

Рассчитанные таким путем значения χ приведены в табл. 1. Там же приведены данные по оценке степени кристалличности совершенно независимым способом. Нами было обнаружено, что существует простое универсальное соотношение между плотностью полимеров в аморфном состоянии ρ_a и плотностью кристаллической ячейки ρ_k : $\rho_k : \rho_a = 1,18 \rho_a - 0,11$. Оно получено путем обработки данных для большого числа полимеров, приведенных в работе [2]. Принимая за ρ_a значения плотности образцов, не имевших пика плавления, можно было рассчитать для всех полимеров величины ρ_k и по плотности закристаллизованных образцов, использовав известное выражение

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot 100\%, \quad (2)$$

определить их степени кристалличности. Из табл. 1 видно, что наилучшее совпадение этих двух оценок наблюдается для полиимида II. Для других случаев оценки по формуле (2) оказываются существенно большими. Видно, что в общем степени кристалличности полиимидов невелики. Максимальная степень кристалличности равна $\sim 40\%$.

Выводы

1. Проведено изучение кристаллического состояния ряда полиимидов содержащих феноксильные звенья.
2. Определены плотности, температуры и теплоты плавления полимеров. Показана полная корреляция этих данных с рентгенографическими.
3. Двумя независимыми способами проведена оценка степени кристалличности.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Н. А. Адрюва, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 174, 1352, 1967.
2. J. Grandjean, E. Immergut, Polymer Handbook, London, 1966.

УДК 678.675 : 678.84

О ВЛИЯНИИ СТРОЕНИЯ СОМОНОМЕРОВ НА ПРОЦЕССЫ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

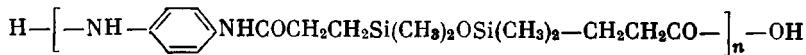
Г. С. Смирнова, Д. Н. Андреев

В предыдущем сообщении [1] было установлено, что полиамиды, полученные равновесной поликонденсацией *n*-фенилендиамина (ФД) и 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты (ТСНДК) обладают низкими значениями удельной вязкости. Было высказано предположение, что причиной этого являются, вероятно, процессы циклизации, вызывающие образование олигополиамидов циклического строения.

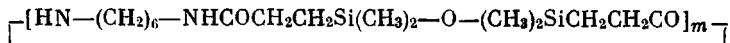
Проведенные нами дополнительные исследования показали, что высказанное в [1] предположение ошибочно. Потенциометрическим титрованием

в неводных средах было доказано, что полиамиды на основе ФД и ТСНДК содержат концевые NH_2 - и COOH -группы.

Полученные результаты позволили приписать синтезированным полиамидам линейное строение



Нами установлено, что замена в этой реакции ароматического ФД на алифатический гексаметилендиамин (ГМДА) изменяет характер протекания процесса поликонденсации. Полученный в аналогичных экспериментальных условиях полиамид на основе ГМДА и ТСНДК не содержал концевых функциональных групп, что указывает на его циклическое строение

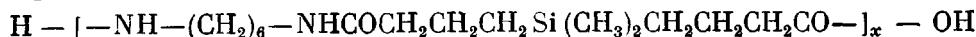


Таким образом, изменение строения исходного диамина (замена в нем бензольного кольца на более гибкую алифатическую цепь из 6 атомов углерода) способствует протеканию процессов циклизации.

Для того, чтобы установить влияние строения молекулы исходной кремнийсодержащей кислоты на протекание процессов циклизации при синтезе полиамидов на основе ГМДА в аналогичных условиях, исходя из 5,5-диметил-5-силаноан-1,9-дикарбоновой * (ДСНДК) и азелайновой (АК) кислот и ГМДА, были синтезированы соответствующие полиамиды.

Из сопоставления строения молекул кислот ТСНДК, ДСНДК и АК видно, что все они содержат в основной цепи одинаковое число атомов, но различаются строением центрального фрагмента цепи. Кислота ДСНДК содержит атом кремния, но в ней отсутствует силоксановая группировка.

В отличие от полиамида на основе ТСНДК и ГМДА, синтезированные из ДСНДК и АК полиамиды содержали концевые NH_2 -группы, наличие которых доказано потенциометрическим титрованием. Это свидетельствует о том, что протекание процессов циклизации при синтезе кремнийсодержащих полиамидов из ГМДА обусловлено присутствием в исходной дикарбоновой кислоте (ТСНДК) гибкой силоксановой связи. Наличие в ДСНДК группировки $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ не оказывает специфического влияния и не способствует протеканию циклизации. Аналогично АК кислота ДСНДК образует при поликонденсации с ГМДА полиамид линейного строения



Представленные в таблице свойства синтезированных полиамидов показывают, что замена в АК триметиленовой группировки на $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ и, особенно на $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, вызывает значительное понижение температур размягчения полиамидов. В случае полиамида на основе ГМДА и ТСНДК это вызвано, очевидно, присутствием гибкой силоксановой группировки.

Из данных таблицы видно, что молекулярные веса полученных полиамидов, рассчитанные по формуле [3] и вычисленные по концевым группам, отличаются: последние несколько выше первых.

Близкие значения молекулярных весов полиамидов на основе ГМДА и кислот АК и ДСНДК, вычисленных по концевым NH_2 -группам, свидетельствуют об отсутствии заметного влияния атома кремния на реакционную способность COOH -групп в реакции поликонденсации.

Различие в строении полиамидов ТСНДК и диаминов ФД и ГМДА связаны, вероятно, не только с различиями в строении исходных диаминов,

* Синтез этой кислоты описан в [2].

Свойства кремнийорганических полиамидов

Полиамид на основе	Т. разм-мягч., °C	$\eta_{уд}$ (0,5%-ный раствор в <i>m</i> -крезоле)	Аминное число, мг HCl/g	Кислотное число, мг KOH/g	Молекулярный вес		Коэффициент полимеризации *	
					по концевым группам			
					по формуле [3]	COOH NH ₂		
ТСНДК + ФД	230—240	0,058	7,4	12,7	2800	4400	4900	18
ТСНДК + ГМДА	33	0,026	0	0	1500	—	—	4
ДСНДК + ГМДА	87	0,204	2,8	—	7600	—	13 000	39
АК + ГМДА	146	0,302	2,6	—	10200	—	14 000	49

* Коэффициенты полимеризации рассчитаны, исходя из молекулярных весов полиамидов, вычисленных по концевым группам; для полиамида на основе ТСНДК и ГМДА — исходя из молекулярного веса, вычисленного по формуле [3].

но и в агрегатных состояниях образующихся в условиях реакции полиамидов. Полиамид на основе ГМДА в условиях реакции находится в расплавленном состоянии, что и могло способствовать протеканию процессов циклизации. Полиамид на основе ФД и ТСНДК имеет более высокую температуру размягчения и в условиях реакции остается в твердом состоянии. Последнее обстоятельство могло явиться причиной понижения скорости реакции вообще, а более жесткая, чем у ГМДА, структура молекулы *n*-фенилендиамина могла сильно затруднить протекание циклизации.

Экспериментальная часть

Исходные кремнийорганические кислоты получали по описанным методикам [2, 4]. АК очищали перекристаллизацией. ФД и ГМДА перегоняли в атмосфере аргона.

Поликонденсацию проводили по методике [1]; длительность нагревания на последней стадии при 200° (10⁻² мм) — 3 часа.

Удельную вязкость определяли в вискозиметре Оствальда для 0,5%-ных растворов полиамидов в *m*-крезоле. Средние молекулярные веса вычисляли по формуле [3]: $\eta_{уд}/c = 0,522 \cdot 10^{-6} \cdot M^{1,28}$. Молекулярный вес рассчитывали также по концевым группам, определяемым потенциометрическим титрованием навесок полиамидов в *m*-крезоле ~ 0,6 н. раствором HClO₄ в ледяной уксусной кислоте, содержащей уксусный ангидрид [5]. Концевые COOH-группы определяли в растворе в диметилсульфоксиде титрованием ~ 0,6 н. раствором гидрата гидроокиси тетра-*n*-бутиламмония в изопропиловом спирте.

Температуры размягчения определяли из термомеханических кривых, снятых на порошках или таблетках по методике [6].

Выводы

1. Исследована равновесная поликонденсация гексаметилендиамина с 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновой, 5,5-диметил-5-силанонандикарбоновой и азелайновой кислотами и определены строение, молекулярные веса и некоторые свойства полученных полиамидов.

2. Показано определяющее влияние силоксановой связи в двухосновной кремнийорганической кислоте на протекание процессов циклизации.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Андреев, И. С. Охрименко, Г. С. Смирнова, И. М. Вербанская, Высокомолек. соед., А9, 1477, 1967.
- Д. Н. Андреев, Г. С. Афанасьева, Ж. общ. химии, 36, 1628, 1966.
- В. В. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1107.
- L. H. Sowles, N. S. Magans, G. M. Goldberg, I. Rockett, R. P. Pioch, J. Amer. Chem. Soc., 73, 882, 1951.
- А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных средах, изд-во «Химия», 1967.
- С. К. Захаров, Е. И. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.