



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 763376

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 21.03.78 (21) 2593067/23-05

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № —

С 08 G 73/14

(23) Приоритет —

Опубликовано 15.09.80. Бюллетень №34

(53) УДК 678.675
(088.8)

Дата опубликования описания 18.09.80

(72) Авторы
изобретения

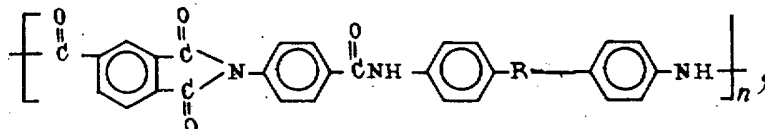
М.М. Котон, В.А. Гусинская, Б.Ф. Маличенко, А.Е. Бородин,
Т.В. Батракова, К.А. Ромашкова, В.В. Кудрявцев
и В.Е. Смирнова

(71) Заявитель

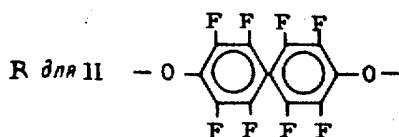
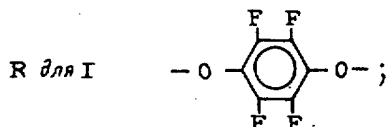
Ордена Трудового Красного Знамени институт
высокомолекулярных соединений АН СССР

(54) ПОЛИАМИДОИМИДЫ В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИМЫХ
ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Изобретение относится к получению
новых полиамидоимидов — полифенокси-
тетрафторбензолаидофенилфталыми-



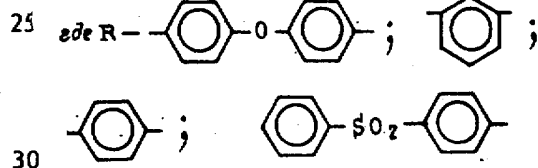
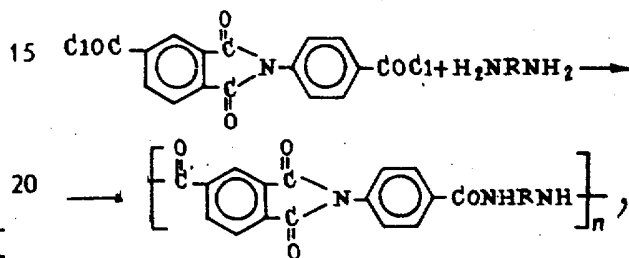
где n — 60–70,



Изобретение относится также к спо-
собу получения полиамидоимидов, кото-
рые могут найти широкое применение в
качестве растворимых, термостойких
материалов для радиоэлектронной про-
мышленности в качестве электроизоля-
ционных лаков, защитных покрытий пе-
чатных плат, фольгированных диэлект-
риков.

ду (1) и полифеноксиоктафтордифенил-
амидофенилфталымиду (II) общей фор-
мулы

10 Известен способ получения поли-
амидоимидов на основе 4-хлорформил-
—N-п-м-хлорформилфенилфталымидов в
одну стадию по схеме



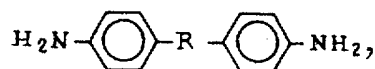
30

Низкотемпературную поликонденсацию проводят в растворе диметилацетамида в присутствии акцептора-солянокислого пиридина при температуре -15°C [1].

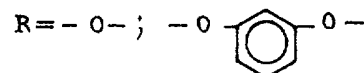
Применение в качестве растворителя диметилацетамида не дает возможности получить полиамидоимид с высокой вязкостью, а использование в качестве акцептора солянокислого пиридина не позволяет отливать пленку непосредственно из реакционного раствора, так как присутствие солянокислого пиридина значительно ухудшает физико-механические свойства пленки. Чтобы избавиться от солянокислого пи-

ридина нужна дополнительная операция — осаждение полимера.

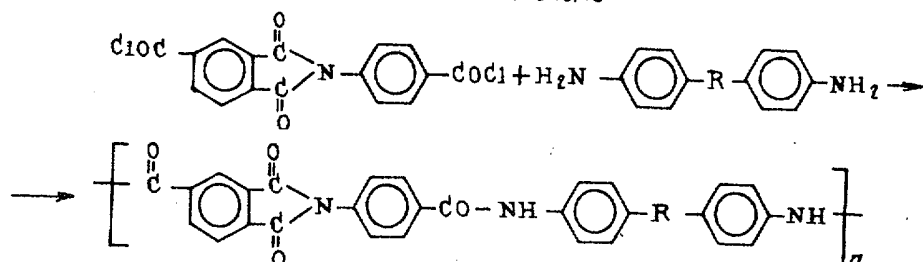
Известен также способ получения полиамидоимидов [2] на основе 4-хлорформил-N-*h*-хлорформилфенилфталымидов и ароматических диаминов общей формулы



где



по схеме

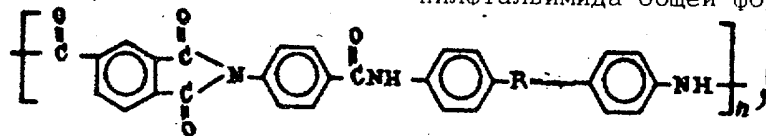


Реакцию проводят в растворе N-метилпирролидона при -15°C в присутствии окиси пропилена, как акцептора HCl.

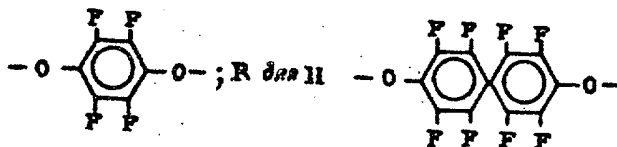
Гидролитическая стабильность этих полимеров мала: она не превышает 5 ч при 100°C в 0,5 н. щелочи.

Целью изобретения является повышение гидролитической стабильности полиамидоимидов.

Эта цель достигается использованием полиамидоимидов — полифенокси-тетрафторбензоламидофенилфталымидов и полифеноксиоктафтордифениламидофенилфталымидов общей формулы

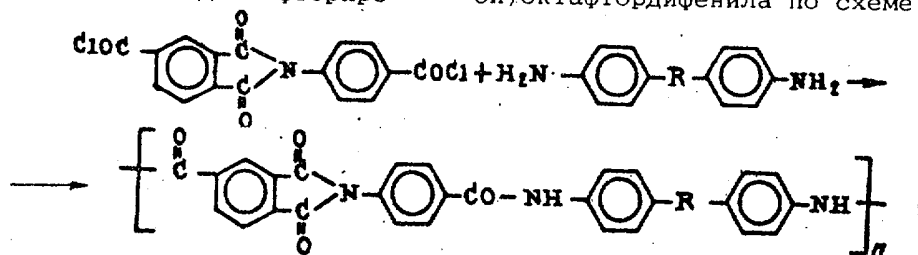


где $n = 60-70$, R для I

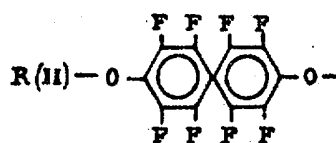
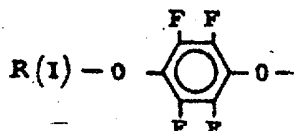


Указанные полиамидоимиды получают взаимодействием 4-хлорформил-N-*h*-хлорформилфенилфталымидов и фториро-

ванных диаминов бис(4-аминофенокси)-тетрафторбензола и бис(4-аминофенокси)октафтордифенила по схеме



где



Поликонденсацию осуществляют при -15°C в растворе N-метилпирролидона с использованием в качестве акцептора HCl окиси пропилена.

Пример 1. Полиамидоимид 1. 3,64 г (0,01 моля) бис(4-аминофенокси)тетрафторбензола растворяют в 47,9 мл N-метилпирролидона и охлаждают до -15°C . К охлажденному раствору при размешивании прибавляют в

один прием 3,55 г (0,0102 моля) 4-хлорформил-N-п-хлорформилфенилфталимида, в течение 1 ч поднимают температуру до комнатной и выдерживают 3 ч.

Образовавшийся вязкий прозрачный желтый лак нейтрализуют 1,38 мл ($d_{0,859}$) окиси пропилена. Пленки отливают непосредственно из реакционного раствора на стеклянных подложках и сушат при 80-100°C 3 ч и при 120-150°C - 2 ч; степень полимеризации $n = 70$.

Пример 2. Полиамидоимид II получают аналогично примеру 1, степень полимеризации $n = 60$.

Полимеры растворимы в N-метилпирролидоне, диметилацетамиде и ограниченно в диметилформамиде. В ИК-спектре полимеров присутствуют полосы поглощения 1720-1780 см^{-1} , характерные для имидного цикла и полосы 1650 и 1550 см^{-1} и 3300 и 3400 см^{-1} , отвечаю-

щие соответственно валентным и деформационным колебаниям амидогруппы.

Для I $\eta_{\text{пр}} 2,0$ дл/г. (0,58-ный, раствор в N-метилпирролидоне при 20°C). Выход 80%.

5 Найдено, %: C 63,78; H 1,57; N 6,02.

$\text{C}_{34}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6\text{F}_4$

Вычислено, %: C 64,45; H 1,74;

N 6,63.

10 Для II $\eta_{\text{пр}} 1,2$ дл/г. Выход 76%.

Найдено, %: C 60,27; H 1,52;

N 4,70.

$\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{F}_8$

Вычислено, %: C 60,99; H 2,16;

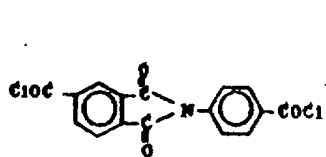
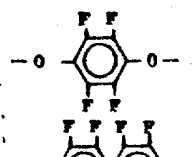
N 5,34.

15 Для получения соединений I и II в виде гранул и крошки раствор полиамидиимидов высаживают в холодную воду, промывают горячей водой, спиртом и сушат в вакууме при 100°C.

20 Основные свойства полиамидоимидной пленки приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Свойства новых полиамидоимидов

Дихлор-ангидрид	R	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	Прочность на разрыв, σ , кг/см ²	Относительное удлинение, E %	Модуль упругости E , кг/см ²	Температура размягчения T , °C	TGA температура начала деструкции, T_0 , °C
		2.0	2000	100	39000	270	360
		1.2	1500	58	37000	170	380
	-O-*	3.0	1860	78	46000	235	400

* Прототип

Т а б л и ц а 2

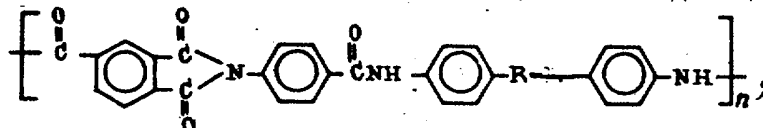
Щелочной гидролиз при 100°C в 0,5н. NaOH в течение, г																	
1	2	3	4	5	7	10	15	18	20	24							
$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$	$\zeta, \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	$\epsilon, \%$
1600	90	1400	70	1280	58	1200	30	1180	20	1000	13	880	8	Плен-Раст- ка вор хруп- кая			
1420	48	1250	40	1200	38	1190	34	1100	30	1000	25	940	20	750	16	600	7,0
1700	73	1500	63	1400	51	1300	40	Плен-Рас ка твор хруп- кая									

Применение указанных диаминов привело к значительному увеличению гидролитической стабильности полиамидоимидной пленки (в 3-4 раза) при со-

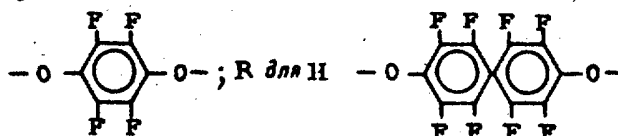
25 хранении высоких физико-механических характеристик.

Формула изобретения

1. Полиамидоимиды формулы



где n - 60-70, R для I



в качестве растворимых термостойких материалов.

2. Способ получения полиамидоимидов по п. 1, заключающийся в низкотемпературной поликонденсации 4-хлорформил-N-п-хлорформилфенилфтальмида с диаминами, выбранными из ряда, состоящего из бис(4-аминофенокси)тетрафторбензол и бис(4-аминофенокси)октафтордифенил в присутствии окиси пропилена в растворе N-метилпирролидона.

Источники информации,

40 принятые во внимание при экспертизе
1. M. Struż, g. Necmta, E. Manta-luta. Polyamidoimides J. Lugtawescu Rev. Roum. de Chim 1971, v. 16 p. 941.

2. Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова Т.В. и др. "Полиамидоимиды на основе симметричных и несимметричных имидодихлорангидридов. Высокомолекулярные соединения, 1976, v. A-18, № 12, с. 2681.

Составитель Л. Платонова

Редактор Л. Емельянова

Техред Н. Барадудина

Корректор М. Вигула

Заказ 6227/23

Тираж 549

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4