

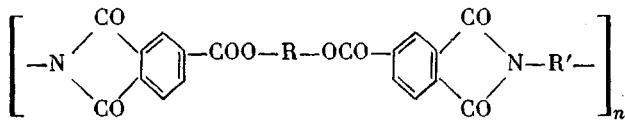
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ В МОЛЕКУЛЕ  
СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ**

***H. A. Адррова, М. М. Котон, А. Мирзаев,  
М. И. Бессонов, А. П. Рудаков***

В настоящее время широко исследуются и находят практическое применение полимеры, содержащие в основной цепи наряду с имидными сложноэфирные и амидные группы [1—4]. Ранее нами были получены полиэфириимида, содержащие сложноэфирные группы в диаминной компоненте [5].

Настоящая работа посвящена синтезу полиэфириимидов, содержащих сложноэфирные группы в диангидридной компоненте, и изучению влияния структуры исходных диангидридов на свойства полученных полимеров.

В качестве диангидридов для синтеза полиэфириимидов использованы диангидриды *o*-, *m*- и *n*-фенилен-бис-тримеллитатов и диангидрид дифениленоксид-бис-тримеллитата; в качестве ароматических диаминов использованы 4,4'-диаминодифениловый эфир и бис-(4-аминофениловый эфир)гидрохинона. Синтез полимеров осуществлялся двухстадийным методом поликонденсации. Полученные полимеры имели следующее строение:



В табл. 1 приведены обозначения и величины характеристической вязкости полиэфирамидокислот, полученных на первой стадии реакции поликонденсации в растворе в диметилформамиде. Наиболее высокие характеристические вязкости имеют полимеры, полученные на основе ди-

Таблица 1

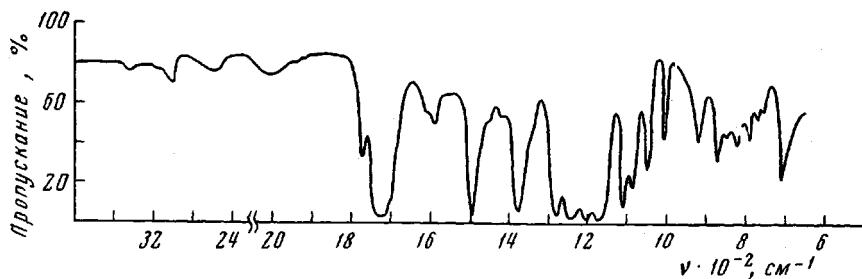
Значения  $[\eta]$  полиэфирамидокислот в диметилформамиде при  $20^\circ$

Полимер	R	R'	$[\eta]$ , $\text{dL/g}$
I	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,86
II	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,43
III	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,17
IV	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,86
V	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,87
VI	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,38
VII	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,16
VIII	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S- <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,82

ангидридов *n*-фенилен- и *n*-дифениленоксид-бис-тримеллитатов. Характеристические вязкости полиэфирамидокислот уменьшаются в ряду изомеров фенилен-бис-тримеллитатов следующим образом:  $n > m > o$ .

Полиэфирамидокислоты с высокими характеристическими вязкостями образуют эластичные пленки. Превращение полиэфирамидокислот в по-

лиэфиримиды осуществляли как методом термической, так и методом химической имидизации. Строение синтезированных полиэфиримидов подтверждалось ИК-спектрами (рисунок). Полиэфиримиды I, IV, V, VIII образуют эластичные пленки. В случае использования в качестве диаминной компоненты *bis*-(4-аминофенилового эфира)гидрохинона (полимер V)



ИК-спектр полиэфиримида, полученного на основе диангидрида *n*-фенилен-*bis*-тримеллитата и 4,4'-диаминодифенилового эфира

эластичные пленки удавалось получить только при химической имидизации с последующей термической обработкой, что связано, по-видимому, с высокой степенью кристалличности этих полимеров. В табл. 2 приведены физико-механические свойства некоторых синтезированных полиэфиримидов. Меньшая эластичность полиэфиримидов на основе *bis*-(4-аминофенилового эфира)гидрохинона (V) по сравнению с полиэфиримидом на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (I), видимо, связана с более высокой степенью кристалличности этого полимера. Плотность полиэфиримида I  $\rho = 1,448$ ; плотность полиэфиримида VI равна 1,420.

Исследование термической стабильности полиэфиримидов проводили методом термогравиметрии при нагревании на воздухе. Данные по термической устойчивости полиэфиримидов, полученных на основе диангидридов различной структуры и 4,4'-диаминодифенилового эфира, приведены в табл. 3. Все полученные полиэфиримиды устойчивы при нагревании на воздухе до 300—360°; при 400° все полимеры имеют незначительные потери в весе (5—10%).

Таблица 2  
Физико-механические свойства пленок полиэфиримидов

Полимер	$\sigma_p^{20^\circ}$ , $\kappa\text{Г/см}^2$	$\epsilon_p$ , %	$E_{20^\circ}$ , $\kappa\text{Г/см}^2$	Т. размягч., °C	Т. пл., °C
I	1100	30	50 000	300	430
V *	1150	10	32 800		
VI	1000	7	40 000	270	~360
VIII	555	3	23 000	310	

\* Циклизацию осуществляли химическим методом.

Таблица 3  
Результаты термогравиметрического анализа полиэфиримидов

Полимер	Температура начала деструкции, °C	Потери веса (%) при температуре, °C		Полимер	Температура начала деструкции, °C	Потери веса (%) при температуре, °C	
		300	400			300	400
I	360	—	5	III	290	2	12
II	335	—	10	IV	350	—	7

В зависимости от строения радикала в молекуле диангидрида полиэфиримиды можно расположить в следующий ряд по термической стабильности:

$$n\text{-C}_6\text{H}_4 > n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-}n\text{-C}_6\text{H}_4 > m\text{-C}_6\text{H}_4 > o\text{-C}_6\text{H}_4.$$

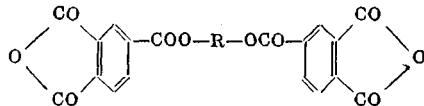
### Экспериментальная часть

Синтез диангидридов в ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих в молекуле сложноэфирные группы, осуществляли несколько измененным методом, описанным в [6].

Смесь тримеллитового ангидрида (0,006 моля) и диацетоксисоединения (0,003 моля) нагревали в растворе в  $\alpha$ -бромнафталине (15 мл) при 275–278° в течение 4–5 час. до прекращения выделения уксусной кислоты. После осаждения реакционной смеси петролейным эфиром полученные диангидриды подвергали очистке перекристаллизацией из соответствующего растворителя. В табл. 4 приведены данные, характеризующие синтезированные диангидриды.

Таблица 4

#### Свойства синтезированных диангидридов



R	Растворитель для перекристаллизации	T. пл., °C	Анализ, %			
			С		Н	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
	Уксусный ангидрид	274	62,98	62,67; 63,06	2,20	2,83; 2,63
	Этилацетат	201–203	62,98	62,42; 62,18	2,20	2,78; 2,71
	»	173–175	62,98	62,97; 62,68	2,20	2,34; 2,25
	»	267–268	65,45	65,69; 65,34	2,54	2,46; 2,15

Синтез полиэфиримидов проводили двухстадийным методом поликонденсации [7]. Характеристические вязкости полиэфиримидокислот определяли в растворе в диметилформамиде.

Термическую имидизацию осуществляли при нагревании образца полимера по определенному режиму [7]. Химическую имидизацию проводили обработкой образца полимера смесью бензола, уксусного ангидрида и пиридина в объемных соотношениях 15 : 1 : 1 [8].

Исследование термической стабильности полимеров проводили термогравиметрическим методом при скорости подъема температуры 5 град./мин.

Прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве определяли на приборе УМИВ [9] на образцах размерами 20 × 1,5 × 0,04 мм при скорости растяжения 10 мм/мин. Температуру размягчения и температуру плавления определяли по температурной зависимости статического модуля упругости, измеряемого также с помощью прибора УМИВ.

Авторы выражают благодарность М. И. Фарберову за любезное предоставление диангидрида *n*-фенилен-бис-тримеллитата.

### Выводы

1. Синтезированы полиэфиримиды на основе ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих в молекуле сложноэфирные группы.

**2. Изучено влияние строения синтезированных полиэфиридов на их термическую стабильность и физико-механические свойства.**

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VI 1970

**ЛИТЕРАТУРА**

1. D. F. Lonerini, W. L. Walton, R. B. Hugues, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
2. D. F. Lonerini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1536, 1966.
3. J. Imai, K. Uno, J. Iwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
4. К. Н. Власова, П. М. Танунина, Т. И. Палладина, Пласт. массы, 1969, № 2, 25.
5. Н. А. Адррова, М. М. Котон, И. Н. Бенина, Высокомолек. соед., 610, 137, 1968.
6. Г. С. Миронов, В. Д. Шеин, М. И. Фарберов, Ж. прикл. химии, 16, 868, 1968.
7. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
8. A. L. Endgey, Пат. США 3179630, 1965; РЖХим, 1967, 292П.
9. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64 : 539

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА К СТАЛИ**

*B. L. Вакула, С. К. Ганцова, С. А. Балезин*

Несмотря на то, что kleящее действие поливинилацетата (ПВА) хорошо известно, механизм образования адгезионной связи ПВА с различными субстратами детальному исследованию не подвергался. В литературе имеется лишь одна работа [1], в которой изучалось влияние некоторых факторов на адгезию ПВА к модифицированной поверхности стали. Поэтому цель данной работы — исследование влияния условий образования адгезионной связи между ПВА и сталью и введения некоторых добавок на адгезию ПВА к стали. В работе исследовали также характер разрушения адгезионных соединений, поскольку он имеет важное значение для выяснения природы прочности образующейся адгезионной связи.

В качестве объекта исследования была использована поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ), пластифицированная, марки «ВВП» (содержание сухого остатка составляло 51,5, дибутилфталата — 15%). В качестве добавок к ПВАЭ были использованы гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости ГКЖ-8, ГКЖ-94, ГКЖ-10 [2].

Субстратом служили образцы из углеродистой стали 10, размером  $50 \times 20 \times 2$  мм. Перед приготовлением склеек поверхность образцов стали шлифовали наиздачной бумагой № 20, причем последнее шлифование производили в продольном направлении, после чего образцы промывали водой и спиртом, обезжиривали дистилловым эфиром и выдерживали в экскаторе над хлористым кальцием в течение 1 суток.

Пленку формировали погружением пластинок стали в ПВАЭ до толщины  $200 \pm 25$  мк. Толщину слоя адгезива контролировали толщиномером ИТП-1. После нанесения последнего слоя адгезива на его поверхность помещали полоску укрепляющей ткани (перкаля), и полученные образцы выдерживали в течение 10 суток на воздухе, причем последние 48 час. перед испытанием в одинаковых условиях (относительная влажность 65%,  $18 \pm 2^\circ$ ). Для опытов по изучению температурной зависимости сопротивления расслаиванию образцы после нанесения адгезива выдерживали в течение 2 час. на воздухе и затем прогревали при соответствующей температуре в течение 30 мин.

Прочность полученных адгезионных соединений оценивали путем расслаивания образцов на разрывной универсальной машине РУМ-2. Расслаивание проводили под углом  $180^\circ$  при скорости раздвижения зажимов 200 мм/сек. Все приведенные в работе