

Интенсивности полос поглощения ИК-спектров полученных полимеров

[ГО], моль/л	Температура полимеризации					
	10—30°			50—70°		
	интенсивность полос в ИК-спектре			интенсивность полос в ИК-спектре		
	903 см ⁻¹	985 см ⁻¹	$\frac{E_{903}}{E_{985}}$	903 см ⁻¹	985 см ⁻¹	$\frac{E_{903}}{E_{985}}$
1	сильная	слабая	2,1—2,2	—	—	—
1,5	слабая	сильная	0,5—0,8	сильная	слабая	2,0—3,8
2	—	—	—	слабая	сильная	0,5—0,7

ных на поверхности кристаллического полимера, получается ПОМ с очень совершенной *gosh*-конформационной упорядоченностью (903 см⁻¹ сильная, 985 см⁻¹ слабая). Таковы полимеры, полученные как при $M_0=1,5$ моль/л и температуре 50—70°, так и при $M_0=1$ моль/л и температуре 10—30°.

Болгарская Академия наук,
Центральная лаборатория полимеров,
София

Поступила в редакцию
27 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Карюжина, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопан, Докл. АН СССР, 195, 1147, 1970.
2. Ал. Ал. Берлин, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., А15, 554, 1973.
3. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопан, J. Polymer Sci., C16, 3677, 1968.
4. М. Михайлов, Л. Терлеmezян, Изв. БАН, Отд. хим. н., 3, 267, 1970.

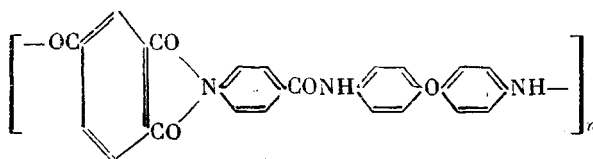
УДК 541.64:536.4

К ВОПРОСУ О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

**М. М. Котон, В. А. Гусинская, Ю. Н. Сазанов,
Т. В. Батракова, К. А. Ромашикова**

Среди термостойких полимеров наряду с полиимидами большой интерес представляют ароматические полиамидоимиды (ПАИ), которые по своему строению и свойствам занимают промежуточное положение между полиамидами и полиимидами. Этот интерес вызван главным образом тем, что для синтеза полиамидоимидов используется более дешевый тримеллитовый ангидрид и его производные. ПАИ почти не уступают полиимидам по физико-механическим свойствам [1], кроме того, они растворимы в амидных растворителях и легко перерабатываются в изделия.

Цель настоящей работы — исследование влияния молекулярного веса и других факторов на термостабильность ПАИ. В качестве объекта исследования был выбран полидифенилоксид-N-фениламинофтальимид (ПФАФИ)



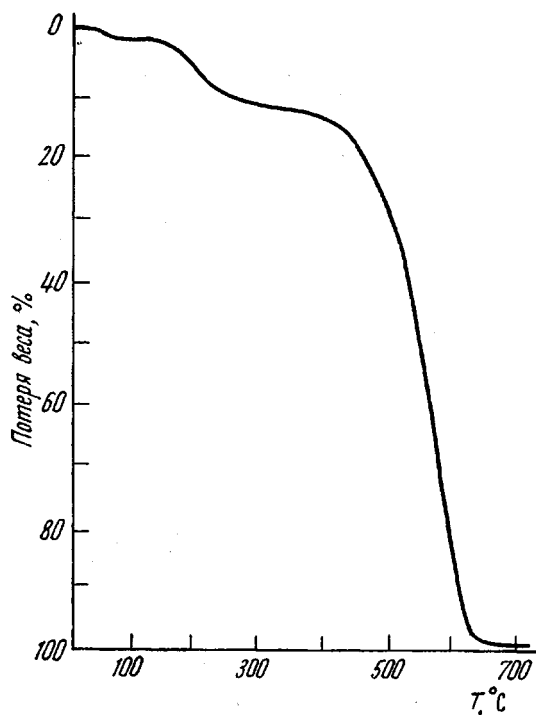


Рис. 1. Кривая динамического ТГА образца ПФАФИ с $\eta_{пр}=1,5$ дл/г

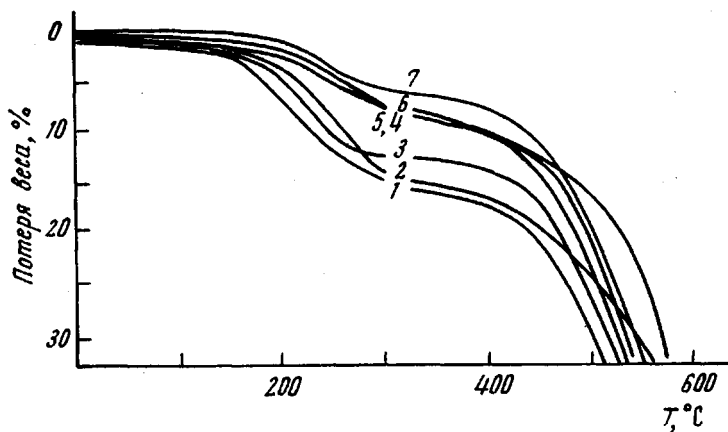


Рис. 2. Кривые динамического ТГА образцов ПФАФИ со значениями $\eta_{пр}$, дл/г:

1 — 0,9; 2 — 1,1; 3 — 1,5; 4 — 1,8; 5 — 2,0; 6 — 2,8; 7 — 2,5

Для образцов этого полимера с различным молекулярным весом было проведено исследование термостабильности методом ТГА. Из характерной кривой динамического ТГА (рис. 1) образца ПФАФИ с $\eta_{пр}=1,5$ дл/г видно, что при линейном подъеме температуры наблюдается незначительная потеря в весе (0—1,5%) при 40—60° и ~10% в интервале 150—280°. Это, очевидно, объясняется наличием в полимере низкомолекулярной фракции, остатка растворителя и непрореагировавших исходных продуктов. С 280 до 380° вес образца остается неизменным, затем начинается быстрая термодеструкция с максимумом при 580°. Конец деструкции с полным разложением полимера наблюдается при 620—630°. Общий вид кривых ТГА для

образцов ПФАФИ с различным молекулярным весом (рис. 2) сохраняется, однако влияние последнего заметно сказывается на количественных параметрах кривой ТГА на ранних стадиях термодеструкции. Так, при повышении приведенной вязкости с 0,9 до 2,5 дл/г в интервале температур 150—280° наблюдается сокращение потерь в весе с ~12 до 5%.

Потеря в весе пересажженного образца ПФАФИ на ранней стадии термодеструкции заметно понизилась (рис. 3, кривая 3), однако температура начала основного процесса разложения осталась прежней. Потеря

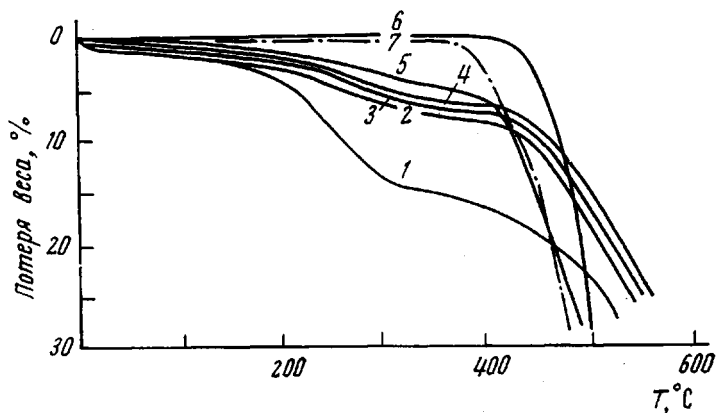


Рис. 3. Кривые динамического ТГА образцов ПФАФИ с $\eta_{пр}=1,5 \text{ дл/г}$:

1 — пленка из непересажженного полимера, толщина 18 мкм; 2, 3, 4 — пленки из пересажженного полимера, толщина 9,18 и 35 мкм соответственно; 5 — пленка, прогретая в течение 250 час. при 150°; 6 — то же 500 час. при 120°; 7 — пленка «Аримид ПМ»

в весе 4—7%, наблюдаемая в этом случае, до 380—400° происходит за счет удаления остатков растворителя. Толщина пленок почти не влияет на вид кривых ТГА (рис. 3).

Для пленок ПФАФИ с $\eta_{пр}=1,5 \text{ дл/г}$ был также проведен изотермический ТГА при 150° в течение 8—10 час., причем прогревание в течение 250 час. приводит к полной потере растворимости образца.

Кривая динамического ТГА (рис. 3, кривая 5) для этого же образца после изотермического прогревания при 150° показывает дальнейшее уменьшение потери в весе до 2—3% на первой стадии термодеструкции. Таким образом, в результате изотермического прогревания при 150° происходит почти полное удаление растворителя и образование сшитой структуры.

Повышение термостабильности ПФАФИ с одновременным сохранением растворимости наблюдалось при изменении режима получения пленки путем значительного увеличения периода сушки в термостате от 120 до 500 час. при 100—120°. В этом случае по данным динамического ТГА потери в весе не наблюдалось до 380—400° (рис. 3, кривая 6). Однако при длительной выдержке при 350° пленка ПФАФИ постепенно разрушается и после 250-часового прогревания потеря в весе составляет 90%.

Сравнение данных по термостабильности исследованных образцов полиамидоимида ПФАФИ с промышленными образцами полиимидов типа «Аримид ПМ» (рис. 3, кривая 7) показывает, что пленки ПФАФИ несколько уступают пленкам «Аримид ПМ» по результатам длительной термовыдержки, а параметры термостабильности по кратковременному тепловому воздействию сопоставимы с температурными характеристиками «Аримид ПМ». Однако преимущества, связанные с растворимостью ПАИ и их доступностью, делают эти полимеры перспективными для использования в различных отраслях промышленности.

Полиамидоимид ПФАФИ был получен известным способом [2, 3] на основе диаминодифенилового эфира и 4-хлорформил-N-парахлорформилфенилфтальмида в растворе в N-метилпирролидоне; $\eta_{\text{пр}}=0,9-2,5 \text{ дл/г}$, что соответствует $M=18\ 000-45\ 000$. Пленки отливали из 10–15%-ного раствора в N-метилпирролидоне на стеклянных пластинках как из непереосажденного, так и переосажденного образцов ПФАФИ с последующей сушкой при 100–120° в течение 5–7 суток. Значение $\eta_{\text{пр}}$ переосажденного в воду образца – 2,8 дл/г (до переосаждения 1,5 дл/г). Вязкость определяли для 0,5%-ных растворов в N-метилпирролидоне при 20°. Динамический и изотермический ТГА проводили на дериватографе со скоростью нагревания 4,5 град/мин. Навеска ПФАФИ составляла 50 мг. Изотермическое нагревание осуществляли с точностью $\pm 1,5^\circ$ в течение 250 час. при 150 и 350°.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 321, 1969.
2. M. Strul, G. Neamtu, E. Mantaluta, J. Zugravescu, Rev. Roum. chim., 16, 941, 1971.
3. J. Preston, W. Deivinter, W. Black, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1377, 1972.

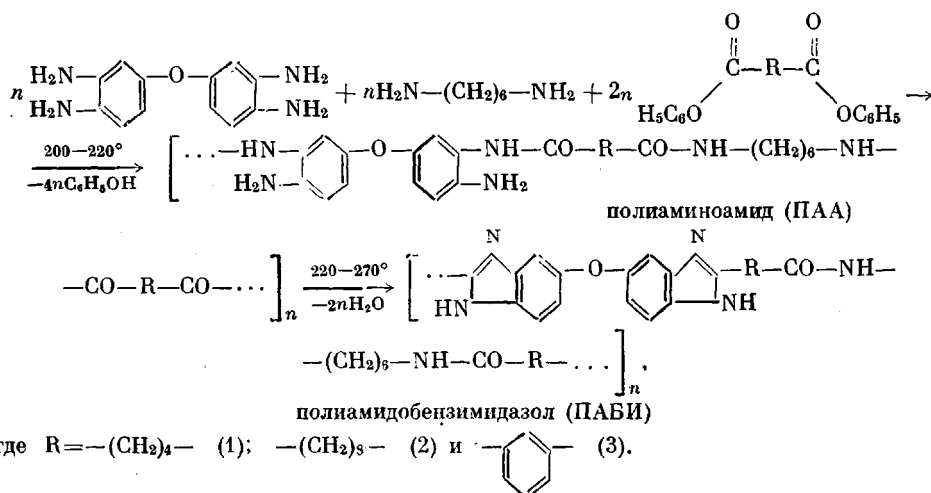
УДК 541.64:547.551

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3,3',4,4'-ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

В. В. Коршак, А. А. Изымаев, И. С. Новак

Ранее [1, 2] было описано получение полиамидобензимидазолов совместной поликонденсацией дифениловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот соответственно со смесью гексаметилендиамина и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана или 3,3'-диаминобензидина.

В данной работе синтезированы полиамидобензимидазолы на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ТАДФО), гексаметилендиамина (ГМДА) и дифениловых эфиров адипиновой (ДФА) и себациновой (ДФС) кислот:



Синтез полимеров проводили по методике [1]. Полученные с количественным выходом полиалкиленамидобензимидазолы представляют собой порошки от темно-коричневого до желто-коричневого цвета. Состав полученных полимеров хорошо совпадает с вычисленным для ПАА и ПАБИ с соответствующими значениями радикалов R.