

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кригбахум, Сб. «Новейшие методы исследования полимеров под ред. Б. Ки, гл. I, изд-во «Мир», 1966.
2. В. М. Hoff, J. F. Henderson, R. M. Small, Rubber and Plast, Age., 46, 7, 1965.
3. И. А. Копытова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., A9, 645, 1967.
4. W. Cooper, G. Vaughan, D. Eaves, R. W. Maddem, J. Polymer Sci., 50, 159, 1961.
5. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., 15, 365, 1966.
6. J. T. Gruver, G. Kraus, J. Polymer Sci., A2, 797, 1964.
7. А. И. Марей, И. В. Рокитянский, В. В. Самолетова, Каучук и резина, 1959, № 2, 9.
8. А. И. Марей, Каучук и резина, 1960, № 2, 1.
9. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Химич. пром-сть, 1961, № 10, 55.
10. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 1188, 1965.
11. H. Markowitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.

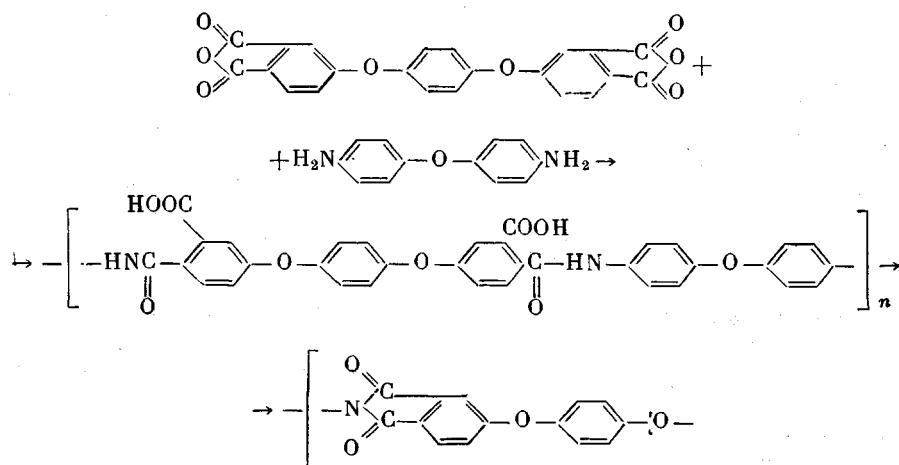
УДК 678.675:678.01:54

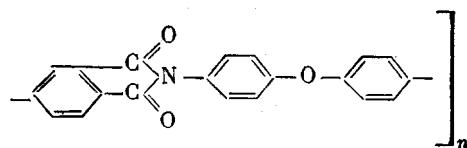
ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,4,3'4'- ТРИФЕНИЛДИОКСИДТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-ДИАМИНОФЕНИЛОКСИДА

*Г. С. Колесников, О. Я. Федотова,
Хусейн Хамид Мохаммед Али аль-Суди*

Интерес, проявленный к полиимидам, вполне понятен, если принять во внимание их высокую термостойкость в сочетании с хорошими физико-химическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур.

Нам представлялось интересным получение и изучение свойств полииамидокислот и полиимидов, содержащих простые эфирные связи между ароматическими радикалами. Известно, что наличие в макромолекуле простой эфирной связи приводит к увеличению эластичности без существенного понижения термостойкости. В настоящей работе мы синтезировали полииамидокислоты и полиимиды из диангидрида 3,4,3',4'-трифенилдикисидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (т. пл. 188—189°) по следующей схеме:





Нами была сделана попытка выяснить некоторые закономерности синтеза полiamидокислот и процесса превращения их в полииимиды.

Обсуждение результатов

Известно, что течение сополимеризации диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина сильно зависит от условий проведения реакции и соотношения исходных веществ. Для выяснения влияния этих факторов при синтезе полiamидокислоты из диангидрида 3,4,3',4'-трифенилдиоксид-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилолоксида нами была проведена сополимеризация этих веществ в среде диметилсульфоксида при различных соотношениях исходных веществ, различных температурах, разной продолжительности реакции и различных концентрациях реагирующих веществ в растворе.

Оказалось, что полiamидокислота с наибольшим значением удельной вязкости 0,5%-ного раствора в диметилформамиде образуется при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов. По мере повышения температуры наблюдалось уменьшение удельной вязкости и, следовательно, молекулярного веса (см. таблицу). Температура, по-видимому, определяет соотношение скоростей реакции образования полiamидокислоты и побочных реакций, приводящих к образованию продуктов сополимеризации низкого молекулярного веса (циклизация с образованием воды, гидролиз ангидридных групп, распад реакционноспособного комплекса растворителя с диангидридными группами и др.). При температурах выше оптимальной влияние таких побочных реакций проявляется в значительной степени.

При взаимодействии диангидрида и диамина в растворе в диметилсульфоксиде удельная вязкость 0,5%-ного раствора полiamидокислоты в диметилформамиде, а следовательно, и молекулярный вес образующегося полимера достигает своего максимального значения при 20° при продолжительности реакции, равной 8 час. Дальнейшее увеличение продолжительности до 22 час. практически не приводит к изменению удельной вязкости раствора полiamидокислоты. При более высоких температурах (30—70°) максимальная удельная вязкость раствора полiamидокислоты достигается уже через 2 часа и практически не изменяется при проведении реакции в течение более длительного времени.

С увеличением концентрации исходных веществ выше 10—15 вес. % при эквимолекулярном их соотношении удельная вязкость раствора полiamидокислоты в диметилформамиде падает (рис. 1), так как сильно увеличивается вязкость реакционного раствора, что затрудняет диффузию реагирующих веществ и растущих полимерных макромолекул друг к другу; перемешивание реакционной смеси при этом также затрудняется.

Пленку полiamидокислоты отливали из раствора в диметилформамиде на стеклянной поверхности. Для определения области температур, при которых происходит имидизация полiamидокислоты, было проведено дифференциальное исследование (рис. 2). Было найдено, что эндотермическая реакция, сопровождающаяся потерей веса, происходит в интервале

Температура, °C	Время, часы					
	2	4	6	8	10	22
20	0,21	0,23	0,25	0,28	0,28	0,26
30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,19
50	0,18	0,19	0,20	0,20	0,20	0,18
70	0,15	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17

* 0,5%-ного раствора в диметилформамиде.

температур 80—300°. Два пика на графике дифференциального-термического анализа соответствуют процессу разрушения комплекса растворителя с полимером и реакции циклодегидратации.

Из рис. 2 видно, что имидизацию полиамидокислоты следует проводить при 200—250°. В ИК-спектре полученного полииамида содержатся все по-

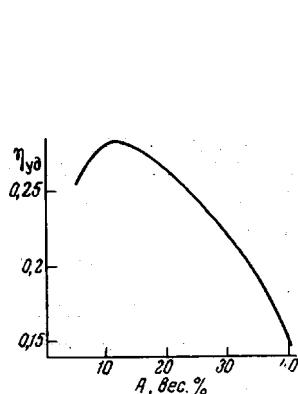


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора полиамиодикарбонатов в диметилформамиде от концентрации исходных веществ (A)

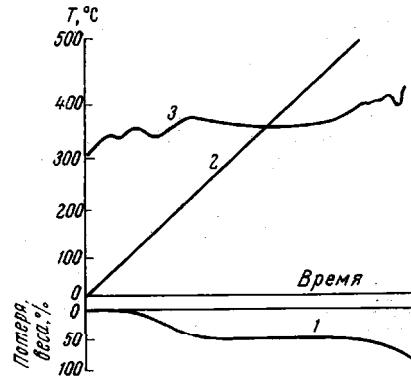


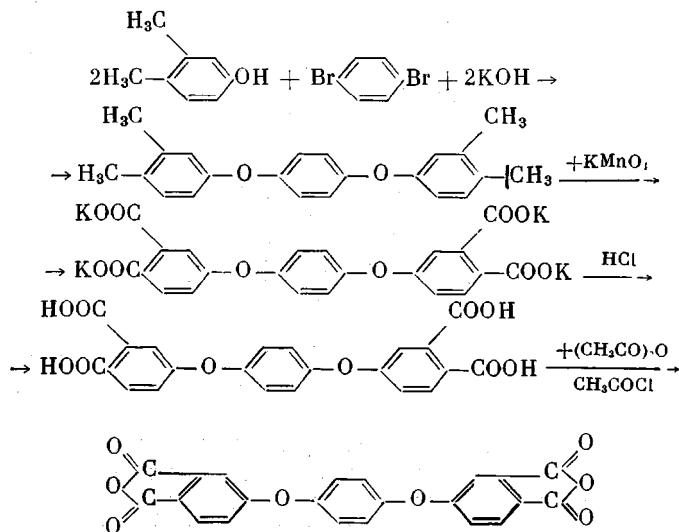
Рис. 2. Дериватограмма полиамидо-кислоты

лосы поглощения, характерные для полимера такого строения и, в частности в области $1710-1760 \text{ см}^{-1}$, характеризующей имидные группы.

Полученные в результате циклодегидратации полиамидные пленки имели следующие показатели: предел прочности при растяжении 850 кГ/см^2 , разрывное удлинение 13%.

Экспериментальная часть

Диангидрид 3,4,3',4'-трифенилдиоксидтетракарбоновой кислоты получали по схеме:



Синтезированный нами диангидрид 3,4,3',4'-трифенилдиоксидтетракарбоновой кислоты имеет т. пл. 251—252°.

Найдено, %: C 65,29; H 2,65; кислотное число 557.
 $C_{22}H_{10}O_8$. Вычислено, %: C 65,68; H 2,51; кислотное число 553.

В литературе синтез и свойства этого диангидрида не описаны.

Полиамидокислота. 1 г диамина и 2,01 г диангидрида растворяли в диметилсульфокисиде при выбранной температуре, после чего продолжали нагревание раствора. Из реакционной смеси периодически отбирали пробы для определения удельной вязкости раствора полимера (0,5 г полиамидокислоты в 100 мл диметилформамида). Полиамидокислоту из проб осаждали и промывали ацетоном и высушивали в вакууме. По окончании реакции полиамидокислоту выделяли из раствора аналогичным образом.

Полиамиды получали нагреванием полиамидокислоты в вакууме при различных температурах. Температуру имидизации выбирали на основании результатов ДТА при скорости повышения температуры 5 град/мин.

Выходы

1. Синтезированы и исследованы полиамидокислоты и полиимиды на основе впервые полученного диангидрида 3,4,3',4'-трифенилдиоксидетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида.

2. Установлены условия имидизации полиамидокислоты.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 IX 1967

УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Д. С. Сандинов, И. В. Разумовская, Г. М. Бартенев

В понятие «стеклообразное состояние» вкладывается различный физический смысл в зависимости от того, рассматриваются ли механические свойства или структура аморфного вещества. В связи с этим один из авторов [1] предложил различать структурное и механическое стеклование. Кобеко [2] впервые ясно сформулировал сущность структурного стеклования как релаксационного процесса, связанного с замораживанием структуры. Александров и Лазуркин [3], Каргин и Слонимский [4] исследовали процесс, аналогичный структурному стеклованию — переход полимеров из высокоэластического в упруго-твердое состояние под действием переменных механических воздействий. Однако этот процесс (механическое стеклование) не связан с замораживанием структуры и наблюдается всегда выше температуры структурного стеклования. Температура структурного стеклования T_c зависит от скорости охлаждения, а механического стеклования T_m — от временного режима механического воздействия. Ниже рассматривается структурное стеклование, которое часто называют просто стеклованием.

Для теории стеклования фундаментальным понятием является скорость молекулярных перегруппировок. В ряде работ [1, 5, 6] были получены некоторые уравнения, характеризующие подвижность молекул в области стеклования и содержащие универсальные постоянные. По-видимому, вблизи температуры стеклования для разных стекол имеет место единый механизм влияния температуры на подвижность молекул. Естественно ожидать, что эти уравнения и входящие в них константы, характеризующие одно и то же явление — подвижность молекул в области стеклования, должны быть взаимосвязаны. Задачей данной работы является уточнение этой связи.

Волькенштейн и Птицын [7] дали математическую трактовку идеям Кобеко для простейшей модели жидкости и пришли к следующему основному соотношению стеклования, ранее предложеному в работе [5] из общих соображений:

$$q\tau_c = c', \quad (1)$$