

Следует отметить, что при одновременном присутствии гидроперекиси кумила и сульфида наблюдается существенное уменьшение скорости окисления кумола (рис. 2, б). В отсутствие ГПК ингибирующее действие сульфида не проявляется, следовательно, ингибирирование осуществляется продуктами, образующимися при реакции сульфида с гидроперекисью. Ингибирирование начинается практически с начала реакции. Согласно литературным данным, при распаде гидроперекиси в присутствии органических сульфидов образуется двуокись серы, способная безрадикально разрушать гидроперекиси [2] и, возможно, способная дезактивировать радикалы, продолжающие цепь окисления (известно, например, что двуокись серы ингибирует радикальную полимеризацию [6]).

Другим возможным ингибирующим продуктом, образующимся при безрадикальном распаде ГПК может быть фенол [2]. Эффект ингибирирования значительный: скорость падает, приблизительно, на порядок (рис. 2, б). Поэтому стабилизирующее действие сульфида может быть также связано с обрывом цепей процесса термоокислительной деструкции каучуков.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. З. Гумаргалиева, Е. В. Камзолкина, Д. Х. Китаева, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., Б16, 310, 1974.
2. J. Scott, Европ. Polymer J., Supplement, 1969, 189.
3. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, К. Б. Пиогровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, 1972.
4. В. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1220.
5. Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, 9, 766, 1968; 10, 527, 1969.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джэнкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:547.553

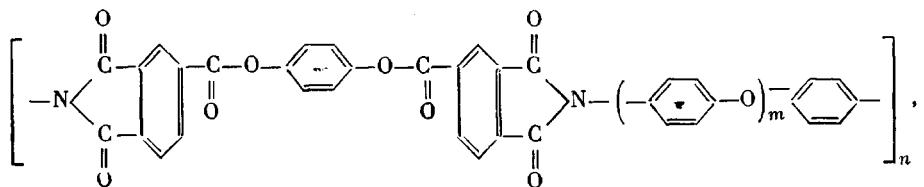
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ ФЕНИЛЕНОКСИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ

*Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, М. М. Котон,
Н. П. Кузнецов*

Ароматические полиэфиримиды в настоящее время находят практическое применение и широко изучаются [1, 2]. Представляет интерес исследование влияния числа и положения фениленоксидных групп в молекуле полиэфиримидов на их свойства. Ранее нами были исследованы полиэфиримиды, содержащие в диангидриде фениленоксидные звенья различной длины [3].

С целью изучения влияния длины фениленоксидных радикалов в молекуле диамина на свойства полиэфиримидов нами были синтезированы новые ароматические диамины — 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксид) и 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксид). Взаимодействием этих диаминов с диангидридом *n*-фенилен-бис-тримеллитата получены полиэфиримиды

следующего строения:

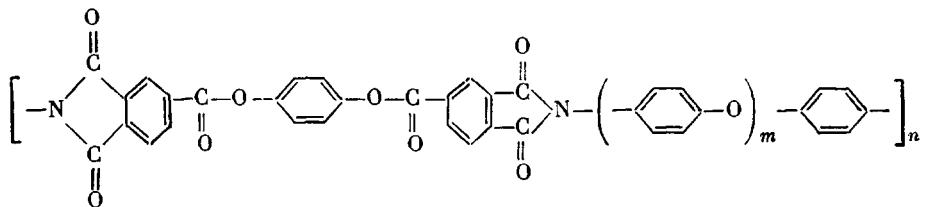


где $m = 3$ и 4

Синтез полимеров проводили двухстадийным методом. Образующиеся на первой стадии полиамидокислоты имели характеристические вязкости 2,4 дл/г. Превращение полиамидокислот в полиимиды осуществляли термической имидизацией. Полученные полиэфиримиды образуют пленки с достаточно высокими физико-механическими показателями и, подобно ранее исследованным полиэфиримидам [4], легко кристаллизуются в процессе термообработки. В связи с этим все характеристики определяли для полимеров, находящихся в кристаллическом состоянии.

В таблице приведены результаты физико-механических испытаний и данные ТГА полиэфиримидов различного строения. Сравнение показывает, что изменение строения полиэфиримидов практически не сказывается на прочности, но заметно влияет на деформируемость. Понижение де-

Свойства полиэфиримидов



m	Прочность, kG/cm^2 (20°)	Удлинение, % (20°)	Модуль упругости, kG/cm^2 (20°)	Т. размгч., °C	Т. пл., °C	Динамический ТГА	
						температура 5%-ной потери веса, °C	температура 10%-ной потери веса, °C
1	1500	10	44 000	310	430	420	440
2	1500	9	45 000	290	430	430	450
3	1350	6	46 000	200	430	410	430
4	1300	4	67 000	190	430	395	420

формируемости с одновременным ростом статического модуля упругости, вероятно, обусловлено различной степенью кристалличности исследованных полимеров. Увеличение длины фениленоксидного радикала в диаминной компоненте приводит к существенному понижению температуры размягчения полимеров и практически не изменяет их термическую стабильность.

Экспериментальная часть

Синтез 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксида). Монометиловый эфир гидрохинона получали по методу [5]; т. пл. 52° (лит. данные 52°). *Бис*-(4-метоксифениловый эфир) гидрохинона получали по методу [3]; т. пл. 140—141° (лит. данные 139—140°). *Бис*-(4-оксифениловый эфир) гидрохинона получали обработкой *бис*-(4-метоксифенилового эфира) гидрохинона смесью уксусной и иодистоводородной кислот; т. пл. 188—189° (лит. данные 189—190° [3]). 4,4'-Динитропента-(*n*-фениленоксид) получали взаимодействием калиевой соли *бис*-(4-оксифенилового эфира) гидрохинона с *n*-нитрохлорбензолом в ДМФА по методу [6]; т. пл. 177—178° (из ледяной уксусной кислоты); выход 62%.

Найдено, %: С 67,54; 67,46; Н 4,07; 4,17; N 5,34; 5,51; O 23,87; 23,95. C₃₀H₂₀N₂O₈. Вычислено, %: С 67,16; Н 3,73; N 5,22; O 23,88.

4,4'-Диаминопента-(*n*-фениленоксид) получали восстановлением 4,4'-динитропента-(*n*-фениленоксида) гидразин-гидратом в присутствии Ni-Ренея в абсолютном диоксане в токе аргона при 90°, т. пл. 150—152° (из хлорбензола).

Найдено, %: С 75,18; 75,36; Н 5,22; 5,27; N 5,71; 5,59; C₃₀H₂₄N₂O₄. Вычислено, %: С 75,6; Н 5,04; N 5,88.

Синтез 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксида). 4,4'-Диоксидифенилоксид получали по методу [7]; т. пл. 163—164° (лит. данные 164°). 4,4'-Динитротетра-(*n*-фениленоксид) получали как и 4,4'-динитропента-(*n*-фенилоксид); т. пл. 145—146° (из ледяной уксусной кислоты); выход 60%.

Найдено, %: С 65,24; 65,07; Н 3,99; 3,87; N 6,20; 6,34; O 25,20; 25,30. C₂₄H₁₆N₂O₇. Вычислено, %: С 64,84; Н 3,60; N 6,30; O 25,20.

4,4'-Диаминотетра-(*n*-фениленоксид) получали восстановлением 4,4'-динитротетра-(*n*-фениленоксида) гидразин-гидратом в присутствии Ni-Ренея; т. пл. 124—125° (из этианола).

Найдено, %: С 75,32; 75,07; Н 5,58; 5,78; N 7,19; 7,14. C₂₄H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: С 75,00; Н 5,48; N 7,29.

Полимеры синтезировали двухстадийным методом. Полиамидокислоты получали в растворе в ДМФА при 15° в токе аргона. Циклизацию осуществляли нагреванием пленок полиамидокислот в вакууме при ступенчатом подъеме температуры от 130 до 360°.

Деформационно-прочностные характеристики и статистический модуль упругости полизэфиримидов определяли на приборе УМИВ [8].

Изучение термической устойчивости полимеров проводили на дериватографе методом термогравиметрии при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Loncrini, W. L. Walton, B. B. Hygnes, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
2. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., B13, 764, 1971.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, А. Г. Курахтина, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., B16, 351, 1974.
4. Н. А. Адррова, Н. А. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
5. R. Robinson, J. C. Smith, J. Chem. Soc., 1926, 393.
6. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Высокомолек. соед., B10, 354, 1968.
7. R. R. Hirsch, Ber., 22, 335, 1884.
8. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.