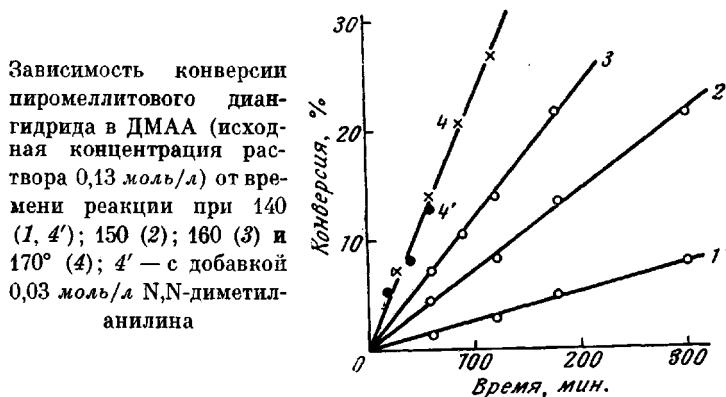


к раствору пиromеллитового диангидрида в ДМАА константа скорости при 140° возрастает от $4,3 \cdot 10^{-6}$ до $5,3 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Следовательно, можно предполагать, что присутствие ароматических диаминов в поликонденсационной системе в некоторой степени ускоряет реакцию пиromеллитового диангидрида с растворителем.



Сравнение константы скорости реакции пиromеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в ДМФА ($k=7$ л/моль·сек) [3] с полученными нами значениями констант скорости реакции пиromеллитового диангидрида с амидными растворителями ($k_{25^\circ}=10^{-12}-10^{-13}$ л/моль·сек) показывает, что в процессе синтеза полипиromеллитамидокислот последняя реакция не может оказывать существенного влияния на молекулярный вес полимера (даже с учетом возможного каталитического влияния участвующего в поликонденсации диамина). Это справедливо также и для поликонденсации пиromеллитового диангидрида с менее реакционноспособными диаминами, такими, как *m*-фенилендиамин, бензидин, 4,4'-диаминодифенилсульфон [3].

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

Поступила в редакцию
25 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A13, 1863, 1971.
- C. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1372, 1954.
- К. К. Кальниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.

УДК 541.64 : 542.954

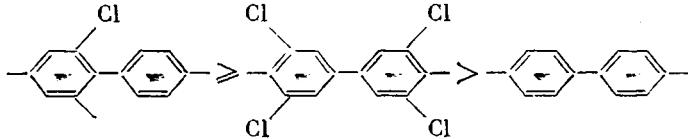
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМОДОВ

**Н. А. Глухов, М. М. Котон, Т. В. Тарасова,
Л. М. Щербакова**

В последние годы большое внимание уделяется изучению новых термостойких полимеров, а также вопросам стабилизации уже существующих термостойких полимерных материалов.

Одним из новых направлений в стабилизации такого рода полимеров является введение в бензольные кольца полимерной цепи атомов галогенов (хлора или брома), как это было сделано в случае полиарилатов [1], полiamидов [2], полиимидов [3, 4] и пирронов [5].

Учитывая важное практическое значение ароматических полиимидов (полиаримидов), особый интерес представляет изучение их стабилизации путем введения в макромолекулы полиимидов галогенсодержащих звеньев — с молекулами диангидрида [3] или ароматического диамина [4, 5]. При этом получены противоречивые данные. Так, при введении двух атомов хлора в молекулу тетраамина были получены хлорсодержащие пирроны по термоокислительной стабильности при 325°, уступавшие их аналогам, не содержащим хлора [5]. В то же время полипиромеллитимиды, содержащие два и четыре атома хлора в молекуле замещенного бензидина, обнаруживали при 400° повышенную термоокислительную стабильность в ряду [4]



Остается неясным, как влияет введение атомов хлора или брома на термическую стабильность полипиромеллитимидов, если эти атомы находятся в бензольном кольце пиромеллитового диангидрида.

С целью выяснения этого вопроса нами были синтезированы галогенсодержащие полипиромеллитимиды на основе диангидридов 1,4-дихлор-(1,4-дибром)пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира двухстадийным методом и изучены их некоторые физико-механические свойства и термическая стабильность.

Экспериментальная часть

Синтез 1,4-дихлорпиромеллитового диангидрида проводили по методу [6]. Продукт с т. пл. 267–270° охарактеризовывали ИК-спектром и элементным анализом, которые подтвердили структуру диангидрида дихлорпиромеллитовой кислоты. Найдено, %: С 41,75; Cl 24,24. C₁₀O₆Cl₂. Вычислено, %: С 41,84; Cl 24,71.

Синтез 1,4-дибромпиромеллитового диангидрида проводили по методу [7]; т. пл. 275°. Найдено, %: С 35,52; Br 41,97. C₁₀O₆Br₂. Вычислено, %: С 32,92; Br 42,5.

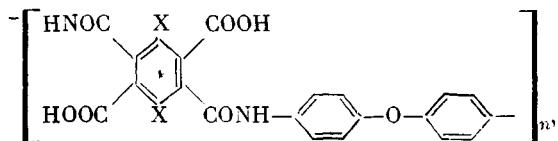
В спектрах диангидридов отсутствует полоса поглощения в области 3600 см⁻¹, характерная для OH-групп, но присутствуют полосы поглощения, характерные для ангидридной группы области 1820 и 1760 см⁻¹, причем высокочастотная полоса 1820 см⁻¹ меньше низкочастотной 1760 см⁻¹, что характерно для циклических ангидридов.

4,4'-Диаминодифениловый эфир предварительно очищали через его сернокислую соль, перекристаллизовывали из хлорбензола, сушили и дважды сублимировали в высоком вакууме при 10⁻⁵ тор.

Полимииды на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и галогенсодержащих диангидридов пиромеллитовой кислоты получали двухстадийным методом [8] с использованием в качестве растворителя чистого сухого ДМФА.

Обсуждение результатов

При взаимодействии 1,4-дихлор-(1,4-дибром)пиромеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в растворе в ДМФА при комнатной температуре образуются галогенсодержащие полiamидокислоты (ГПАК) общей формулы



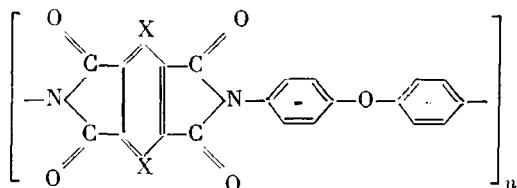
где X=Cl, Br

Характеристические вязкости полiamидокислот при X=Cl составляли 0,31, при X=Br – 0,1 дЛ/г.

Из раствора ГПАК получали прозрачные желтого цвета, эластичные пленки, растворимые в ДМФА, ДМСО и других полярных растворителях.

Данные элементного анализа показали, что содержание галогена в полиамидокислотах соответствует вычисленному.

При химической имидизации пленок ГПАК обработкой их смесью безводного уксусного ангидрида (1 мл), пиридина (1 мл) и бензола (15 мл) с последующей промывкой пленок диоксаном или термической имидизации в широком интервале температур от 100 до 300° в течение 2 час. происходит образование галогенсодержащих полиимидов (ГПИ) общей формулы

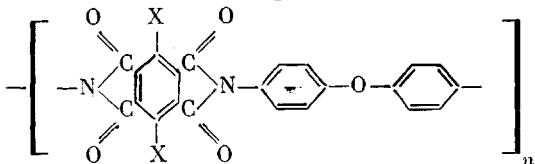


Однако данные элементного анализа ГПИ показали, что содержание хлора и брома было значительно меньше вычисленного (на 30%).

ГПИ образуют прозрачные, красного цвета хрупкие пленки, не растворимые во всех органических растворителях.

Как видно из данных таблицы, физико-механические свойства галогенированных полипиромеллитимидов отличаются от свойств не содержащего галогенов полипиромеллитимида. Если по прочности на разрыв σ_p пленки этих полиимидов близки между собой, то они резко различаются по значениям относительного удлинения при разрыве ε_p , что, по-видимому, связано с наличием в пленках галогенированных полиимидов сшитых фрагментов, возникающих при отщеплении атомов галогенов в процессе термической имидизации ГПАК. После прогревания пленок полиимидов на воздухе при 400° в течение 1 часа наблюдается значительное ухудшение физико-механических свойств пленок ГПИ (таблица).

Физико-механические и термические свойства ГПИ



Х	$\sigma_p^{20^\circ}$, kG/cm^2	$\varepsilon_p^{20^\circ}$, %	$\sigma_p^{20^\circ}$ после выдер- жки 1 час при 400°, kG/cm^2	$\varepsilon_p^{20^\circ}$ после выдер- жки 1 час при 400°	Temperatura, °C		
					начала деструк- ции	5%-ной потери веса	10%-ной потери веса
H	1630	102	1300	29	350	500	560
Cl	1340	12	320	1	330	410	460
Br	1200	8	280	1	290	380	440

По-видимому, при 400° происходит дальнейший процесс отщепления атомов хлора или брома, сопровождающийся структурированием пленок полиимидов, которые становятся хрупкими.

Изучение термической деструкции галогенсодержащих полипиромеллитимидов было проведено методом динамической термогравиметрии на дериватографе.

Из данных таблицы видно, что ГПИ начинают разрушаться при более низкой температуре, чем полиимид, не содержащий атомов галогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Е. М. Бондаренко, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., A11, 2043, 1969.
2. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Л. Б. Соколова, Н. И. Букетова, Т. И. Загумянова, А. К. Жармагамбетов, Высокомолек. соед., A13, 2324, 1971.
3. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Н. И. Букетова, Высокомолек. соед., A12, 234, 1970.
4. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 153, 237, 1972.
5. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Appl. Polymer Sci., 16, 345, 1972.
6. H. Hopff, B. K. Manukian, Helv. chim. acta, 43, 941, 1960.
7. H. Hopff, P. Doswald, B. K. Manukian, Helv. chim. acta, 44, 1231, 1961.
8. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полнимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

УДК 541.64:539.109

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович

Ранее в работе [1] нами были определены кинетическим методом с помощью полимерных моделей индивидуальные константы скорости хлорирования полиэтилена (ПЭ) k_0 , k_1 и k_2 (константы скорости превращения функциональных групп, имеющих 0, 1, и 2 прореагировавших соседа), соотношение которых оказалось равным 1,0 : 0,35 : 0,08.

При известном соотношении этих констант можно описать кинетику полимераналогичного превращения с эффектом соседа, а также распре-

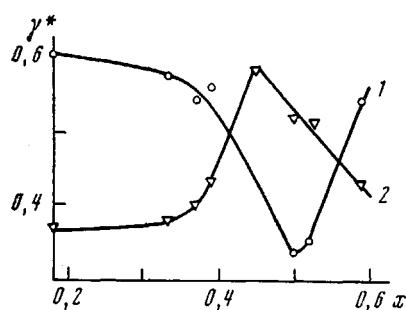


Рис. 1

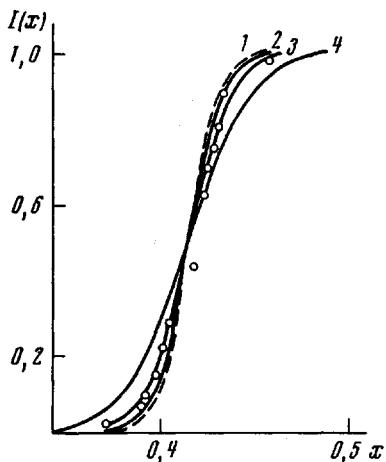


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость порога осаждения γ^* от состава хлорированного ПЭ x для систем растворитель – осадитель: 1 – хлорбензол – циклогексан; 2 – циклогексанон – метanol

Рис. 2. Интегральное композиционное распределение хлорированного ПЭ. Точки – экспериментальные данные перекрестного фракционирования; кривые – теоретический расчет при соотношениях $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,1 : 0,08$ (1); $1 : 0,35 : 0,08$ (2); $1 : 1 : 1$ (3) и $1 : 5 : 5$ (4)

деление звеньев в цепи и композиционную неоднородность продуктов реакции [2]. Поэтому сопоставление кинетических данных с результатами экспериментального изучения распределения звеньев или компози-