурах, рядом исследователей получены полиимиды, содержащие в основной цепи различные гетероциклы: бензоксазольные и бензимидазольные [1], бензтиазольные [2], хиноксалиновые [3] и др. Полиимиды с пиримидиновыми циклами представлены в литературе весьма ограниченно [4].

В настоящей работе синтезированы полиимиды и полиэфиримиды на основе 2-фенил-4,6-*бис*-(*п*-аминофенил)пиримидина. Полимеры имели следующее строение:



Синтез полимеров проводили двухстадийным методом. Образующиеся на первой стадии полиамидокислоты имели характеристическую вязкость 0,6—1,4 *дл/г*. Имидизацию осуществляли термическим способом на пленках. Полученные полимеры нерастворимы в амидных растворителях, но частично растворяются при кипячении в *м*-крезоле.

Данные динамического ТГА (таблица) свидетельствуют о том, что синтезированным полимерам присуща высокая термостабильность, обусловленная наличием пиримидинового гетероцикла в основной цепи, причем полиимиды более термостабильны, чем полиэфиримиды.

Деформационно-прочностные и термические свойства пленок полимеров

Полимер	Прочность, *кГ/см²*	Удлинение, %	Модуль упругости, *кГ/см²*	Температура потери веса (°С) по данным динамического ТГА	
				5%-ной	10%-ной
I	1200	5	33 100	510	540
II	1350	11	28 600	540	570
IV	1390	66	26 800	480	520
VI	940	12	21 800	440	470
VII	1170	6	23 500	440	470

Большинство полимеров образуют прочные жесткие пленки, характеризующиеся более высокими деформационно-прочностными характеристиками, чем полиимиды аналогичного строения с такими гетероциклами в основной цепи, как, например, бензоксазольным или бензимидазольным [1]. Увеличение числа атомов кислорода в цепи полиимидов (полимеры II и IV) повышает эластичность полимеров. Полимеры III и V хрупки и не образуют пленок, что, вероятно, связано в первом случае с возможностью образования сшитого полимера, а во втором — с повышенной степенью кристалличности полимера, содержащего феноксигруппу в *пара*-положении.

Синтез 2-фенил-4,6-*бис*-(*n*-аминофенил)пиримидина. 3,66 *г* (0,01 моля) 4,4′-дибромхалкона, 1,65 *г* (1,3 моля) бензамидина (основание), 4 *г* молекулярных сит 5А в 10 *мл* ксилола и 0,4 *мл* диметилсульфоксида нагревали 8 час. при 140° с пропусканием воздуха. Горячий раствор сливали с сит, добавляли 5 *мл* спирта и охлаждали в течение 12 час. Выпавший осадок промывали спиртом. Выход 75%; т. пл. 198–200°. Найдено, %: С 57,14; Н 2,98; N 6,05. $C_{22}H_{14}N_2Br_2$. Вычислено, %: 56,65; Н 3,03; N 6,06.

2-Фенил-4,6-*бис*-(*n*-аминофенил)пиримидин. 48 *г* 2-фенил-4,6-*бис*-(*n*-бромфенил)-пиримидина, 100 *мл* диоксана, 150 *мл* водного аммиака и 4 *г* бромистой меди загружали в автоклав емкостью 500 *мл*. Процесс проводили 15 час. при 160°. Выливали смесь в воду, отфильтровывали осадок, растворяли в 60 *мл* 10%-ной HCl. Фильтрат подщелачивали 33 *мл* 20%-ного раствора NaOH. Осадок перекристаллизовывали из смеси диметилсульфоксида со спиртом. Выход 60%; т. пл. 303–305°. Найдено, %: С 77,94; 78,08; Н 5,39; 5,36; N 16,71; 16,80. $C_{22}H_{16}N_4$. Вычислено, %: С 78.12; Н 5.41; N 16,63.

Диангидриды *бис*-3,4-дикарбоксифенилового эфира резорцина и *бис*-3,4-дикарбоксифенилового эфира гидрохинона получены по методу [5]. Диангидрид *n*-фенилен-*бис*-тримеллитата имел т. пл. 274° (из уксусного ангидрида). Диангидрид три-(*n*-фениленоксид)-*бис*-тримеллитата получен по методу [6]; он имел т. пл. 245–246°.

Полиамидокислоты получали в растворе в ДМФ при 12°. [η] определяли при 20° в ДМФ. Циклизацию полимеров осуществляли термически при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 300°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определены при 20° на приборе УМИВ [7]. Изучение термической стабильности проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 *град/мин*.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 27 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. А. Адрова, В. Н. Багал, А. М. Дубнова, И. Я. Квитко, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Ф. С. Флоринский,* Высокомолек. соед., *Б15*, 509, 1973.
2. *Имаи Йосио, Утияма Хироси,* Chem. High Polymer, Japan, *27*, 305, 1970.
3. *В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. М. Кофман, Х. Раубах, Х. Фроммельд, Д. Хайн, Б. Фальк,* Докл. АН СССР, *236*, 890, 1977.
4. *В. В. Коршак, В. П. Мамаев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Е. П. Фокин,* Авт. свид. 267893, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 13.
5. *М. М. Котон, Ф. С. Флоринский,* Ж. органич. химии, *4*, 774, 1968.
6. *Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, А. Г. Курахтина, Н. П. Кузнецов,* Высокомолек. соед., *Б16*, 354, 1974.
7. *А. П. Рудаков, Н. А. Семенов,* Механика полимеров, 1965, № 3, 155.