

ние азота и статическая обменная емкость аддуктов после гидролиза практически оставались постоянными. Однако не исключаются механизмы присоединения шиффовых оснований к полиеновым волокнам, например, в результате раскрытия —CH=N- и —C=C-связей. Для синтезированных аддуктов были сняты кривые потенциометрического титрования и показано, что они обладают слабоосновными свойствами. Было установлено, что полученные волокна способны образовывать комплексы с металлами платиновой группы.

### Выводы

1. Синтезированы основания Шиффа с непредельными углерод-углеродными связями конденсацией аллиламина с бензальдегидом и его производными и изучены некоторые свойства этих соединений.

2. Получены и исследованы аддукты диеновой конденсации аллильных оснований Шиффа с частично дегидратированным поливинилспиртовым волокном.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
10 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

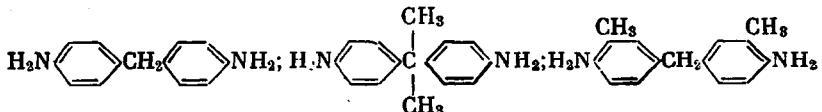
1. K. Alder, Die Methode der Diensynthese, «Neuere methoden der präparativen organischen chemie», Berlin Verlag Chemie, Bd. 1, 1943, s. 355.
2. Л. Залукаев, Уч. зап. Латв. гос. ун-та, Химич. науки, 5, 252, 1942.
3. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, 2-я межвузовская научно-техническая конференция по химии, технологии и применению производных хинолина и пиридина, Черновцы, 1962, стр. 10.
4. А. К. Селиванова, Л. А. Вольф, А. И. Мес, Ю. К. Кириленко, Высоко-молек. соед., Б10, 216, 1968.
5. Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф, А. И. Мес, В. В. Гирюк, Ж. прикл. химии, 38, 1638, 1965.
6. C. K. Ingold, C. W. Shoppee, J. Chem. Soc., 1929, 1199.
7. Г. Л. Кондратьева, Ю. С. Дольская, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2040.
8. Б. А. Порай-Кошиц, Э. М. Познанская, В. С. Шевченко, Л. А. Павлова, Ж. общ. химии, 17, 1774, 1947.

УДК 541.64:678.675

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

**Н. М. Козырева, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер,  
Г. С. Колесников**

Ароматические полиамиды составляют весьма обширную группу термостойких полимеров. Однако увеличение термостойкости, связанное с введением ароматических ядер, как правило, сопровождается значительным уменьшением эластичности, увеличением хрупкости полимеров, ухудшением способности к пленко- и волокнообразованию. Поэтому с целью получения ароматических полиамидов, обладающих высокой термостойкостью и способных к пленко- и волокнообразованию, были синтезированы полимеры из ароматических диаминов различного строения

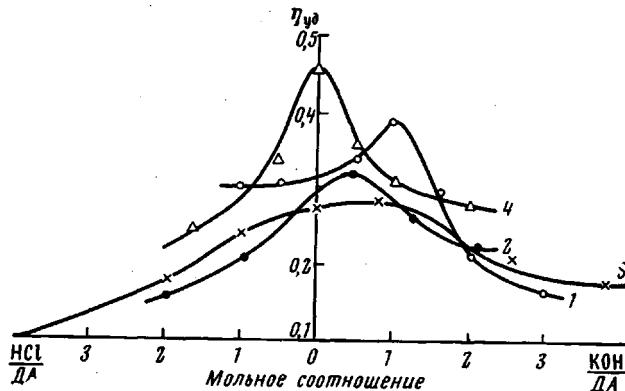


и хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот.

Полимеры были синтезированы двумя методами: поликонденсацией на границе раздела фаз и низкотемпературной поликонденсацией в растворе. Известно, что поликонденсация большинства ароматических диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот на поверхности раздела фаз лучше протекает в слабокислой среде, т. е. при неполном поглощении соляной кислоты, выделяющейся в ходе реакции [1]. И действительно, полимеры с

Рис. 1. Влияние добавок кислоты и щелочи на удельную вязкость полимеров:

1 — полиамид из 2,2-ди-(4-аминофенил)пропана (ДАФП) и хлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК), 2 — полипримид из ДАФП и хлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК), 3 — полиамид из 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ) и ХАТК, 4 — полиамид из ДАДФМ и ХАИК. ДА — диамин



наибольшим молекулярным весом были получены нами при добавлении не более 1 моля KOH на моль диамина (рис. 1), что соответствует некоторому избытку HCl.

Была исследована зависимость удельной вязкости полимеров от концентрации исходных компонентов (рис. 2). Оказалось, что полиамиды с наибольшим молекулярным весом ( $\eta_{ud} = 0,4-0,5$ ) получаются при очень низких концентрациях исходных растворов, что для практики является мало приемлемым. В области рабочих концентраций 0,3—0,5 моль/л удельные вязкости полиамидов не превышали 0,1—0,15. Полученные полимеры представляли собой аморфные порошки, что было подтверждено рентгеноскопическими данными.

Для синтеза полиамидов высокого молекулярного веса наиболее приемлемым оказался метод низкотемпературной поликонденсации в растворе. Поликонденсация в растворе, как способ получения ароматических полимеров, привлекла к себе внимание также потому, что создавалась возможность переработки данных полимеров непосредственно из раствора.

Ввиду отсутствия данных о получении описываемых полимеров этим методом, и так как известно, что в зависимости от характера исходных соединений и природы применяемого растворителя, условия проведения поликонденсации меняются в широких пределах [2, 3], мы исследовали некоторые закономерности при получении полимеров из указанных исходных веществ. При этом остановились на изучении влияния температуры, продолжительности реакции и концентрации исходных компонентов на молекулярный вес. Как показали наши исследования, продолжительность реакции в выбранных условиях должна быть не менее 30 мин.

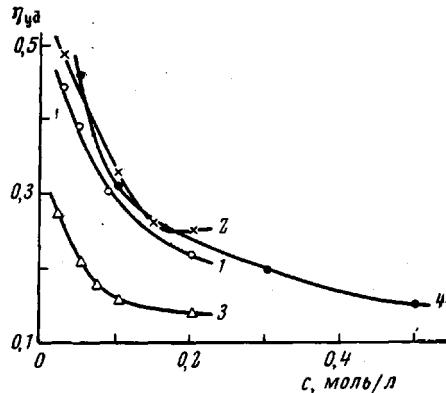


Рис. 2. Влияние концентрации реагентов ( $c$ ) на удельную вязкость растворов полимеров:

1 — полипримид из ДАФП и ХАТК, 2 — полипримид из ДАФП и ХАИК, 3 — полиамид из ДАДФМ и ХАТК, 4 — полиамид из ДАДФМ и ХАИК

При изучении влияния температуры реакции на молекулярный вес синтезируемых полимеров было обнаружено, что понижение температуры (до определенного предела) способствует повышению вязкости образующихся полиамидов. Наблюдения показали, что хорошее охлаждение реакционной массы требуется в начальный момент поликонденсации, когда реакция протекает с большим экзотермическим эффектом, и быстрое повышение температуры приводит к резкому понижению молекулярного веса

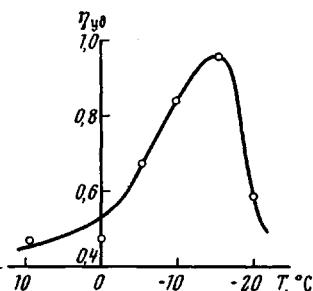


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры реакции на удельную вязкость полиамида из ДАДФМ и ХАИК

Рис. 4. Влияние концентрации реагентов ( $c$ ) на удельную вязкость поламидов:

1 — поламид из ДАДФМ + ХАИК, 2 — поламид из ДАФП и ХАТК, 3 — поламид из ДАФП и ХАИК, 4 — поламид из 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и ХАИК

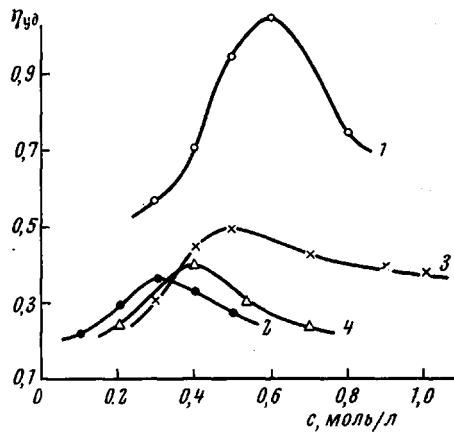


Рис. 4

поламидов. Для синтезируемых нами поламидов было найдено, что наиболее высокий молекулярный вес полимеров достигается при выдерживании реакционной смеси при  $-15^{\circ}$  в течение 30 мин. (рис. 3). Для полного исчерпывания исходных компонентов температуру реакционной смеси повышали затем до  $25^{\circ}$  и выдерживали в течение 30 мин.

Полученные результаты показали существенное влияние начальной концентрации реагирующих веществ в растворе на молекулярный вес поламидов. При синтезе полимеров различного строения наблюдается однотипная зависимость удельной вязкости от концентрации, описываемая кривой с максимумом в области определенных концентраций (рис. 4). Максимальное значение удельной вязкости соответствует такой концентрации реакционного раствора, при которой возможно хорошее перемешивание

#### Потери веса поламидов при различных температурах

Поламид на основе *	Потери веса (%) при						
	100°	200°	300°	350°	400°	450°	500°
ДАДФМ + ХАИК (н. т.)	2,4	2,4	2,4	2,4	7,2	15,6	32,4
ДАДТМ + ХАИК (н. т.)	3,3	5,0	4,3	7,0	13,3	25,0	45,0
ДАФП + ХАИК (н. т.)	2,5	9,4	13,7	—	15,0	22,5	—
ДАФП + ХАИК (м. ф.)	7,5	12,5	21,2	—	30,0	42,5	62,5
ДАФП + ХАТК (н. т.)	2,5	6,25	7,75	—	4,25	18,6	40,5
ДАФП + ХАТК (м. ф.)	1,5	2,0	5,5	—	10,0	10,9	18,0

\* (н. т.) — Полимер получен методом низкотемпературной поликонденсации в растворе, (м. ф.) — полимер получен методом межфазной поликонденсации.

и полимер не выпадает из раствора при данной температуре. Наблюдаемое понижение вязкости полимера при увеличении концентрации исходных веществ связано с нарастанием вязкости реакционного раствора, при котором перемешивание становится невозможным. Уменьшение концентрации исходных веществ также вызывает понижение вязкости полиамидов; вероятно, при этом резко уменьшается скорость полиамидирования и возрастают скорости побочных реакций.

Полиамиды, полученные нами методом низкотемпературной поликонденсации, представляли собой белые чешуйчатые вещества с удельной вязкостью 0,5—1,0, что почти в 10 раз больше удельной вязкости полиамидов, полученных при этих же концентрациях реагентов поликонденсации на поверхности раздела фаз. По-видимому, при низкотемпературной поликонденсации в растворе скорость побочных реакций, обрывающих растущую цепь полимера, меньше, чем при поликонденсации на поверхности раздела фаз.

Для оценки термостабильности синтезированные полиамиды были исследованы методом дифференциального термического анализа с помощью дериватографа фирмы МОМ (Венгрия). Данные о потере веса образцов при различных температурах приведены в таблице.

У всех полимеров заметный рост скорости разложения отмечен выше 350—400°; политефталамиды более стойки к повышенным температурам, чем полимеры на основе изофталевой кислоты. Если сравнивать полимеры на основе изофталевой кислоты, то наибольшей термостойкостью обладает полиамид на основе диаминодифенилметана. Характерно, что повышение молекулярного веса (при синтезе полиамидов при низких температурах) сопровождается повышением термостойкости и понижением весовых потерь; правда, возможной причиной повышенной скорости деструкции полимеров, полученных межфазной поликонденсацией может быть наличие некоторого количества примесей.

Полученные термомеханические кривые полимеров типичны для полиамидов. Области размягчения полимеров лежат в пределах 200—300°.

### Экспериментальная часть

Используемые в работе 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан (ДАДТМ) очищали перекристаллизацией из спирта; и они имели константы, соответствующие литературным данным [4].

2,2-Ди-(4-аминофенил)пропан получали из анилина и ацетона по методике [5]; очищали перекристаллизацией из гептана, т. пл. 132°.

Хлорангидрид терефталевой кислоты имел т. пл. 82° (по литературным данным т. пл. 82—83° [6]). Хлорангидрид изофталевой кислоты имел т. пл. 42—43°, что соответствует литературным данным [6].

Поликонденсацию на поверхности раздела фаз проводили по методике [1]. Низкотемпературную поликонденсацию проводили в растворе в диметилацетамиде. К охлажденному до —15° раствору диамина при перемешивании добавляли измельченный хлорангидрид с такой скоростью, чтобы температура не повышалась выше —15°. После прибавления хлорангидрида перемешивание продолжали 30 мин. при —15° и 30 мин. при 25°. Вязкий раствор полимера выливали в воду. Полученный полимер промывали водой до отрицательной реакции на ион хлора и горячим хлороформом, затем высушивали в вакууме при 60°.

Полученные полимеры характеризовали по удельной вязкости раствора в конц.  $H_2SO_4$  при 20° (0,5 г полимера в 100 мл  $H_2SO_4$ ).

### Выводы

1. Синтезированы ароматические полиамиды на основе хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот методами поликонденсации на поверхности раздела фаз и низкотемпературной поликонденсации в растворе. Изучены некоторые закономерности обеих реакций.

2. Показано, что с помощью метода низкотемпературной поликонденсации в растворе полимеры получаются с вязкостью приблизительно в 10 раз большей, чем полимеры, полученные при тех же концентрациях реагентов поликонденсацией на поверхности раздела фаз.

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

Поступила в редакцию  
10 III 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
2. I. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., B3, 845, 1965.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
4. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 27, 775, 1957.
5. Герм. пат. 399149; Chem. Zbl., 1924, II, 1403.
6. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1964, стр. 694, 964.

УДК 678.01:54:678.675

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИИМИДОВ

*С. Р. Рафикова, И. А. Архипова, Н. И. Букетова*

Среди термостойких полимерных материалов особое значение в последнее время приобретают полиимиды, обладающие хорошими механическими и диэлектрическими свойствами при температурах до 400°. Однако в некоторых областях техники требуется использование полимеров при более высоких температурах (500—600°). Известный способ повышения устойчивости полимеров к термическому и термоокислительному воздействию введением общепринятых стабилизаторов (ароматических аминов, фенолов, окискоединений и др.) не применим для полиимидов, так как органические стабилизаторы при высоких температурах менее стабильны, чем защищаемые полимеры. Ранее была показана возможность термоокислительной стабилизации теплостойких полимеров [1, 2] введением в полимерную цепь небольшого количества галоидированных ароматических фрагментов, являющихся достаточно термостойкими, но способными при высоких температурах отщеплять подвижные радикалы, которые обрывают радикальноцепные процессы деструкции.

Целью настоящей работы явилось изучение термической деструкции полиимидов, стабилизованных указанным способом, а также исследование изменений механических свойств полиимидных пленок в процессе термического старения. В качестве объектов исследования были использованы образцы поли(оксидифениленпиромеллитимидов) (в виде порошка или пленки), содержащие незначительное количество фрагментов галоидированного пиромеллитового диангидрида в середине цепи или остаток галоидированного пиромеллитового диангидрида в середине цепи или остаток галоидированного фталевого ангидрида на конце полимерной цепи. Для сравнения исследовали образцы, содержащие в качестве концевой группы фрагмент фталевого ангидрида, а также нестабилизированные образцы.

### Экспериментальная часть

4,4-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) марки «чистый» дважды рекристаллизовывали из горячей воды (после кипячения с активированным углем). Чистый продукт плавился при 186°.

Ангидриды 1,4-дихлорфталевой (I), 1,4-дигромфталевой (II), 4,5-диiodфталевой (III), 1,4-дихлорпиромеллитовой (IV), 1,4-дигромпиромеллитовой (V) и 1,4-дигидопиромеллитовой (VI) кислот были получены галоидированием соответственно фталевого и пиромеллитового ангидридов в олеуме [3]. Сырой продукт реакции осаждали из реакционной смеси водой и перекристаллизовывали из нонана. Полученные вещества идентифицировали по температуре плавления и эквиваленту нейтрализации (э.н.): I — т. пл. 194°, э.н. 108,1; II — т. пл. 206°, э.н. 153,8; III — т. пл. 198°, э.н. 200,0; IV — 268—270°, э.н. 71,0; V — т. пл. 275°, э.н. 94,0; VI — т. пл. выше 300°, э.н. 118,9.

Полиимиды. Поликсидифениленпиромеллитимиды были получены по обычной методике [4] двухстадийной поликонденсацией  $0,25 \cdot 10^{-2}$  моля ДАДФЭ с  $0,2475 \cdot 10^{-2}$  моля пиромеллитового диангидрида. В процессе синтеза в реакционную смесь добавляли  $0,25 \cdot 10^{-4}$  моля фталевого ангидрида или его галоидпроизводных (в случае введения добавки в качестве концевых групп) или галоидированного пиромеллитового диангидрида (в случае введения добавки в середину цепи). На первой стадии, проведенной в растворе в диметилформамиде в токе азота при комнатной тем-