

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 1, 1970, 1959.
3. Г. Ш. Талипов, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 1718, 1962.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
5. М. Н. Huggins, J. Phys. Chem., 46, 151, 1942.
6. Д. Дж. Химия больших молекул, сб. I, Госиздат, 1948, стр. 161.
7. В. В. Черная, Сб. Производство и применение синтетических латексов, Госхимиздат, 1953, стр. 19.
8. J. T. Maupard, W. E. Moschel, J. Polymer Sci., 13, 235, 1954.
9. Г. П. Щербачев, В. Н. Проворов, В. В. Черная, Р. Л. Вольченко, Методы анализа производства, применяемые в резиновой промышленности, ЦНИИТЭнефтехим, 1967, стр. 67.
10. А. А. Бабушкин и др., Методы спектрального анализа, изд-во МГУ, 1962, стр. 273.
11. Л. А. Волкова, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, 1, 1272, 1959.
12. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
13. Р. Л. Вольченко, М. Ф. Бухина, В. В. Черная, Т. В. Литвинова, В. Е. Гуль, Каучук и резина, 1968, № 6, 20.

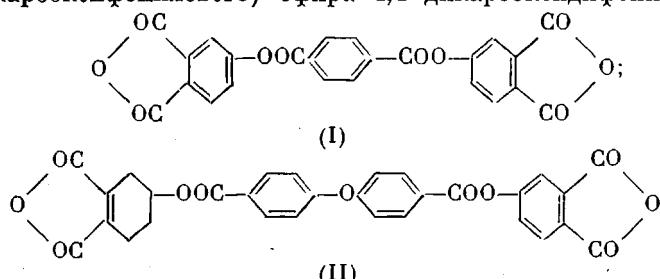
УДК 541.64:678.(674+675)-13

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОЭФИРОВ

*М. Т. Азарова, В. С. Дюрнбаум, М. Н. Богданов*

Полимеры с ароматическими циклами и гетероциклами в основной цепи обладают рядом ценных свойств и в первую очередь — высокой термостабильностью. К их числу относятся и ароматические полиимиды [1]. Однако многие из названных полимеров отличаются чрезмерной жесткостью цепей, затрудняющей их переработку в изделия. Поэтому представляется целесообразным введение в макромолекулу полициклического полимера гибких связей, устраняющих жесткость цепей и вносящих возможность конформационных смещений.

В настоящей работе получены и исследованы полиимидоэфиры, содержащие гибкую сложноэфирную связь в диангидридных компонентах: диангидридах дифенилтерфталат-4,4'',3,3''-тетракарбоновой кислоты (I) и *n*-(3,4-дикарбоксифенилового) эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида (II):



Оба соединения были синтезированы конденсацией дихлорангидридов соответствующих кислот с ангидридом 4-оксифталевой кислоты, а полиимидоэфиры получали обычным методом в две стадии [2]. Полиэфир-амидокислоты, полученные низкотемпературной конденсацией диангидридов I и II с ароматическими диаминами в диметилацетамиде (DMAA) или в диметилформамиде (DMF) (2 часа, 20°), подвергали химической циклизации в виде пленок, обрабатывая 20 час. при комнатной температуре смесью пиридина с уксусным ангидрилом [3]. Термический метод, примененный ранее для циклизации полиимидоэфиров на основе тримеллитовой кислоты (4), оказался для данного случая непригодным.

В ИК-спектрах образцов полимеров, подвергнутых химической имидизации, как описано выше, исчезают полосы поглощения в области 3100—3500  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания NH- и OH-связей, но появляются полосы поглощения при частотах 1740 и 1790  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы, находящейся в имидном цикле, и полоса, характеризующая колебания самого цикла (в области 1380  $\text{см}^{-1}$ ).

Свойства полиимидоэфирных пленок

Диангидрид	Диамин	Раст- воритель	[η] в ДМФ, дл/г	Свойства полиимидо- эфирных пленок	
				сохранение прочности при 200°, %	температура начала рас- пада по ТГА, °C
I	4,4'-Диаминодифенилсульфид	ДМАА	1,47	25—30	400
II	То же	ДМФ	0,62	5—10	465
I	4,4'-Диаминодифенилоксид	ДМАА	1,65	15—20	415
II	То же	ДМАА	1,60	5—10	430

Циклизованные полиимидоэфирные пленки могут быть вытянуты при 280—290° на 400—500%. Эти пленки после прогрева при 200° в течение длительного времени (несколько недель) полностью сохраняют эластичность и могут быть навернуты на стержень без излома. Прогрев при 250—280° вызывает значительную усадку их (до 50%) и уменьшение эластичности.

Теплостойкость пленок оценивали по сохранению прочности после прогрева. Полученные результаты приведены в таблице. Там же даны температуры начала заметного распада полимеров, когда скорость деструкции составляет 0,17—0,20%/град. Эти данные получены с помощью метода термогравиметрического анализа образцов (в вакууме при 10<sup>-3</sup> мм, скорость нагревания 2—3°/мин).

### Экспериментальная часть

Диангидрид I. 8,05 г ангидрида 4-оксифталевой кислоты [5] смешивали с 5 г хлорангидрида терефталевой кислоты и смесь нагревали в токе азота при перемешивании до 200° в течение 30—40 мин. Выдерживали расплав при 200° ~15 мин. до повторного затвердевания. Вещество измельчали и кристаллизовали из 150 мл уксусного ангидрида. Получали 6,3 г (56% от теоретич.), т. пл. 263—263,5°.

Найдено, %: С 63,07; Н 2,45. C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено, %: С 62,88; Н 2,48.

Диангидрид II получали из 6,56 г ангидрида 4-оксифталевой кислоты и 5,9 г дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилоксида по описанной выше методике. Выход 4,4 г (41% от теоретич.), т. пл. 224,0—224,5°.

Найдено, %: С 65,34; Н 2,54. C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>11</sub>. Вычислено, %: С 65,51; Н 2,54.

### Выводы

- Осуществлен синтез не описанных ранее диангидридов дифенилтрефталат-4,4'', 3,3''-тетракарбоновой кислоты и ди-(3,4-дикарбоксифенилового) эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида.
- Низкотемпературной поликонденсацией полученных диангидридов с 4,4'-диаминодифенилсульфидом и 4,4'-диаминодифенилоксидом синтезированы высокомолекулярные полимеры.
- Изучены свойства пленок на основе синтезированных полиимидоэфиров. Показано, что полимеры устойчивы в вакууме до температур порядка 400°.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
16 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Spain, L. G. Riclesimer, Text. Res. J., 7, 811, 1966.
2. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
3. L. W. Frost, F. Kesse, J. Appl. Chem., 8, 1039, 1964.
4. D. F. Loncrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
5. J. M. van der Zanden, G. de Vries, Rec. trav. chim., 68, 261, 1949; Chem. Abstrs, 43, 6608, 1949.

УДК 678.01:53:678.41

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ КАУЧУКОВ

*Ю. В. Зеленев, А. В. Никифорова*

Установлено, что смешением различных каучуков можно добиться сочетания в полимерных материалах таких свойств, как масло- и морозостойкость, улучшения прочностных свойств, повышения стойкости к тепловому старению, а также ряда других ценных качеств. Широкие возможности для модификации свойств открываются при сочетании в одном полимерном материале каучука и пластика. Так, известны случаи применения каучука для повышения ударной прочности и улучшения технологических свойств пластмасс [1]; в свою очередь, пластики и смолы используются для усиления каучуков [2]. Следует отметить особую роль пластмасс на основе полимеров с высокой степенью кристалличности. Известно, например, что небольшие добавки кристаллического полипропилена заметно повышают модуль упругости и твердость вулканизатов из этилен-пропиленового каучука, тогда как их прочность и удлинение остаются на прежнем уровне [3]. В настоящее время подобную эффективность введения полипропилена в смесь с каучуком связывают с армирующей ролью его кристаллической фазы [4].

При создании материалов на основе двух или более полимеров принципиально важным является вопрос о совместимости компонентов, так как именно этим определяется возможность эксплуатации таких материалов в реальных условиях, причем с этой точки зрения важна не термодинамическая, а так называемая технологическая [5] или эксплуатационная совместимость [6]. При этом смесь полимеров может представлять собой как гомогенную, так и микрогетерогенную систему. Некоторые исследователи считают, что решающим фактором, определяющим возможность совмещения двух полимеров, является близость их по полярности [7]. Однако факты, приводимые в работах [8, 9], показывают, что данное положение выполняется не всегда. По-видимому, существенную роль при этом играют также различные структурные факторы, которые не всегда удается учесть. Таким образом, заранее предсказать характер и свойства той или иной полимерной композиции весьма затруднительно. Для этого необходимо проведение исследований, которые позволили бы установить, является ли данная смесь гомогенной или гетерогенной, и в последнем случае — оценить степень ее гетерогенности, а вместе с тем — возможность практического использования материалов на основе этой композиции. Предметом исследования служили вулканизованные наполненные смеси на основе полярного каучука СКН-40 и ряда неполярных каучуков: натурального (НК), дивинильного (СКД), синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и метилстирольного каучука (СКМС-30 АРКМ-15).

При изготовлении смесей для каждого каучука использовали стандартную рецептуру, а для соответствующей комбинации каучуков — оптимальную промежуточную рецептуру. В качестве вулканизующего агента применяли серу. Проводили стандарт-