

На основании изложенного выше характер зависимости $T_{разл}$ ПВХ от концентрации введенных в него каучуков можно интерпретировать следующим образом. Термораспад ПВХ начинается, очевидно, с поверхности надмолекулярных структур за счет адсорбции различных примесей и кислорода как в процессе синтеза ПВХ, так и в процессе переработки (вальцевания). Блокировка поверхности надмолекулярных структур молекулами каучука приводит к повышению $T_{разл}$. Последующее понижение $T_{разл}$ в случае введения фторкаучука объясняется частичным разрушением надмолекулярных структур и резким возрастанием их поверхности. При дальнейшем введении фторкаучука он получает возможность блокировать вновь образовавшуюся поверхность надмолекулярных структур, и $T_{разл}$ вновь возрастает. В случае БК, в присутствии которого разрушения надмолекулярных структур не происходит, величина $T_{разл}$ быстро возрастает и в дальнейшем практически остается постоянной.

Выводы

На основании результатов исследования систем поливинилхлорид (ПВХ) — каучук методами термографии, термомеханики и реологии высказано предположение, что термический распад (пиролиз) ПВХ начинается с поверхности надмолекулярных структур.

Блокировка поверхности структур молекулами фторкаучука и бутилкаучука в процессе структурной пластификации приводит к повышению температуры разложения (пиролиза) ПВХ.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
21 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Г. Я. Гордов, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
3. Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.

УДК 541.64:542.954:547.553.1/.2

ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛАМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*Н. Д. Мадегина, Г. А. Гордина, Б. В. Котов,
В. С. Воищев, А. Н. Праведников*

Двухстадийный способ получения ароматических полиимидов [1, 2] дает возможность введения различных функциональных групп в цепь полимера с целью химической модификации последнего или с целью использования специфических свойств этих групп. Эта возможность продемонстрирована получением полипиромеллитимидов, обладающих ионообменными [3] и окислительно-восстановительными [4] свойствами.

Настоящая работа посвящена синтезу и свойствам полипиромеллитимидов, содержащих в главной полимерной цепи звенья дифениламина и его N-замещенных производных. Эти функциональные группы можно в дальнейшем использовать для химической модификации полимеров. Кроме того, интересно проследить влияние «гибкого» элемента цепи

(группы $-NH-$) на физико-механические свойства полимера, так как известно, что близкий по строению полипиromеллитимид на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира с «гибким» звеном $-O-$ обладает уникальным набором таких свойств. Важно оценить также влияние звеньев $-NH-$ и $-NR-$ на термостойкость полимеров, учитывая, что диаминопроизводные дифениламина относительно просто получить из доступных различных нитрогалоидбензолов и нитроаминов.

Для получения полиимидов стандартным двухстадийным методом использовали 4,4'-диаминодифениламин, 4,4'-диамино-N-метилдифениламин, 4,4'-диаминотрифениламин. Полученные пленки полиамидокислот (ПАК) подвергали термической циклизации в вакууме и затем исследовали физико-механические характеристики и термостойкость полученных полиимидов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и синтез полимеров. 4,4'-Диаминодифениламин (ДДА) получали восстановлением 4,4'-динитродифениламина [1] гидразингидратом в кипящем спирте в присутствии никеля Ренея. Динитродифениламин синтезировали из *n*-нитроанилина и *n*-нитрохлорбензола согласно [5], продукт экстрагировали из реакционной смеси кипящим толуолом и далее перекристаллизовывали из спирта; т. пл. динитродифениламина 217°. ДДА дважды перекристаллизовывали из смеси спирт — вода в атмосфере аргона и сублимировали в вакууме; т. пл. ДДА 158—160°.

4,4'-Диамино-N-метилдифениламин (МДДА) получали восстановлением 4,4'-динитро-N-метилдифениламина, синтезированного по [6] из 4,4'-динитродифениламина; т. пл. МДДА 171—172°.

4,4'-Диаминотрифениламин (ФДДА) получали восстановлением 4,4'-динитротрифениламина (ДНТФА) гидразингидратом в спиртовом растворе в присутствии никеля Ренея. ДНТФА был синтезирован по следующей методике: смесь 64,1 г 4-нитродифениламина (технический продукт, перекристаллизован из смеси CCl_4 — спирт), 65 г *n*-нитробромбензола, 65 г безводного K_2CO_3 и по ~ 1 г Cu (порошка) и KI помещали в колбу, заливали 30—40 мл диметилформамида и 5—10 мл бензола; к колбе присоединяли насадку Дина-Старка, заполненную бензолом, и обратный холодильник. Смесь нагревали на масляной бане при 170—180° в течение ~ 20 час., следя за выделением воды. Реакционную смесь растирали и обрабатывали разбавленной HCl, промытый осадок экстрагировали кипящим спиртом и отфильтровывали, затем 2—3 раза перекристаллизовывали из ледяной CH_3COOH . Выход — 45—50 г; т. пл. ДНТФА 195—197°. ФДДА, полученный из ДНТФА, дважды перекристаллизовывали из спирта, насыщенного аргоном, и сублимировали; т. пл. ФДДА 187—188°.

Пиромеллитовый диангидрид (ПДА) и N,N-диметилацетамид (ДМАЦ) очищали так же, как в [7].

Поликонденсацию ПДА с диаминами проводили в ДМАЦ по стандартной методике. Из реакционных растворов отливали при 50—60° пленки ПАК, которые затем сушили в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм). Для механических и электрофизических испытаний полиимидные пленки получали термической циклизацией ПАК в вакууме (10^{-2} мм) при 100, 170 и 250° (по 2 часа) и 350° (20 мин.). Измерения проводили на образцах, полученных циклизацией при 250° в течение 20 час.

Методики измерений. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-10. ТГА анализ образцов проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи при скорости подъема температуры 6 град/мин при нагревании на воздухе.

Механические свойства пленок определяли с помощью динамометра типа Поляни. Образцы для испытания были в виде двухсторонних лопаточек с рабочей частью 2×10 мм; толщина пленок 6—20 мк. Термомеханические испытания проводили на приборе, подобном описанному в [8].

Рентгенографическое исследование образцов проводили на универсальной рентгеновской установке типа УРС-70 на $CuK\alpha$ -излучении с никелевым фильтром.

Электрофизические свойства. Сопротивление измеряли с помощью тераомметра типа Е6-3 на пленках толщиной 12—18 мк. В качестве электродов находили алюминий и серебро. Диэлектрическую проницаемость ϵ' и тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$ измеряли с помощью моста типа МЛЕ-1 на частоте 10^3 Гц.

Результаты и их обсуждение

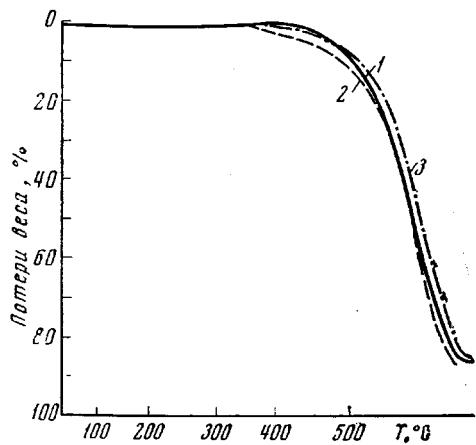
В ИК-спектрах циклизованных темно-красных пленок можно отметить характерные имидные полосы при 730, 1720 и 1780 cm^{-1} , интенсивность которых достигает предельного значения после прогрева при 200—250° в течение 1—2 час. в вакууме.

Полимеры обладают высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции, как это можно видеть из кривых потери веса (рисунок). Исключение составляет полиимид на основе МДДА, термоокислительная стойкость которого понижена. Характеристики термоокислительной стойкости полиимидов, оцененные из кривых ТГА, приведены в табл. 1. Здесь же даны величины температур стеклования, сделанные из термомеханических кривых. Рентгенографическое изучение образцов показывает увеличение кристалличности полиимидов в ряду: ФДДА \approx МДДА < ДДА, что связано, вероятно, с более плотной упаковкой в случае полиимида из ДДА и, возможно, с образованием водородных связей группой —NH—.

Как видно из табл. 2, при относительно небольших значениях вязкости полиимиды на основе ДДА и его производных обладают хорошими механическими свойствами (прочность, разрывное удлинение). Эластичность полиимидных пленок сохраняется в жидком азоте. Мы исследовали изменение механических свойств полимера на основе ДДА при переходе от ПАК к полиимиду в зависимости от температуры циклизации. Прогревание при каждой температуре проводили в течение 2 час. Результаты приведены ниже.

Температура обработки, °C	20	150	200	250	300	350
Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	800	1180	1270	1080	1300	1360
Относительное удлинение, %	32	15	14	11	20	23,5

Таким образом, прочность и эластичное удлинение полиимида проходят через минимум в интервале 200—250°, аналогично наблюдаемому в [9] для других полипиромеллитимидов. Наилучшие характеристики получены при следующем режиме циклизации: последовательно по 2 часа при 100, 170 и 250° и затем 20 мин. при 350°. Причины улучшения механических свойств полиимидов при высокотемпературной обработке (> 300°) неясны.



Термогравиметрические кривые полипиромеллитимидов на основе ДДА (1), МДДА (2) и ФДДА (3)

Таблица 1
Термические и структурные характеристики полиимидов

Полиимид на основе	Температура начала термоокислительной деструкции, °C	Температура максимальной скорости термоокислительной деструкции	Кажущаяся максимальная скорость разложения, %/мин	Кажущаяся энергия активации термоокислительной деструкции, ккал/моль	T _c , °C	Кристалличность
ДДА	410	590	3,9	29	325	Заметная кристаллическая фаза
МДДА	340	580	4,1	32	340	Кристаллическая фаза слабо выражена
ФДДА	430	595	3,9	30	355	То же

Возможно, оно связано со структурными изменениями и упорядочением межмолекулярных взаимодействий или с увеличением молекулярного веса полимеров вследствие высокотемпературных реакций типа полирекомбинации. По механическим свойствам полипиromеллитимид из ДДА уступает лишь полиимидам на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира [10].

Таблица 2
Физико-механические свойства полиимидов

Полиимид на основе	η_{in} в ДМАЦ *, dl/g	Предел прочности при растяжении, kg/cm^2	Относительное удлинение, %	$\lg R_{V_0}$ при 150° , $\text{ohm}\cdot\text{cm}$	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^3$	ϵ'
ДДА	0,8	1450	25—30	15,59	3,23	3,35
МДДА	0,65	900	20—25	15,76	3,25	3,3
ФДДА	0,45	950	15—20	15,42	3,21	3,3

* Логарифмическая вязкость 0,5%-ного раствора при 25° .

Электрофизические характеристики указывают, что полипиromеллитимиды на основе ДДА и его производных являются хорошими диэлектриками. Эти полимеры после длительной выдержки на воздухе при 300° не обнаружили существенного изменения сопротивления и других диэлектрических характеристик.

Таким образом, введение в полиимидную цепь групп $-\text{NH}-$ и $-\text{NHC}_6\text{H}_5-$ практически не изменяет термостойкости по сравнению с полипиromеллитимидом из 4,4'-диаминодифенилового эфира*; группы $-\text{NH}-$ в полиимидной цепи увеличивают эластичность полимера, хотя и в меньшей степени, чем мостик $-\text{O}-$; замещение водорода в этой группе на арил или алкил, по-видимому, ухудшает механические характеристики.

Авторы выражают искреннюю благодарность Т. А. Федоровой за помощь в синтезе исходных веществ, Л. А. Оксентьевич и Г. Ф. Шалыгину за проведенные испытания полученных полимеров.

Выходы

1. Синтезированы новые термостойкие полипиromеллитимиды на основе 4,4'-диаминодифениламина и его N-метил и N-фенилпроизводных.

2. Определены оптимальные условия термической циклодегидратации исходных полiamидокислот. Определены физико-механические и электрофизические характеристики полученных полимеров и показано, что по этим свойствам полипиromеллитимид из 4,4'-диаминодифениламина уступает только полиимидам с кислородными мостиками в остатке диамина. Это указывает, что группа $-\text{NH}-$ является хорошим гибким элементом в полимерной цепи.

3. Проведена оценка термоокислительной стойкости полученных полимеров. Показано, что замещение в NH-группе атома H на фенильную группу несколько увеличивает термоокислительную стойкость полимера, на метильную группу — резко понижает ее. Полипиromеллитимиды на основе 4,4'-диаминодифениламина и 4,4'-диаминотрифениламина по термостойкости практически не отличаются от полипиromеллитимида из 4,4'-диаминодифенилового эфира.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 VII 1970

* Результаты исследования термической деструкции полиимидов на основе ДДА и его производных и других полиимидов будут опубликованы позже.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bower, L. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
2. C. E. Sroog, A. J. Endrey, S. V. Abramov, C. E. Vegg, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
3. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, Т. Н. Калинина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А14, 143, 1972.
4. Э. Н. Телешов, И. В. Васильева, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А14, 150, 1972.
5. A. R. Katritzki, S. G. Plant, J. Chem. Soc., 1953, 412.
6. F. R. Stottie, S. H. Tuckeg, J. Chem. Soc., 1931, 2255.
7. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 2800, 1971.
8. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецова, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 8, 996, 1963.
9. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федоров, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
10. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимины — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.

УДК 620.183 : 677.4 : 547.458.81

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ГИДРАЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*Н. В. Михайлов, Г. Д. Литовченко, Т. А. Белоусова,
И. И. Красова, Ю. Я. Белоусов*

В работах [1, 2] показана возможность структурной совместности полимеров на надмолекулярном уровне в пленках и волокнах, приготовленных из водных коллоидных дисперсий смесей полимеров различного химического состава. При структурной совместности как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях существенным является отклонение от аддитивности основных физико-механических показателей у получаемых изделий [1—5].

В настоящее время широко распространены волокна, получаемые на основе целлюлозы, обладающие многими ценными потребительскими свойствами. Однако по сравнению с синтетическими волокнами они имеют существенные недостатки, как, например, сминаемость, невысокую устойчивость к действию воды, микроорганизмов и светопогоды. С целью улучшения свойств гидратцеллюлозных волокон их модифицируют путем химической прививки к целлюлозе синтетических полимеров [1, 6].

В работе приводятся результаты исследований структурных особенностей модифицированных волокон на основе смесей гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила (ПАН), полученных путем формования вискозных растворов с добавками водных коллоидных дисперсий ПАН.

Кривая распределения частиц дисперсии ПАН по размерам представлена на рис. 1. Волокна, в которые вводили 5, 15 и 30% ПАН в расчете на α-целлюлозу, представляли собой структурно-гетерогенную систему [2]. Некоторые характеристики таких волокон приведены ниже.

Количество введенной дисперсии, %	0	5	15	30
Вытяжка, %	90	100	110	120
Показатель двойного лучепреломления*	0,018	0,034	0,034	0,023

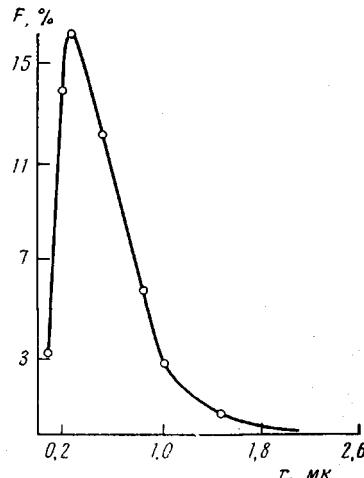


Рис. 1. Распределение частиц дисперсии ПАН по размерам

* Двойное лучепреломление волокон измеряли методом двойного диафрагмирования с применением набора иммерсионных жидкостей.