

сти которых прикреплялись металлические электроды для подачи высокого напряжения частотой 50 гц, поддерживающего разряд. В пространство, охваченное разрядом, помещалось два образца пленки полиэтилена: один образец находился на стеклянной пластинке, так что газовый разряд был направлен перпендикулярно поверхности пленки, а другой образец в виде длинной узкой ленты натягивался на специальную рамку и располагался так, чтобы разряды были направлены параллельно поверхности пленки. Очевидно, бомбардировка поверхности полимера электронами и ионами может иметь существенное значение только в первом случае, тогда как взаимодействие с нестабильными продуктами газового разряда должно происходить в одинаковой мере в обоих случаях.

Выводы

Обнаружено, что скорость эрозии, определяемая по уменьшению веса с течением времени испытаний, в первом случае оказывается во много раз больше (в 30 раз и более), чем во втором. Следовательно, существенная эрозия пленки полиэтилена под действием газового разряда возможна только в том случае, если разряд направлен перпендикулярно поверхности пленки (или другими словами имеется нормальная к пленке составляющая электрического поля). Это означает, что наиболее вероятной является гипотеза б), учитывающая роль электронной или ионной бомбардировки поверхности полимера.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
22 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, В. А. Парибок, А. Н. Цикин, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, изд-во «Энергия», 1964, стр. 31.
2. G. D. Seorer, M. Prober, J. Polymer Sci., 44, 397, 1960.
3. H. Hougén, Nature, 188, 577, 1958.

УДК 541.64:678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОКСИ- И МЕТОКСИСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров

Большинство известных в настоящее время полиимидов [1—5], за исключением полиимидов [6], полученных из диаминов фенолфталеина и фенолфталеимида, нерастворимы в органических растворителях. Поэтому переработка этих полимеров в изделия затруднена, так как они плавятся либо с разложением, либо температура размягчения их близка к температуре разложения. Переработка таких полимеров осуществляется обычно на стадии полиамидокислот, которые растворимы в некоторых сильно полярных растворителях.

Ранее [7] нами были получены растворимые полиимиды конденсацией бис-*о*-аминофенолов с диангидами тетракарбоновых кислот.

Обычно синтез полиимида осуществляется в две стадии: сначала низкотемпературной поликонденсацией в среде растворителя получают полиамидокислоту, которую превращают в полиимид циклодегидратацией химическим или термическим способом.

Поскольку при двухстадийном синтезе молекулярный вес полиимида определяется в первую очередь величиной молекулярного веса полиамидокислоты, представлялось интересным изучить влияние различных факторов на процесс образования полиамидокислот, чему и посвящена настоящая работа.

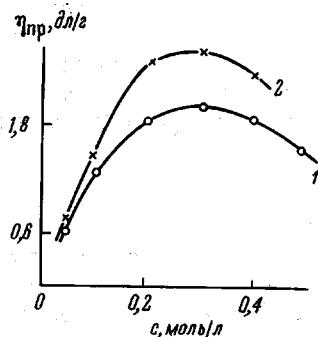


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации исходных мономеров на приведенную вязкость ПАК-1 (1) и ПАК-2 (2)

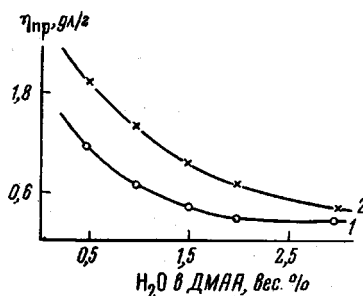


Рис. 2

Рис. 2. Изменение приведенной вязкости ПАК-1 (1) и ПАК-2 (2) в зависимости от влажности растворителя

Изучение закономерностей образования полиамидокислот проведено на реакции 2,2'-бис-(3-амино-4-оксифенил)пропана (АОП) и бис-(4-амино-3-метоксифенил)метана (АММ) с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА) в среде растворителя.

Необходимо заметить, что полученные закономерности являются общими и мало зависят от характера используемых исходных продуктов.

При изучении влияния концентрации на приведенную вязкость получаемой полиамидокислоты (ПАК) (рис. 1) было установлено, что для обеих рассматриваемых ПАК имеет место однотипная зависимость, представляющая кривую с максимумом, соответствующим определенным концентрациям исходных реагентов.

Следует заметить, что при возрастании приведенной вязкости (молекулярного веса) область оптимальных концентраций заметно сужается. Так, для ПАК-1, полученной на основе АОП, оптимальной концентрацией является 0,2—0,4 моль/л, а для ПАК-2, полученной из АММ, соответственно, 0,2—0,3 моль/л.

ПАК с оптимальной приведенной вязкостью получается и в том случае, когда конденсацию начинают при концентрации исходных реагентов 0,4—0,5 моль/л, а затем в ходе синтеза разбавлением доводят до оптимальной. Проведение же всего процесса при высоких концентрациях (сверх оптимальных) реагирующих компонентов чревато опасностью гелеобразования.

Существует мнение [8, 9], что в ходе образования ПАК присутствие воды в небольших количествах (0,5—1,5%) оказывает благоприятное влияние на процесс, приводя к увеличению вязкости полимера. Однако, как следует из рис. 2, даже незначительное содержание влаги в растворителе приводит к существенному изменению вязкости. Например, содержание воды в растворителе, равное 0,5%, вызывает изменение вязкости с 3,2 до 2,0 дл/г.

В ряде работ [1—9], посвященных синтезу ПАК, основное внимание авторы уделяют очередности и характеру ввода исходных компонентов в сферу реакции. Они показали, что не удается получить ПАК с достаточным молекулярным весом при загрузке диамина в раствор диангидрида или при смешении растворов их. ПАК наибольшего молекулярного веса получается лишь при добавлении твердого диангидрида к раствору диамина. Это, оче-

видно, справедливо лишь в случае использования растворителей, способных давать с диангидами нереакционные комплексы. Имея в виду тот факт, что синтезированные нами ПАК, в отличие от известных, растворимы, кроме сильнополярных растворителей апротонного типа, также в ряде других, таких как тетрагидрофуран, диоксан, циклогексанон и т. д., было

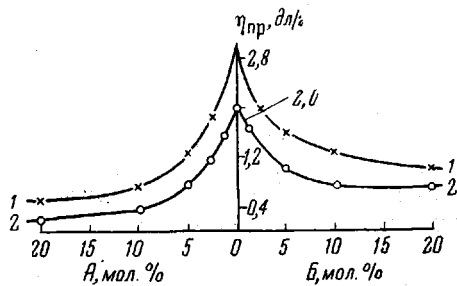


Рис. 3

Рис. 3. Влияние соотношения исходных мономеров на вязкость ПАК-1 (1) и ПАК-2 (2)

А — избыток диамина; Б — избыток диангида

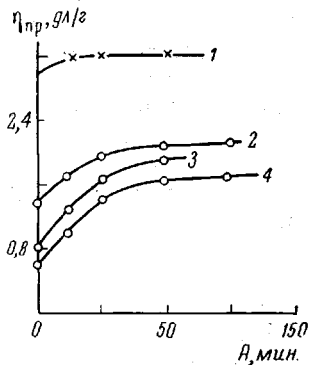


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости ПАК-1 от скорости введения ПМДА, взятого в избытке, в раствор диамина:

1 — при соотношении компонентов 1 : 1; 2 — при 5 мол. %-ном избытке ПМДА; 3 — при 10 мол. %-ном избытке ПМДА; 4 — при 20 мол. %-ном избытке ПМДА; А — время введения ПМДА в раствор диамина

интересно проверить, как сказывается порядок смешения компонентов в случае применения растворителей различной природы. Результаты исследований сведены в таблицу, из которой видно, что, как и следовало ожидать, порядок загрузки компонентов в реакцию оказывает решающее влияние на величину молекулярного веса, при использовании лишь растворителей амидного типа. Отнести такое сильное понижение вязкости полимера в амидном растворителе за счет влаги, содержащейся в нем, нельзя, поскольку ДМАА содержит влаги в 10—20 раз меньше, чем тетрагидрофуран (0,005% против 0,01—0,15%).

Хорошо известно, что соотношение исходных компонентов является важным фактором, определяющим величину молекулярного веса при линейной поликонденсации [10].

Зависимость приведенной вязкости ПАК от условий смешения компонентов и применяемых растворителей

Условия смешения компонентов	Растворитель *	Приведенная вязкость ПАК, dl/g
Твердый ПМДА загружается в один прием в раствор диамина	ДМАА	1,6—1,8
Твердый ПМДА загружается частями в 4 приема в раствор диамина	То же	1,8—2,2
Раствор ПМДА прибавляется к раствору диамина	» »	0,25—0,35
Твердый диамин загружается в раствор ПМДА	» »	0,15—0,25
Твердый ПМДА загружается в раствор диамина	ТГФ	1,0—1,1
Твердый диамин загружается в раствор ПМДА	То же	0,92—1,0
Твердый ПМДА загружается в раствор диамина	ТМС	0,9—1,0
Твердый диамин загружается в раствор ПМДА	То же	0,85—0,87

* ДМАА — диметилацетамид; ТГФ — тетрагидрофуран; ТМС — тетраметиленсульфон.

Для выяснения данной зависимости нами была проведена серия опытов, в которых молярные избытки мономеров составляли 1—20%. Из результатов, приведенных на рис. 3, можно видеть, что ПАК наибольшего молекулярного веса получается при эквимолекулярном соотношении компонентов. Избыток одного из мономеров приведет к резкому падению приведенной вязкости. По исследованию данной закономерности интересно отметить работы Савинова и Соколова [11], которые показали, что иногда удается получить высокомолекулярные полимеры при достаточно большом избытке одного из компонентов, при условии, что скорость введения последнего в сферу реакции не превышает скорости его взаимодействия.

Проведенные нами исследования (рис. 4) показали, что хотя скорость введения диангида, взятого в избытке, и играет существенную роль, но все же не является решающим фактором. Изменяя продолжительность загрузки ПМДА удается повысить вязкость ПАК; однако достигаемая в этом случае величина, даже при избытке ПМДА всего в 5 мол.%, значительно ниже, чем при проведении процесса при эквимолекулярном соотношении компонентов (приведенная вязкость составляет 1,8—2,0 против 3,2—3,5 *дл/г*).

Можно было предположить, что ПМДА, взятый в избытке, играет роль деструктирующего агента. И действительно, добавление ПМДА в количестве 5% от взятого для реакции, к раствору ПАК-1 приводит к уменьшению вязкости с 2,4 до 2,0 *дл/г* через 3 часа, 1,8 *дл/г* через 6 час. и 1,5 *дл/г* через 20 час. с момента введения ПМДА.

Выводы

1. Изучены условия образования высокомолекулярных полиамидокислот из 2,2-бис-(3-амино-4-оксибензил)пропана, бис-(4-амино-3-метоксибензил)метана и пиромеллитового диангида.

2. Установлено, что наличие воды в реакционной смеси, даже в небольших количествах, приводит к понижению приведенной вязкости полиамидокислоты.

3. Осуществление поликонденсации в тетрагидрофуране, тетраметилсульфоне, циклогексаноне и ряде других растворителей показывает, что вязкость полиамидокислоты не зависит от порядка и вида (твердое состояние, раствор), в каком исходные компоненты вводятся в сферу реакции; напротив, в растворителях амидного типа порядок и вид компонентов оказывает существенное влияние на величину вязкости.

4. Установлено, что пиромеллитовый диангидрид вызывает деструкцию полиамидокислота, содержащих метоксильные и гидроксильные группы.

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

Поступила в редакцию
22 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bower, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. S. I. Jones, F. W. Ochyski, F. W. Racklly, Chem. Industry, 1962, 1686.
3. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Англ. пат. 903271, 1962; Chem. Abstrs, 58, 3520, 1963.
4. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 1181, 1964.
5. A. H. Frazer, E. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137, 1147, 1964.
6. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Е. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
7. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 226.
8. С. А. Закощиков, Г. М. Зубарева, Г. Н. Золотарев, Высокомолек. соед., Б9, 837, 1967.
9. С. А. Закощиков, В. С. Рожкова, Г. А. Руженцева, Г. М. Зубарева, Авт. свид. 173930, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 80.
10. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероциклические полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 128.
11. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.