

ЛИТЕРАТУРА

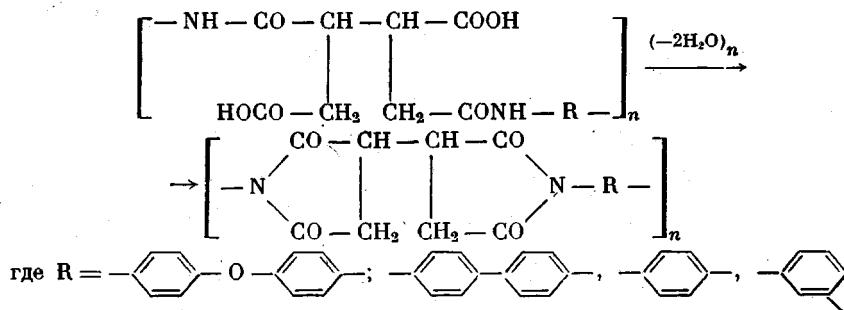
1. A. D. Macallum, J. Polymer Sci., 43, 167, 1960.
2. A. D. Macallum, Пат. США, 2 513 188, 1950.
3. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith, J. Polymer Sci., 58, 351, 1962.
4. S. Tsunawaki, C. C. Price, J. Polymer Sci., A2, 1511, 1964.
5. H. Wegland, H. Nahl, R. Bergendes, Герм. патент., 365 169, 1922.
6. М. А. Щербачев, Химические методы анализа резины, Госхимиздат, 1957.
7. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, 1949.
8. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия, Изд-во иностр. лит., 1949.
9. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.

УДК 541:64:678.675

ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 1,2,3,4-мезо-БУТАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ *

*E. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, В. В. Кудрявцев,
М. М. Котон*

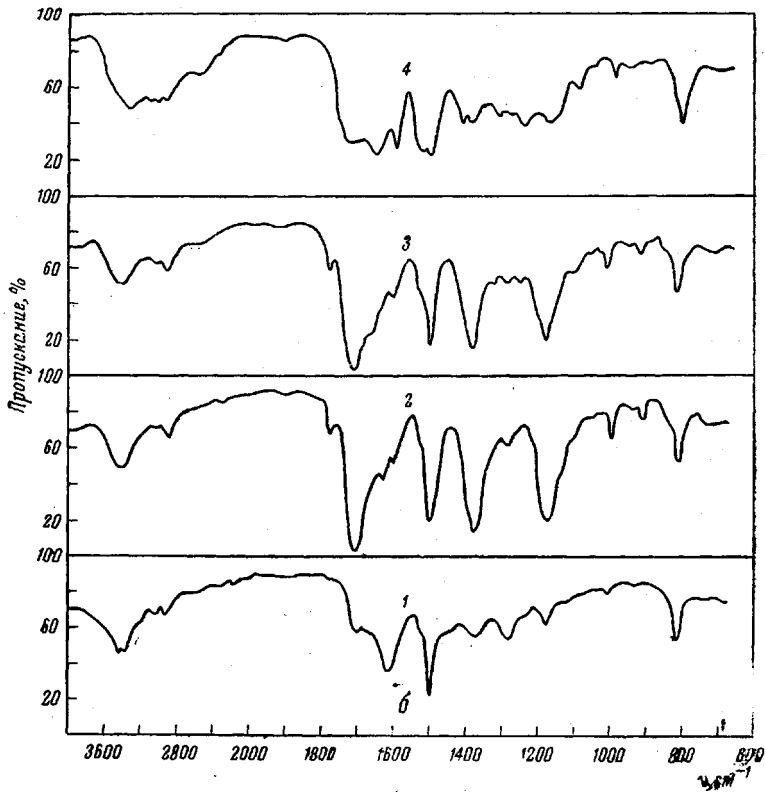
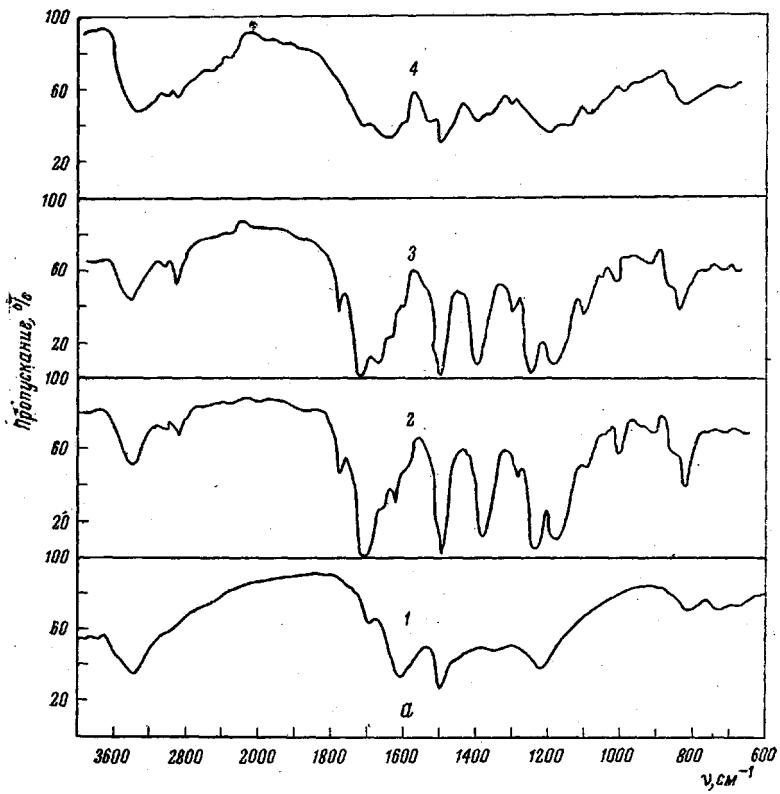
В последние годы для создания термостабильных материалов все большее значение приобретает класс полиаримидов, т. е. полиимидов ароматических тетракарбоновых кислот, многие представители которого благодаря комплексу ценных свойств уже нашли успешное применение в технике. В этой связи представляет безусловный интерес расширить изучение полиаримидов, полученных на основе диангидридов алифатических кислот и ароматических диаминов. Двумя из авторов был осуществлен синтез [1] полиаримидов на основе диангидрида 1,2,3,4-мезо-бутанитетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов. В настоящей работе нами продолжалось изучение при помощи ИК-спектроскопии [2, 3] реакции имидизации, которая осуществлялась термической обработкой полученной полиамидокислоты:



ИК-спектры поглощения полиамидокислот были получены на спектрофотометре DS-301 Ниппон-Бунко с призмами из NaCl в области 4000—660 cm^{-1} . Исследуемые полимеры были приготовлены в виде таблеток с КВг. Спектры снимались после термообработки в токе аргона при температурах от комнатной до 350° с выдерживанием по 30 мин. через каждые 50°, начиная с 100°. В процессе термообработки полимеров спектры поглощения претерпевают сильные изменения. На рис. 1, а—г представлены спектры поглощения исследованных полиамидокислот на разных стадиях термообработки.

Во всех спектрах поглощения полиамидокислот, независимо от структуры исходного диамина, при комнатной температуре имеются полосы по-

* 3-е сообщение из серии «Исследование реакции имидизации при помощи ИК-спектроскопии».



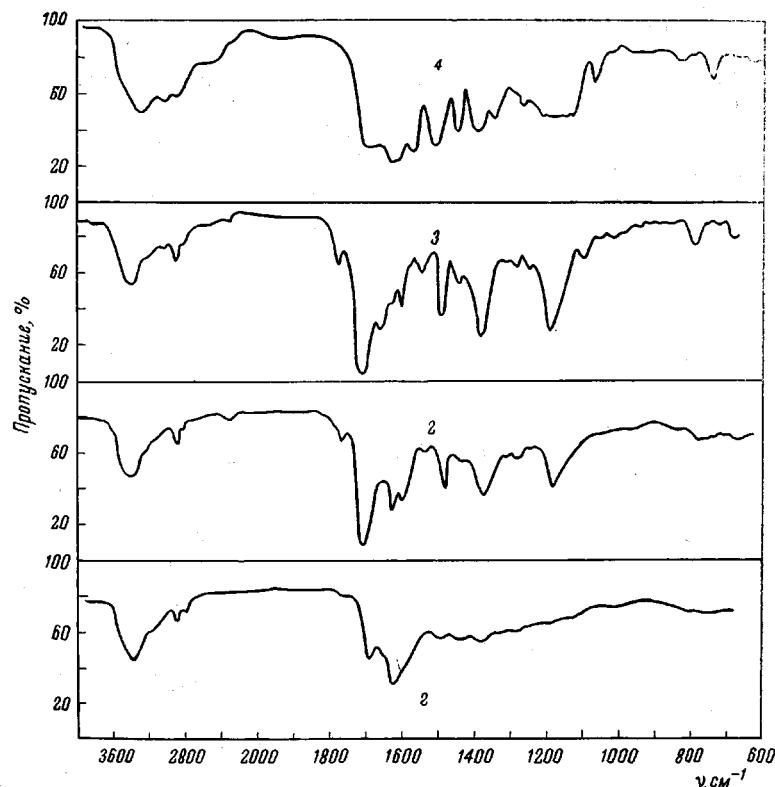
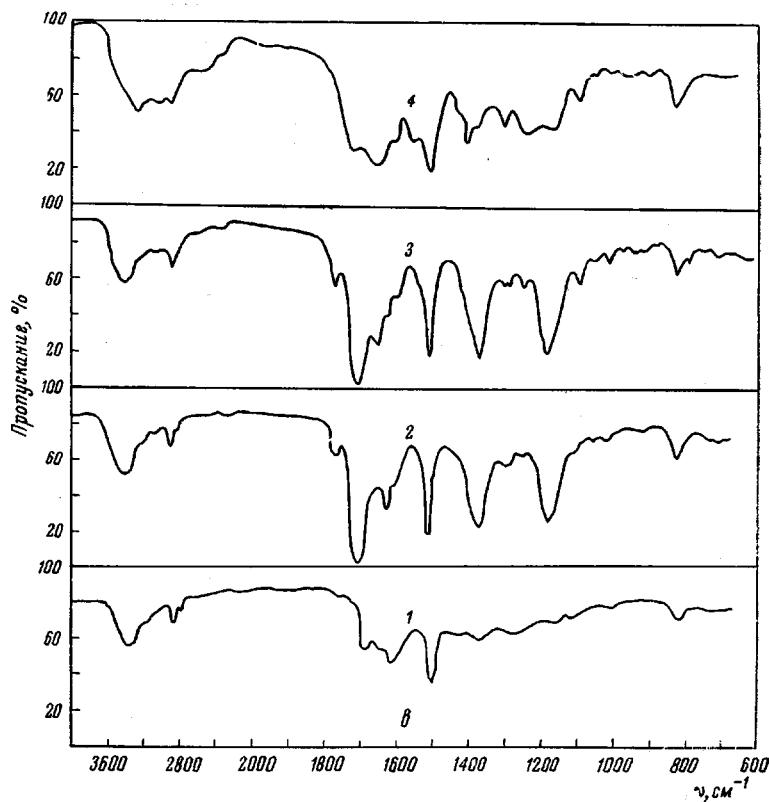


Рис. 1. Спектры поглощения полiamидокислоты, полученной на основе диангидрида 1,2,3,4-мезо-бутантетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира (а); бензидина (б); *n*-фенилендиамина (в) и *m*-фенилендиамина (г) на различных стадиях термообработки:

1 — 25, 2 — 150, 3 — 250, 4 — 350°

глощания, характеристичные для валентных колебаний $C=O$ и деформационных колебаний N—H вторичного амида у 1645 и 1530 cm^{-1} соответственно (полосы амид I и амид II). Кроме того, имеются сильные полосы поглощения $C=O$ карбоксильных групп у 1720 cm^{-1} , а также широкие полосы поглощения кислотных водородных связей в области 2500 — 3200 cm^{-1} , перекрывающиеся полосами поглощения валентных колебаний N—H. При повышении температуры выше 100° интенсивность полос поглощения, связанных с присутствием амидных и кислотных групп, начинает уменьшаться. Одновременно в спектрах появляются полосы поглощения у 1778 и 1710 cm^{-1} , характеристичные для пятичлененных имидных циклов. Интен-

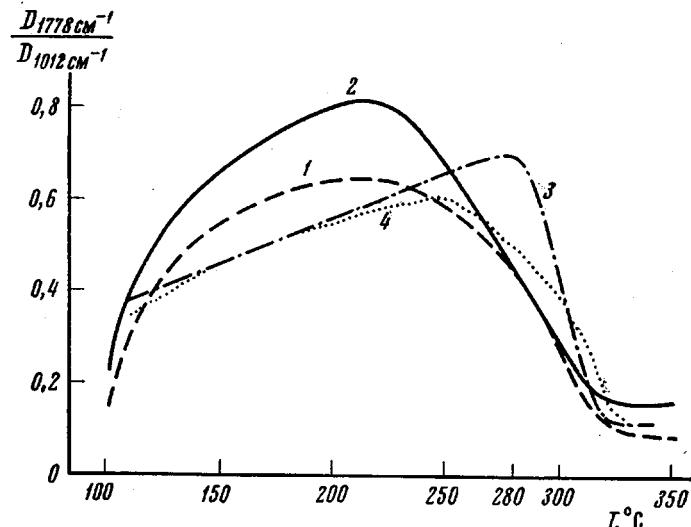


Рис. 2. Зависимость отношения оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний $C=O$ имидных циклов у 1778 cm^{-1} к «внутреннему эталону» от температуры полиамидокислоты, полученной на основе диангидрида $1,2,3,4$ -мезо-бутантетракарбоновой кислоты и *m*-фенилендиамина (1), *n*-фенилендиамина (2), диаминодифенилового эфира (3) и бензидина (4)

сивность этих полос поглощения увеличивается с повышением температуры термообработки, достигая максимума при 220 — 280° .

По полосам поглощения полиамидокислоты и валентных колебаний $C=O$ имидных циклов была количественно исследована реакция имидизации на различных стадиях термообработки.

Для определения относительной скорости имидизации был также использован метод «внутреннего эталона». В качестве «внутреннего эталона» была взята полоса поглощения бензольных колец диаминов у 1012 cm^{-1} , интенсивность которой остается постоянной для всех вышеуказанных полимеров в широком интервале температур. На рис. 2 представлена зависимость отношения оптической плотности полосы поглощения 1778 cm^{-1} к оптической плотности «внутреннего эталона» при различных температурах.

Из рис. 2 видно, что реакционная способность полиамидокислот к циклизации различна и определяется природой ароматического диамина, выбранного для синтеза полиамидокислоты. Так, в случае полиамидокислот на основе *m*- и *n*-фенилендиаминов относительная скорость имидизации больше, чем у амидокислот на основе бензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Температура, при которой достигается максимальная имидизация, также зависит от природы ароматического диамина. В случае *m*- и *n*-фенилендиаминов максимальная имидизация наблюдается при 220° , бензидина — при 250° и диаминодифенилового эфира — при 280° .

При термообработке выше температуры максимальной имидизации начинается уменьшение оптической плотности полосы поглощения у 1778 см^{-1} , что связано с началом раскрытия имидных циклов, приводящим к образованию сшивок между соседними цепями. При этом резко улучшаются физико-механические свойства полииамида с полной потерей растворимости. При дальнейшем повышении температуры процесс деструкции преобладает над процессом образования сшивок.

Выводы

1. Исследован процесс дегидратации полиамидокислот, полученных на основе диангидрида 1,2,3,4-мезо-бутантетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов методом ИК-спектроскопии.

2. Показано, что относительные скорости реакции имидизации (дегидратации) определяются природой ароматического диамина.

3. Разработанный метод позволяет судить о глубине прохождения процесса имидизации на различных стадиях термообработки полиамидокислот, что представляет интерес, поскольку дает возможность связать изменения в свойствах полииамидов с изменениями в их химической структуре.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Авт. свид. СССР 173931; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 81.
2. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
3. Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Тр. Всесоюзного совещания по спектроскопическим методам исследования полимеров, Киев, Ин-т химии высокомолекулярных соединений, октябрь, 1965.

УДК 678.01:54:678.742

О ВЗАЙМНОМ ВЛИЯНИИ ФОТО- И ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

З. В. Челнокова, А. Л. Бучаченко, П. И. Левин

В настоящее время серьезное внимание уделяется разработке теоретических представлений о механизме термоокислительной деструкции и стабилизации полимеров, с одной стороны, и фотодеструкции и фотостабилизации — с другой. Не менее существенное значение имеет проблема совместного действия стабилизаторов того и другого типов. Действительно, их взаимное влияние может резко изменить эффективность каждого из стабилизаторов, что имеет серьезное значение как с точки зрения теории, так и чисто практических задач стабилизации.

Задача о совместном действии стабилизаторов термоокислительной и фотодеструкции является частью общей проблемы взаимодействия двух или нескольких ингибиторов. В данной работе рассматривается влияние фотостабилизаторов на эффективность термостабилизаторов. В дальнейшем будет рассмотрено и обратное влияние при действии ультрафиолетового облучения.

Такие фотостабилизаторы, как производные бензофенона, бензотриазола, ксантоны и эфиры салициловой кислоты, содержат гидроксильные группы, поэтому можно предполагать, что они будут участвовать в ингибированном окислении и влиять на эффективность сильных антиоксидан-