

Количественная оценка вкладов обоих процессов в суммарную  $E_a$  процесса подлежит дальнейшему исследованию.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 XI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Baldwin, K. E. Jonson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2091, 1967.
2. M. H. George, G. Hayes, J. Polymer Sci., B11, 471, 1973.
3. С. Л. Сосин, Л. В. Джаси, Б. А. Антипов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед. B12, 699, 1970.
4. T. Kunitake, T. Nakasima, C. Aso, Makromolek. Chem., 146, 79, 1971.
5. M. D. Raush, A. Siegel, J. Organomet. Chem., 11, 317, 1968.
6. К. Бемфорд, У. Барб, Д. Дженнингс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 138.
7. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиропропилены, «Наука», 1972, стр. 159, 162.
8. C. Aso, T. Nawata, H. Kamao, Makromolek. Chem., 68, 1, 1963.
9. C. Aso, T. Kunitake, Y. Imaizumi, Makromolek. Chem., 116, 14, 1968.
10. C. Aso, J. Matsuguma, Y. Imaizumi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3049, 1968.

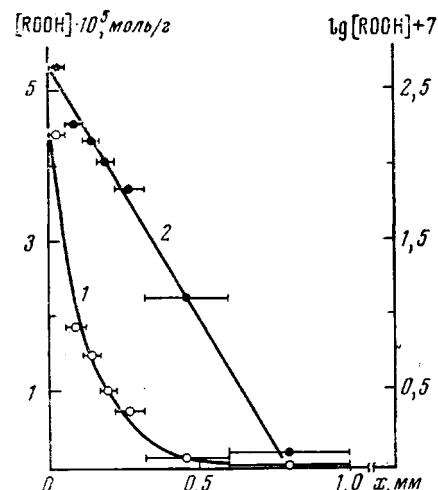
УДК 541.64:542.943

### О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИИ В ОКИСЛЕННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников

В литературе неоднократно описывались эффекты, объясняемые неравномерным распределением кислорода в окисляющемся полимере [1, 2], однако непосредственных измерений концентраций продуктов окисления в зависимости от расстояния от поверхности в образцах, окисленных в контролируемых условиях, не производилось.

В настоящей работе изучено распределение концентрации гидроперекисных групп в образце полипропилена, окисленного в течение 70 мин. при 130° и давлении кислорода 150 тор. Окисляющиеся образцы имели форму прямоугольных брусков размером 4×4×2 мм<sup>3</sup>. После окисления с поверхности брусков снимали с помощью микротома слои толщиной 0,05—0,4 мм, в которых иодометрически определяли гидроперекись [3]. Для повышения чувствительности анализа иод, выделившийся при взаимодействии гидроперекиси с иодистым калием, определяли спектрофотометрически непосредственно в реакционной смеси (изопропиловый спирт, бензол и уксусная кислота в



Зависимость  $[ROOH]$  (1) и  $\lg [ROOH]$  (2) от расстояния до поверхности образца. Вертикальные линии — границы анализируемых слоев

отношении 2 : 2 : 1) при  $\lambda=360$  нм ( $\epsilon=2,76 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Из рисунка видно, что концентрация гидроперекиси убывает с глубиной приблизительно по экспоненциальному закону ( $c=c_0 \exp(-3,4 \cdot x)$ , где  $x$  — расстояние от поверхности, мм), причем 90 % гидроперекиси сосредоточено в слое

толщиной 0,30 мм. Согласно [4], коэффициент при  $x$  численно равен  $\sqrt{k/D}$ , если предположить, что развившаяся реакция окисления следует закону первого порядка по кислороду с константой скорости  $k$  ( $D$  — коэффициент диффузии  $O_2$ ).

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1972

## ЛИТЕРАТУРА

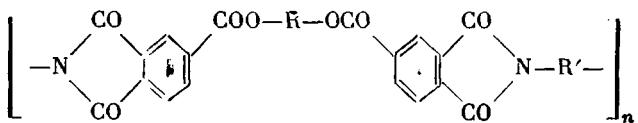
1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
2. C. R. Boss, J. C. W. Chien, J. Polymer Sci., 4, 1543, 1966.
3. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
4. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.

УДК 541.64:542.954

## ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ФЕНИЛЕНОКСИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ В МОЛЕКУЛЕ ДИАНГИДРИДА НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина,  
А. Г. Куряхтина, Н. П. Кузнецев

С целью выяснения влияния числа фениленоксидных групп в молекуле полиэфиримидов на их свойства нами синтезированы диангидриды тетракарбоновых кислот, содержащие различное число *n*-фениленоксидных звеньев, и на их основе получены полиимиды строения



- I: R=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—; R'=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—  
II: R=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—; R'=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—  
III: R=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—; R'=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—  
IV: R=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—;  
R'=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—

Синтез полиэфиримидов осуществляли двухстадийным методом: полиэфиримидокислоты получали в растворе в ДМАА. Попытки использовать для этой цели ДМФА или ДМСО оказались неудачными, так как в этих растворителях происходит гелеобразование.

Имидизацию проводили термическим способом. Строение синтезированных полиэфиримидов подтвердили ИК-спектрами. Полиэфиримиды на основе синтезированных диангидридов и 4,4'-диаминодифенилового эфира, образовывали прочные эластичные пленки.

В табл. 1 приведены физико-механические свойства пленок синтезированных полиимидов, а также полиэфиримидов, синтезированных ранее [1].

Сравнение свойств полиэфиримидов различного строения показывает, что все они обладают достаточно высокими прочностными свойствами. Увеличение длины фениленоксидного радикала между сложноэфирными группами в молекуле диангидрида приводит к снижению жесткости полимеров ( $\varepsilon_p$  и  $E$ ) и понижению температур размягчения.

Термическую стабильность синтезированных полиэфиримидов исследовали методом динамической термогравиметрии (табл. 2).