

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

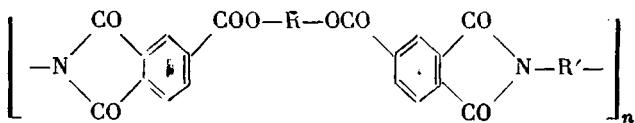
1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
2. C. R. Boss, J. C. W. Chien, J. Polymer Sci., 4, 1543, 1966.
3. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
4. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.

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=—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—; R'=—C₆H₄—O—C₆H₄—
II: R=—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—; R'=—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—
III: R=—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—; R'=—C₆H₄—O—C₆H₄—
IV: R=—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—;
R'=—C₆H₄—O—C₆H₄—O—C₆H₄—

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.

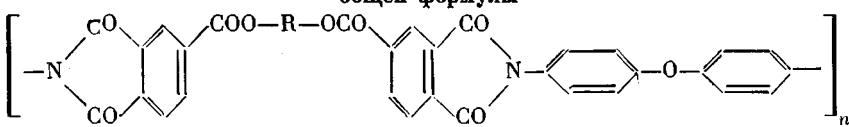
В табл. 1 приведены физико-механические свойства пленок синтезированных полиимидов, а также полиэфиримидов, синтезированных ранее [1].

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 (ε_p и E) и понижению температур размягчения.

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

Таблица 1

**Физико-механические свойства пленок полиэфиримидов
общей формулы**



R	$\sigma_p^{20^\circ}$, $\kappa\text{Г/см}^2$	$\epsilon_p^{20^\circ}$, %	E^{20° , $\kappa\text{Г/см}^2$	Т. раз- мягч., °C
<i>n</i> -C ₆ H ₄	1430	35	44 300	300
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ - <i>n</i>	1000	—	40 000	270
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -	1030	35	25 000	225
<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄ -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄ - -O- <i>n</i> -C ₆ H ₄	1100	49	27 000	200

Таблица 2

Термогравиметрический анализ полиэфиримидов

Полиэфиримид	Температура, °C		
	начала деструкции	5%-ной потери веса	10%-ной потери веса
I	360	445	475
II	330	430	460
III	340	410	430
IV	345	420	440

Полученные данные показывают, что синтезированные полиэфиримиды устойчивы на воздухе до 330—360°. С увеличением числа фениленоксидных групп в макромолекулах полиэфиримидов наблюдается тенденция к некоторому понижению их термической стабильности.

Экспериментальная часть

Монометиловый эфир гидрохинона получали обработкой гидрохинона диметилсульфатом [2]; т. пл. 52°, выход 48%.

Синтез диангидрида три-(*n*-фениленоксид)-*bis*-тримеллитата. Бис-(4-метоксифениловый эфир)гидрохинона получали с небольшими изменениями по методу [3]. 8,8 г *n*-дигидробензола, 12,08 г калиевой соли монометилового эфира гидрохинона, 2,39 г монометилового эфира гидрохинона и 0,36 г активированной меди нагревали при 180—200° в токе аргона в течение 4 час. при перемешивании. Остывшую реакционную смесь кипятили с 10%-ным раствором KOH, осадок отфильтровывали и высушивали. Бис-(4-метоксифениловый эфир)гидрохинона очищали перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты; т. пл. 139—140°, выход 36%.

Бис-(4-оксифениловый эфир)гидрохинона [3] получали обработкой бис-(4-метоксифенилового эфира)гидрохинона смесью уксусной кислоты и HCl; т. пл. 189—190°, выход 97%.

Диацетат бис-(4-оксифенилового эфира)гидрохинона получали методом [4], обработкой 3,7 г бис-(4-оксифенилового эфира)гидрохинона смесью 110 мл сухого пиридина и 30 мл уксусного ангидрида при комнатной температуре. Диацетат высаживали водой; т. пл. 104,5—105°, выход 87%.

Найдено, %: C 69,73; 69,79; H 4,99; 4,87. C₂₂H₁₆O₆. Вычислено, %: C 69,84; H 4,76.

1,92 г тримеллитового ангидрида и 1,89 г диацетата бис-(4-оксифенилового эфира)гидрохинона в 20 мл *o*-бромнафталина нагревали в токе аргона при перемешивании в течение 8 час. при 285—292° с отгонкой выделяющейся уксусной кислоты. Продукт высаживали серным эфиром. После перекристаллизации из уксусного ангидрида диангидрид три-(*n*-фениленоксид)-*bis*-тримеллитата имел т. пл. 239—240,5°, выход 32%.

Найдено, %: С 67,28; 67,15; Н 3,05; 3,04. $C_{33}H_{48}O_{12}$. Вычислено, %: С 67,28; Н 2,86. Синтез диангидрида тетра-*n*-фениленоксид-бис-тримеллитата проводили аналогично синтезу диангидрида три-(*n*-фениленоксид)-бис-тримеллитата.

α,ω -Диметокси-тетра-(*n*-фениленоксид), перекристаллизованный из уксусной кислоты, имел т. пл. 162—165° (лит. т. пл. 168° [3]), выход 41,5%.

α,ω -Диокси-тетра-(*n*-фениленоксид) имел т. пл. 198,5—200° (лит. т. пл. 206—207° [3]), выход 92%.

Диацетат α,ω -диокси-тетра-(*n*-фениленоксида), перекристаллизованный из уксусной кислоты, имел т. пл. 149—151°; выход 96%.

Диангидрид тетра-*n*-фениленоксид-бис-тримеллитата, перекристаллизованный из уксусного ангидрида, имел т. пл. 207—208°; выход 28%.

Найдено, %: С 68,54; 68,82; Н 3,20; 3,32. $C_{42}H_{22}O_{13}$. Вычислено, %: С 68,66; Н 3,00.

Полиамидокислоты, полученные в растворе в ДМАА при 10°, имели следующие характеристические вязкости: I — 1,4, II — 0,45, III — 1,7 и IV — 0,3 дл/г.

Циклизацию полимеров осуществляли нагреванием пленок соответствующих полиамидокислот в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 300°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ [5]. Изучение термической устойчивости полимеров проводили методом динамической термогравиметрии при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., В13, 764, 1971.
2. R. Robinson, J. C. Smith, J. Chem. Soc., 1926, 393.
3. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, Ж. органич. химии, 4, 75, 1968.
4. K. Ponsold, D. Klemm, Chem. Ber., 99, 1506, 1966.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64:542.943

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

С. С. Дашевская, М. С. Акутин, Ю. А. Шляпников

Полисульфон (ПСФ), полученный поликонденсацией 2,2'-бис-(4-окси-фенил)пропана с 4,4-дихлордифенилсульфоном, является перспективным конструкционным материалом, обладающим высокой (до 170°) теплостойкостью. Переработка ПСФ требует высоких температур до 380°.

Известно, что ПСФ окисляется молекулярным кислородом вблизи 300° [1], однако закономерности окисления этого полимера не исследованы.

В настоящей работе изучено окисление ПСФ при 280—400° и давлениях кислорода от 30 до 150 тор.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил ПСФ с $M=50\,000$.

В работе использовали вакуумную установку для высокотемпературного окисления с горизонтальным реакционным сосудом, снабженным специальным устройством для циркуляции кислорода и одновременного вымораживания летучих продуктов окисления [2, 3]. Навеску ПСФ в виде порошка (0,05 г), помещенную в реакционный сосуд, прогревали 10 мин. в вакууме. Опыт начинали пуском кислорода; за ходом реакции следили по изменению давления кислорода.

В отдельных случаях полимер окисляли на тонких пластинках слюды в виде пленок толщиной 30 и 60 мкм, полученных прессованием при 280°.

ИК-спектры пленок исходного и окисленного ПСФ снимали на спектрофотометре UR-10 со скоростью регистрации 150 см⁻¹/мин.