

слой и отмывали до нейтральной реакции по метиловому красному. После отгонки растворителя получали 48,15 г (92,3%) диметилсилоксафенантренилполисилоксанов. В аналогичных условиях получали полисилоксаны, содержащие 10–25 мол.% силаоксафенантреновых звеньев.

Полимеризация продуктов гидролиза ДХСФ и ДДС. 8,0 г продуктов согидролиза ДХСФ и ДДС, содержащих 16,6 мол.% силоксафенантреновых звеньев, 0,097 г пентаметиленилциклогексилсилоксана и 0,266 г ДСН (в толуоле, концентрация в пересчете на NaOH – 2,7 вес.%) прогревали при перемешивании 4,5 часа в токе аргона при 120°. После переосаждения из раствора в толуоле этиловым спиртом получали 6,32 г (79,1%) полимера с $[\eta] = 0,64 \text{ д.л./г}$ (толуол, 25°); содержание силоксафенантреновых звеньев по УФ-спектрам* – 17,0 мол.%.

Аналогично получали полимеры, содержащие 10 мол.% силоксафенантреновых звеньев. В таких же условиях проводили полимеризацию циклосилоксанов CD₃ и C₂D₄.

Кинетику полимеризации циклосилоксанов изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике [7].

Термостойкость полимеров определяли на дериватографе МОМ в атмосфере кислорода, скорость нагревания 2,5 град/мин.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
25 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Scale, W. M. Hickam, Industr. and Engng Chem., 50, 1583, 1958.
2. M. K. Ашратова, Пласт. массы, 1966, № 1, 65.
3. Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. А. Силина, Л. Н. Голубева, Ж. общ. химии, 42, 2494, 1972.
4. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский, Е. А. Чернышев, Высокомолек. соед., Б12, 332, 1970.
5. Ю. А. Южелевский, В. В. Соколов, Л. В. Тагиева, Е. Г. Каган, Высокомолек. соед., Б13, 95, 1971.
6. Z. Laita, F. Hlozek, J. Polymer Sci., C16, 669, 1967.
7. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.

УДК 541.64:547.553.1

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ ФЕНИЛЕНОКСИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ

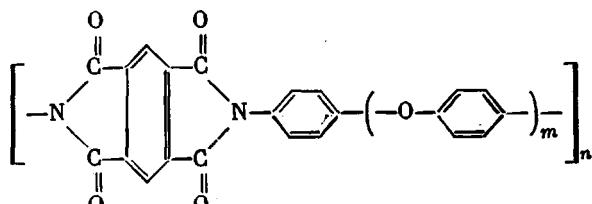
Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, Н. П. Кузнецов,
М. М. Котон, М. И. Бессонов, Г. Н. Симонова

Известно, что введение в полииimidную цепь атомов кислорода приводит к повышению эластичности полимеров [1]. Представляет интерес изучение влияния числа и положения фениленоксидных групп в молекуле полииимида на свойства полимеров. Ранее описаны полииимиды, содержащие повышенное число фениленоксидных групп в диангидриде [2]. В настоящей работе нами исследованы полииимиды, содержащие различное число *n*-фениленоксидных групп в молекуле диамина.

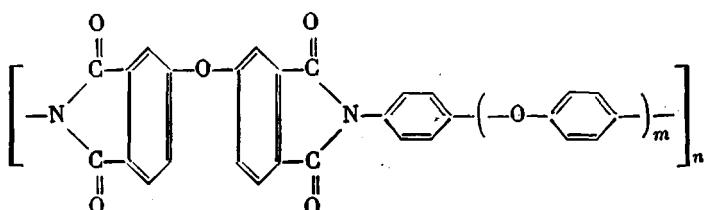
Полииимиды получены на основе пиromеллитового диангидрида и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов – 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксида) и 4,4'-диаминотетра(*n*-фениленоксида).

* Определено В. С. Фихтенгольцем.

Полученные полиимиды имели следующее строение:



$m=3$ (I) и $m=4$ (II)



$m=3$ (III) и $m=4$ (IV)

Полимеры получали двухстадийным методом [3]. Полиамидокислоты растворимы в диметилформамиде (ДМФА); $[\eta]=1,2-1,5 \text{ дL/g}$. Циклизацию проводили термическим методом [3]. Полученные полиимиды образуют пленки с достаточно высокими физико-механическими показателями и легко кристаллизуются при термообработке (таблица).

Физико-механические и термические свойства полиимидов

Полиимид	Прочность, kG/cm^2	Удлинение, %	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}, \text{kG/cm}^2$	Т. размягч., °C	Т. пл., °C	Temperatury, °C	
						5%-ной потери веса	10%-ной потери веса
I	1400	60	36	Не размягчается до 400°	450	440	460
II	1400	30	39	Не размягчается до 400°	430	465	490
III	1300	60	30	215	380	460	500
IV	1200	43	36	196	350	480	500

Увеличение числа фениленоксидных групп в молекуле полиимида практически не сказывается на прочности, однако заметно понижает деформируемость и повышает модуль упругости полимеров. Это, вероятно, связано с увеличением степени кристалличности при переходах I→II и III→IV.

Свойства синтезированных полиимидов достаточно хорошо укладываются в рамки ранее предложенной классификации ароматических полиимидов [1]. Полимеры I и II, имеющие гетероатомы только в диаминной компоненте, не имеют четко выраженного температурного интервала размягчения вследствие структурирования. После высокотемпературной обработки (400°), приводящей к оптимальным физико-механическим свойствам, эти полимеры, вообще теряют способность размягчаться.

Полимеры III и IV, содержащие гетероатомы как в диангидридной, так и в диаминной компонентах, имеют четко выраженную температурную область размягчения. После прогревания при высоких температурах (до 400°) они сохраняют способность размягчаться, при этом температура размягчения существенно не снижается. Из таблицы видно, что увеличение числа фениленоксидных групп понижает как температуру размягчения, так и температуру плавления.

Данные ТГА показывают, что полиимиды обладают достаточно высокой термической стабильностью. Удлинение фениленоксидного радикала в диаминной компоненте не приводит к понижению термической устойчивости полиимидов.

Экспериментальная часть

Синтез диаминов описан в [4]. 4,4'-Диаминопента-(*n*-фениленоксид) имел т. пл. 152° (из хлорбензола); 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксид) – 124° (из этанола). Полиамидокислоты получали в растворе ДМФА при 15° в токе аргона. Циклизацию осуществляли нагреванием пленок полиамидокислот в вакууме при ступенчатом подъеме температуры для полимеров I и II от 80 до 400°, для полимеров III и IV от 80 до 300°. Деформационно-прочностные характеристики полиимидов определяли на приборе УМИВ [5]. Изучение термической устойчивости полимеров проводили на дивергографе при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, А. Г. Курахтина, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б16, 312, 1974.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
4. Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б16, 504, 1974.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 547.1'128:537.531

РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В РАСТВОРАХ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА

А. И. Григорьев, В. Е. Эскин

Известно [1, 2], что индикаторы диффузного рассеяния рентгеновых лучей от макромолекул в растворе несет информацию о целом ряде параметров молекулы: молекулярном весе, размерах и форме, гибкости, массе на единицу длины или площади, форме и площади поперечного сечения, а при больших углах — о характере ближнего порядка в молекуле.

В настоящее время метод диффузного рассеяния рентгеновых лучей применяется в основном для исследования биологических объектов и очень редко для изучения синтетических макромолекул. Мы применили метод диффузного рассеяния рентгеновых лучей к изучению молекулярной структуры циклолинейного полифенилсилоxана (ЦПФС) в бензole.

Образец ЦПФС был получен способом [3, 4] и расфракционирован на 10 фракций методом дробного осаждения из растворов в бензole метанолом [5]. Для исследования была выбрана фракция 3 с $M_w = 270\ 000$.

Измерения кривых диффузного рассеяния рентгеновых лучей проводили на установке ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией с помощью сцинтиляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали излучение Mo ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$). Монохроматизацию осуществляли Zr-фильтром в сочетании с амплитудным дискриминатором. Стабильность изучения регулярно проверяли и в случае изменения более чем $\pm 1\%$ корректировали. Использовали щелевую коллимацию источника и приемника рентгеновых лучей [6].

При съемке рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами ($2\theta = 0,08^\circ - 1,3^\circ$) рабочие концентрации с растворов были 0,83; 1,5 и 3 г/100 мл раствора, а под большими углами 5 и 10 г/100 мл раствора. Из графика зависимости I/c от 2θ (I – разностная интенсивность рассеяния при щелевой коллимации источника и приемника рентгеновых лучей) при различных концентрациях была получена кривая рассея-