

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972, с. 93.
2. Синевич Е. А., Рыжков А. А., Бакеев Н. Ф. Пласт. массы, 1978, № 2, с. 23.
3. Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Порчхидзе А. Д., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 449.
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
5. Порчхидзе А. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
6. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных систем. М.: Изд-во АН СССР, 1941, т. 1, с. 117.
7. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

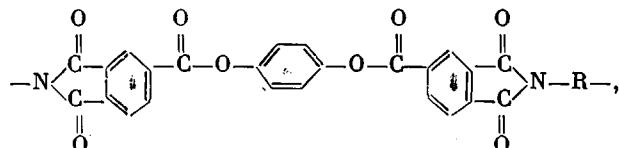
УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРИМИДИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

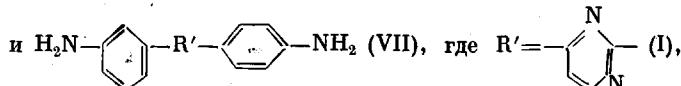
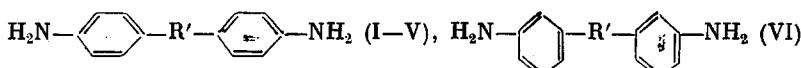
*Мамаев В. П., Котон М. М., Боровик В. П.,
Некрасова Е. М., Маричева Т. А., Дергачева Е. Н.,
Сазанов Ю. Н.*

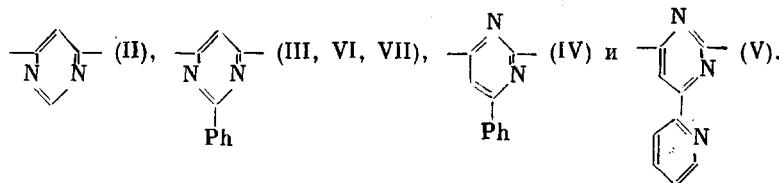
Среди известных в настоящее время термостойких гетероциклических полимеров значительный интерес представляют полиэфиримиды, обладающие ценным комплексом физико-механических свойств. Как было показано ранее [1–3], эти свойства определяются как химическим строением полиэфиримидов, так и особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры этих полимеров, подвижностью макропептий, а также внутримолекулярными взаимодействиями функциональных групп. При изучении влияния химического строения ароматических диаминов на строение и свойства полиэфиримидов на примере 2-фенил-4,6-бис-(*n*-аминофенил)пиримидина было замечено, что введение пиримидинового звена в основную цепь полиэфиримидов оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные и термические свойства получаемых полимеров [4].

С целью более детального исследования этого явления в настоящей работе изучено влияние различных диаминов пиримидинового ряда на свойства полиэфиримидов, полученных на основе одного и того же диангидрида, а именно диангидрида *n*-фенилен-бис- trimellитата. Общая формула фрагмента цепи



где R — радикал с пиримидиновым циклом. Для синтеза полиэфиримидов использовали диамины





Синтез полимеров проводили двухстадийным способом [2]. Полученные полимеры образуют пленки, нерастворимые в органических растворителях. В таблице приведены деформационно-прочностные свойства и данные ТГА полизэфиримидов различного строения. Как видно, все пиридинсодержащие полизэфиримиды имеют температуру размягчения в интервале от 231 до 275°. Они образуют большей частью прочные пленки, за исключением полимера на основе диамина VI, из которого были получены хрупкие пленки, вероятно, вследствие *мета*-присоединения NH₂-фенильных групп к пиридиновому циклу. В отличие от других полизэфи-

Свойства полизэфиримидов на основе пиридинсодержащих диаминов

Диамины	σ , МПа	ε , %	E , МПа	T° размягч	Температура (°C) потери в весе	
					5%-ной	10%-ной
I	112,4	16	2750	247	470	490
II	138	12,5	4000	245	430	460
III	162	14	2180	268	440	470
IV	162	15	2675	273	450	480
V	133	8	3306	275	430	470
VI	Хрупкие пленки				430	460
VII	161	12	4700	231	460	480

римидов, изученных ранее [1], пленки полимеров, содержащих пиридиновые циклы с разным числом фениленовых групп, обладают достаточно высокой термической стабильностью. Как видно из данных таблицы, 5%-ная потеря в весе полизэфиримидов наблюдается при 430–470°. Следует отметить, что переход аминогрупп в пиридинсодержащих диаминах из *пара*- в *мета*-положение (III и VI соответственно) приводит к ухудшению свойств получаемых пленок. Введение в молекулу в качестве третьего заместителя бензольного или пиридинового цикла способствует повышению температур размягчения образующихся полимеров, однако при введении пиридинового кольца наблюдается ухудшение деформационно-прочностных свойств полимерных пленок.

Диангидрид *n*-фенилен-бис-тримеллитата получали по методу [1]; после перекристаллизации из уксусного ангидрида он имел т. пл. 273–275°. 2,4-Ди-(*n*-аминофенил)пиридин (I) перекристаллизовывали из смеси спирт : вода = 10 : 1, т. пл. 210°. 6-(2-Пиридинил)-2,4-ди-(*n*-аминофенил)пиридин (V) перекристаллизовывали из смеси ДМФ : вода = 5 : 1; т. пл. 299–300°. Остальные диамины очищали пропусканием их растворов в ДМФ через слой окиси алюминия. 6-Фенил-2,4-ди-(*n*-аминофенил)пиридин (IV) имел т. пл. 267°. 4,6-Ди-(*n*-аминофенил)пиридин (II) – 290°, 2-фенил-4,6-ди-(*n*-аминофенил)пиридин (III) – 303–305°, 2-фенил-4,6-ди-(*m*-аминофенил)пиридин (VI) – 201–202°, 2-фенил-4-(*n*-аминофенил)-6-(*m*-аминофенил)пиридин (VII) – 208–209°.

Все диамины были синтезированы в ИОХ СО АН СССР.

Полимеры получали известным двухстадийным способом [1] в растворе в DMAA. Имидизацию полизэфиримидокислот проводили термическим способом, постепенно поднимая температуру до 250°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Котон М. М., Мирзаев А., Бессонов М. И., Рудаков А. П. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 10, с. 764.
2. Адррова Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Кув-

- шинский Е. В., Мирзаев А., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2166.
3. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., Котон М. М., Адрова Н. А., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Надежин Ю. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1382.
 4. Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 792.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

Институт органической
химии СО АН СССР

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ С АМИНОАЛКИЛИДЕНДИФОСФОНАТНЫМИ ГРУППАМИ

Петров К. А., Чазов В. А., Нажитнова Н. В.

В связи с эффективными комплексообразующими свойствами аминоалкилидендиfosфоновых кислот [1] изыскание методов синтеза ионитов на их основе представляет очевидный практический интерес. Одна из возможностей получения подобных ионитов заключается в фосфонилировании трехбромистым фосфором и фосфористой кислотой синтезированного в несколько стадий цианметилированного сополимера стирола [2]. В настоящей работе описывается иной метод, ранее примененный для получения смол с остатками аминоалкилидендиfosфоновых кислот [3], — конденсация ариламиноалкилидендиfosфоновых кислот с формальдегидом и спивающим реагентом (резорцином или фенолом) в щелочной среде. Конденсация начинается уже при смешении реагентов, но для своего завершения (отверждения первоначально образовавшегося геля) требует

**Условия конденсации, выход, состав и полная обменная емкость (ПОЕ) смол
на основе N-ариламиноалкилидендиfosфоновых кислот**

Смола, №	Мономер (M)	Спиваю- щий реа- гент (A)	Мольное соотноше- ние M:A:CH ₂ O	Условия отверже- ния		Найдено, %		ВыхФ, *	%	Мг-экв/ г
				T°	ВРЕМЯ МИН	N	P			
1	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂	Резорцин	1:4:7	100	75	1,81	5,80	84,1	6,19	
2	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂		1:2:4	100, 150	60	1,65	6,90	57,0	7,32	
3	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂	Фенол	1:4:7	170	60	1,07	5,15	57,8	4,39	
4	C ₆ H ₅ NHCMe(PO ₃ H ₂) ₂	Резорцин	1:4:7	115	60	1,64	6,20	92,2	6,23	
5	C ₆ H ₅ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂		1:2:4	100	80	2,46	8,35	75,0	7,13	
6	m-HCONHC ₆ H ₄ NHCH(PO ₃ H ₂) ₂		1:1:3	100	145	5,70	10,08	70,9	6,65	
7	m-C ₆ H ₄ [NHCH(PO ₃ H ₂) ₂] ₂		1:1:3	100	180	5,03	13,54	7,01	8,35	

* Выход вычислен на основании сопоставления содержания фосфора в исходном мономере и полученной смоле.

дополнительного нагревания. Условия конденсации, выход, состав и полная обменная емкость полученных смол приведены в таблице.

Эффективность некоторых из полученных смол как ионообменников подтверждается высокими значениями статической обменной емкости по ионам Co²⁺ и Cu²⁺, составляющими, например, для ионитов 2 и 4 (таблица) в H-форме 2,85 (Co²⁺), 2,84 (Cu²⁺) и 3,59 (Co²⁺), 4,40 (Cu²⁺) мг-экв/г в азотнокислых средах при pH~2,0. Синтезированные смолы нерастворимы в органических растворителях (спирте, ацетоне, бензоле и т. п.), устойчивы к действию 5 н. растворов H₂SO₄ и NaOH, но менее устойчивы по отношению к 1 н. раствору HNO₃, что характерно для α -аминофосфонатных поликонденсационных смол [4]. Существенно