

Для образцов, полученных из исходной смеси мономеров с содержанием эфира бис-(аллилоксиметил) фосфиновой кислоты в количестве 4 и 16 мол. %, были сняты весовым методом кинетические кривые набухания при комнатной температуре (растворитель — дихлорэтан). На рис. 2 показаны характерные кривые набухания. Ход кривых показывает, что при набухании сополимеров происходит потеря образцов в весе, которая связана с экстракцией из набухшего полимера низкомолекулярных продуктов. Содержание фосфора в образцах после длительной экстракции показывает, что значительная часть фосфорсодержащего мономера не вступает в реакцию сополимеризации (таблица).

Выводы

1. Проведена сополимеризация эфиров бис-(аллилоксиметил) фосфиновой кислоты с метилметакрилатом и сняты термомеханические кривые сополимеров.

2. В результате сополимеризации образуются полимеры пространственного строения, в которых непрореагированная часть исходных мономеров выполняет роль пластификатора.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова АН СССР
Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1966.
2. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1913, 1965.
3. И. А. Крикошева, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Яффарова, Высокомолек. соед., 8, 1960, 1966.
4. Л. А. Елисеева, Е. В. Кузнецова, Т. В. Разумовская, И. М. Шермергорт, Авт. свид. 216722; Бюлл. изобретений, 1968, № 15.
5. Б. Я. Тейтельбаум, Передовой научно-технический и производственный опыт, изд-во ЦИТЭИН, 1961 серия 32, № 4/2.

УДК 678.675:678.01:54

О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

С. А. Закоцников, И. Н. Игнатьева, П. М. Танунина

Из большинства известных полимеров полиамидокислоты (ПАК) являются наиболее неустойчивыми к гидролизу. Они разлагаются уже при комнатной температуре под действием влаги, имеющейся в растворе. Присутствие воды в растворах ПАК, помимо количества, вносимого с реагентами и растворителем, обусловливается также самопроизвольной дегидратацией ПАК в полииамиды, протекающей при обычных температурах [1]. Необходимость изучения гидролитической стабильности (ГС) ПАК, несмотря на наличие некоторых работ [1—3], вызвана проблемой поиска возможностей стабилизации ПАК к гидролизу.

Наиболее простым способом стабилизации ПАК к гидролитической деструкции служит широко применяемый на практике прием — хранение ПАК при пониженных температурах. Растворы ПАК можно сохранять при 0—5° в течение длительного времени без заметного изменения вязкости [4]. При этом, очевидно, значительно уменьшается подвижность цепей, что и определяет эффект стабилизации. Несомненно, по этой же причине более вязкие растворы стабильнее разбавленных. Выделение ПАК

из растворов в виде порошков или пленок должно бы также способствовать увеличению их стабильности. Однако наличие остаточного растворителя в них и гигроскопичность ПАК не только не исключают, но способствуют их деструкции. Так, в начале исследований, еще не зная свойств ПАК, мы помещали на хранение эластичные и прочные пленки ПАК в картонный альбом. Через 5—8 месяцев было отмечено пожелтение и хрупкость всех пленок.

С целью более всестороннего изучения ГС ПАК в настоящей работе исследовалось влияние строения и длины цепи ПАК, концентрации их растворов, формы цепи ПАК и добавок оснований к растворам ПАК на их ГС.

Обсуждение результатов

При изучении перечисленных факторов нам не удалось заметить какого-либо значительного эффекта стабилизации. Однако полученные данные интересны с научной точки зрения. За неимением возможности подробного их рассмотрения остановимся на следующем. Вначале проследим, как влияет строение ПАК на стабильность их цепей к гидролизу.

Влияние строения ПАК на их стабильность исследовалось нами на образцах ПАК с различной удельной вязкостью. Как и в последующих исследованиях, в данной работе основное внимание сосредоточивалось на ПАК, синтезированных из пиromеллитового диангидрида (ПМА) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДФМ), а также полученных из диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты (ДФО) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФЭ). Первый образец представлял собой 20%-ный раствор ПАК в диметилформамиде при 5°. Было определено изменение вязкости образцов в течение 700—1000 час. (рис. 1). При анализе хода изменения кривых, например 4 и 7, для одного и того же значения удельной вязкости бросается в глаза отсутствие какой-либо корреляции между строением и скоростью гидролиза ПАК. Как отмечалось нами и ранее, на скорость гидролиза ПАК, оцениваемой по крутизне кривых, оказывает влияние в основном длина цепи макромолекул [2]. Мы пытались проследить за стабильностью ПАК в концентрированных и разбавленных растворах.

Влияние длины цепи ПАК можно оценить по зависимостям рис. 1 и 2. При сравнении полученных кривых следует отметить три кинетические области гидролиза ПАК в концентрированных растворах: I — медленный гидролиз, зависящий от длины цепи, II — быстрого гидролиза, мало зависящего от длины цепи, и III — область выравнивания скоростей, не зависящих от длины цепи. Для разбавленных растворов удалось заметить только II и III области. Изменение и выравнивание скоростей гидролиза, по всей вероятности, можно связать с процессами переформирования цепей ПАК при изменении сольватации с падением вязкости. Ранее, при исследовании аналогичного процесса для разбавленных растворов ПАК с различной исходной вязкостью в присутствии 2,5% воды было взя-

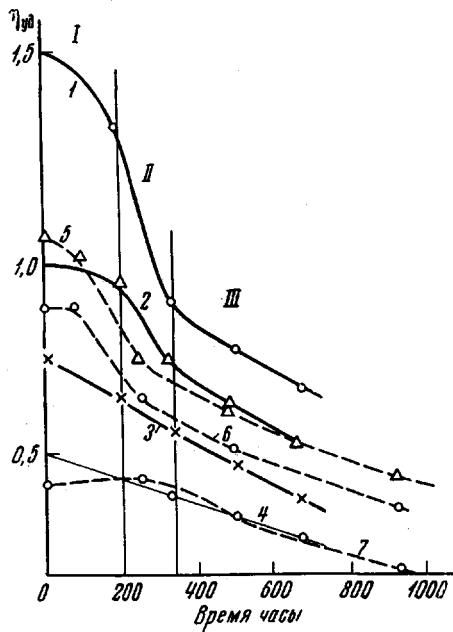


Рис. 1. Кинетика изменения η_{ud} 17—20%-ных растворов ПАК в диметилформамиде при 5°:
1—4 — ДФО—ДФЭ и 5—7 — ПМА—ДФМ;
I — область медленного, II — быстрого гидролиза, III — область выравнивания скоростей

то в 8 раз больше, чем в опытах в настоящей работе), нами отмечался процесс сольватации, наблюдавшийся по увеличению вязкости при приготовлении рабочих растворов [2]. Вероятно, сольватация имела место и в обсуждаемых опытах, но вследствие незначительного содержания воды эффект сольватации заметить не удалось. Явление выравнивания скоростей гидролиза наблюдалось нами и ранее [2, 3]. При оценке влияния строения и длины цепи ПАК можно сделать вывод об отсутствии существенного вли-

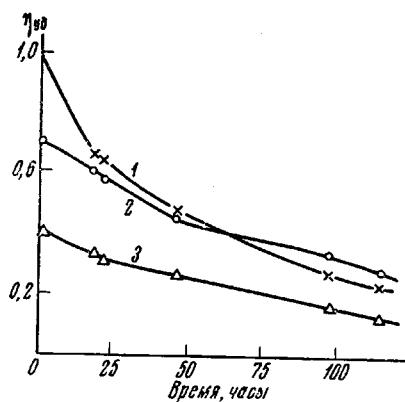


Рис. 2. Кинетика изменения η_{ud} 0,5%-ных растворов ПАК ДФО—ДФЭ в диметилформамиде с влажностью 0,3%; исходные η_{ud} :
1 — 1,06, 2 — 0,74, 3 — 0,52

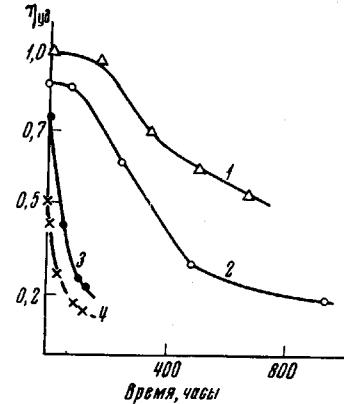


Рис. 3. Кинетика изменения η_{ud} 20- и 0,5%-ных растворов ПАК при 20° соответственно:
1 и 4 — ДФО—ДФЭ, 2 и 3 — ПМА—ДФМ

ияния строения данных объектов на ГС, увеличение склонности к деструкции ПАК с возрастанием длины цепи не противоречит данным предыдущего сообщения [2], в котором отмечалось, что чем ниже концентрация амидных групп в цепи ПАК при одном и том же молекулярном весе, тем резче понижается удельная вязкость ПАК при каждом акте гидролиза. Но последний факт будет правильнее рассматривать с точки зрения строения макромолекул лишь в статистическом смысле, как разрушение малого количества связывающих звеньев, нежели привлекать для объяснения энергетические параметры, рассматривая энергию связей различных конструкций макромолекул. Последняя, по-видимому, при оценке строения изучаемых полимеров имела близкие, если не равные значения, но энергия амидных связей, по нашим воззрениям, не остается постоянной хотя бы из простого сравнения ее значения для полиамидов и полиамиокислот; ее различие очевидно.

Влияние концентрации ПАК на скорость деструкции уже отмечалось на примере гидролиза ПАК из ПМА и ДФЭ [5]. Исследования растворов ПАК, отличающегося строением, в данной работе подтвердили общность закономерностей: в разбавленных растворах вязкости ПАК изменяются быстрее, чем в концентрированных (рис. 3). Это объясняется, вероятно, разворачиванием цепей и увеличением их подвижности в разбавленных растворах, как было уже упомянуто выше.

Влияние формы цепи ПАК на их ГС мы попытались оценить по изменению вязкости растворов ПАК в полярных растворителях, обусловливавших сильное взаимодействие с ПАК, в сравнении с поведением растворов ПАК в смеси полярного растворителя с осадителем, в присутствии которого предоставлялась возможность ПАК изменять форму цепи за счет внутренней энергии, т. е. в условиях ослабленного взаимодействия с полярным растворителем. Иными словами, о форме цепей ПАК мы могли судить лишь косвенно, подбирая систему растворителей, заведомо повлиявших бы

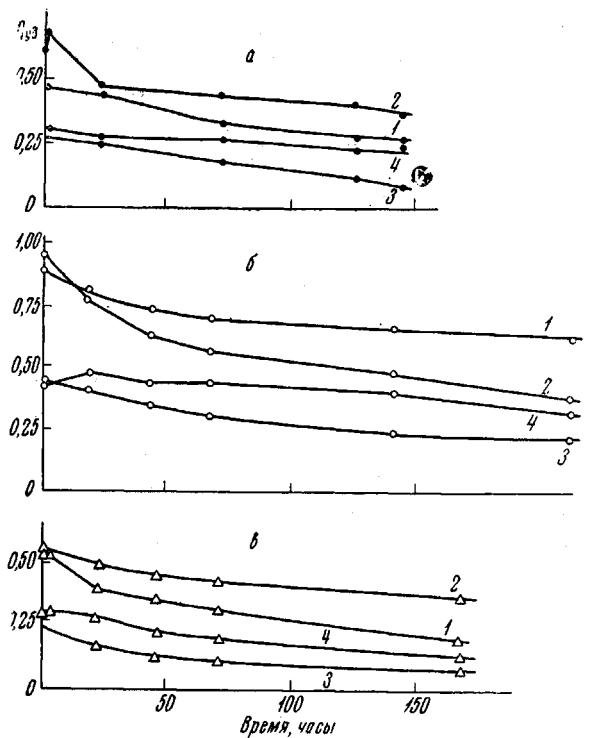


Рис. 4. Кинетика изменения $\eta_{\text{д}}$ 0,5%-ных растворов ПАК (а — ПМА — ДФМ, б — ПМА — ДФЭ и в — ДФО — ДФЭ) в растворителях: 1 — диметилформамид, 2 — диметилацетамид, 3 — диметилформамид + 40% толуола, 4 — диметилацетамид + 40% толуола. Влажность растворителей: 1 — 0,023%, 2 — 0,033%, 3 и 4 — то же + толуол — 0,027%

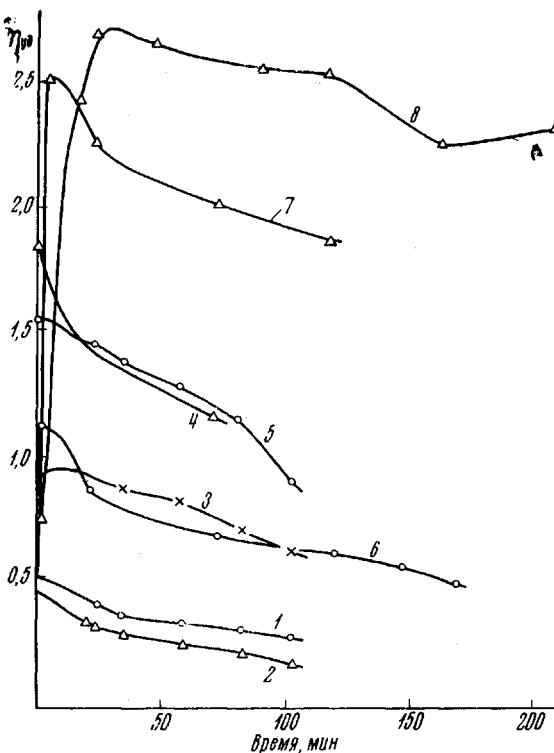


Рис. 5. Влияние добавки NH_3 и триэтиламина (ТЭА) к раствору ПАК из диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты и ДФЭ: 1 — диметилформамид + 0,3% H_2O ; 2 — диметилформамид; 3 — диметилформамид + ТЭА (1 : 1); 4, 5 — диметилформамид + NH_3 (44 : 1); 6 — диметилацетамид + NH_3 (2 : 1); 7 — диметилацетамид + NH_3 (44 : 1); 8 — диметилсульфоксид + NH_3 (44 : 1); 2—8 — с влажностью 2,5%; в скобках дано мольное соотношение основания к звену ПАК

на форму их цепей. В одной из работ упоминалась обратно пропорциональная зависимость ГС от полярности растворителя [6]. Исследовались ПАК из ПМА и ДФЭ в растворах в диметилформамиде, диметилацетамиде, метилпирролидоне и в смесях диметилформамида с толуолом. В зависимостях, установленных в данной работе (рис. 4), было отмечено понижение вязкости ПАК при переходе к растворам в смесях с пониженной полярностью. При этом мы также отмечали незначительный эффект стабилизации ПАК к гидролизу. Понижение вязкости ПАК при приготовлении растворов мы связываем с уменьшением сольватации при изменении формы цепей ПАК.

Влияние добавки оснований к растворам ПАК уже было изучено на примере добавки триэтиламина [7]. Описано, что при введении триэтиламина к раствору ПАК вязкость увеличивалась в 13 раз, а проводимость — в 20 раз. Упоминается, что триэтиламин образует соль с карбоксильными группами вдоль полимерной цепочки. По другим работам известно, что добавка основания ускоряет процесс циклогидратации, что может способствовать увеличению содержания воды в растворе и гидролизу ПАК [8].

Представляло интерес проследить влияние добавки оснований — аммиака и триэтиламина — на скорость гидролиза ПАК с повышенной влажностью. ПАК синтезировали из диангидрида 3,4,3',4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и ДФЭ. В ходе исследования ГС было отмечено значительное увеличение вязкости раствора, которая, однако, изменялась почти с такой же скоростью, как и без введения оснований (рис. 5).

Экспериментальная часть

Вещества, применяющиеся для синтезов, имели т. пл. (° С): диангидриды — пиромеллитовый 286°; 3, 4, 3', 4'-бензофенонететракарбоновой кислоты 226°; 3, 4, 3', 4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты 224—226°; диамины — 4,4'-диаминодифенилметан 90° и 4,4'-диаминодифениловый эфир 189°. Влагу из растворителей удаляли азеотропной сушкой. Удельную вязкость 0,5 вес.% растворов полиамидокислот в диметилформамиде определяли в капиллярных вискозиметрах с диаметром капилляра 0,54 мм.

Выводы

1. Деструкция исследованных полиамидокислот определяется, помимо прочих факторов, концентрацией, длиной цепи макромолекул и практически не зависит от их строения.

2. Отмечена область выравнивания скоростей деструкции полиамидокислот при достижении определенной степени их деструкции, существенно не зависящая от исходной удельной вязкости и строения изучавшихся полимеров.

3. Установлено уменьшение удельной вязкости полиамидокислот при переходе к растворителям с малой полярностью. Эффекта стабилизации полиамидокислот к гидролизу при этом не отмечено.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
22 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
2. С. А. Закоцников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 234, 1967.
3. С. А. Закоцников, К. Н. Власова, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., Б9, 234, 1967.
4. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 13.
5. C. E. Sroog, A. L. Engrey, S. N. Abramso, C. E. Vegg, W. M. Egwards, K. Loliwier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
6. B. Vollmert, Kunststoffe, 56, 680, 1966.
7. A. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
8. I. A. Kreuz, A. L. Engrey, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.