

6. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwol, *Macromolecules*, 1, 287, 1968.
7. A. A. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилиноткина, Высокомолек. соед., А14, 1424, 1972.
8. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 293.
9. Б. Н. Динзбург, Н. В. Смирнова, В. И. Алексеенко, В. Г. Никольский, Каучук и резина, 1970, № 12, 5.
10. H. K. de Decker, D. V. Sabatine, *Rubber Age*, 99, 73, 1967.
11. B. H. Clampitt, *Analyt. Chem.*, 35, 577, 1963; *J. Polymer Sci.*, A3, 671, 1965.
12. С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, Механика полимеров, 1969, 495.
13. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., А11, 394, 1969; Докл. АН СССР, 159, 1364, 1964; Высокомолек. соед., 7, 696, 1965.
14. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 29, 170, 1967.
15. С. С. Воюцкий, А. Н. Каменский, Механика полимеров, 1966, 466.
16. А. Б. Айазов, Диссертация, 1970.
17. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
18. D. Heinz, *Makromolek. Chem.*, 101, 166, 1967.
19. Л. Ю. Златкевич, Диссертация, 1968.
20. А. Б. Айазов, Ю. В. Зеленев, Заводск. лаб., 34, 750, 1968.
21. Е. С. Хорошая, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 10, 60.
22. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Коллоидн. ж., 24, 306, 1962.

УДК 541.64:542.954

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

*Н. А. Адррова, М. М. Котон, Л. Е. Прохорова*

Одной из характеристик полимеров, применяемых в технике, является их устойчивость к действию гидролизующих агентов. Вместе с тем гидролитическая стабильность ароматических полииimidов изучена крайне недостаточно [1–5], а о гидролитической стабильности полиэфир- и полiamидоимидов сведения в литературе отсутствуют. Нам представлялось интересным провести сравнительное изучение гидролитической устойчивости некоторых ароматических полииimidов, полиэфиримидов и полiamидоимидов.

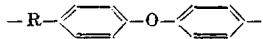
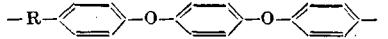
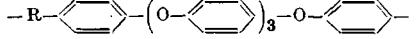
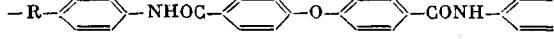
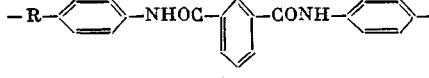
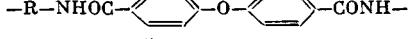
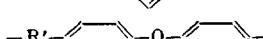
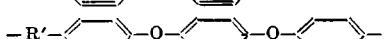
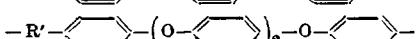
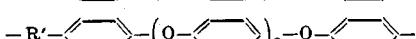
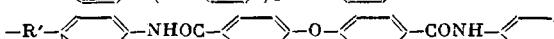
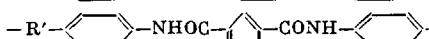
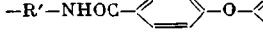
Гидролиз полимеров осуществляли обработкой пленок полимеров толщиной 40–50 мкм растворами 0,1 и 0,5 н. NaOH при 90°. Количество израсходованной щелочи определяли потенциометрическим титрованием. За степень гидролиза полимера *p* принималось отношение количества израсходованной щелочи к количеству, необходимому для разрушения всех гидролизующихся химических связей данного полимера.

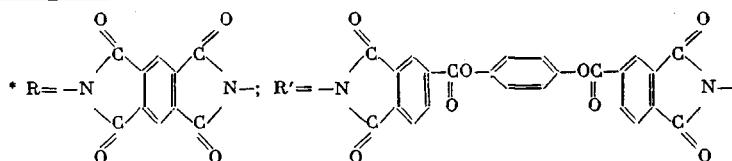
На рис. 1, *a* приведены временные зависимости степени гидролиза полимеров *p*, которые хорошо укладываются на прямые в полулогарифмических координатах (рис. 1, *b*).

Сравнение исследованных полимеров (табл. 1) показало, что наибольшей гидролитической устойчивостью к действию щелочи обладают полипиромеллитимиды (ПМ). Причем полимеру ПМ-V соответствует меньшая константа скорости гидролиза по сравнению с полимерами ПМ и ПФГ. Из зависимости  $\ln k = f(1/T)$  (рис. 2) найдена энергия активации гидролиза полииимида ПМ  $E_a = 12,5 \pm 1,5$  ккал/моль. Полиэфиримиды (ПЭИ-II, -III, -IV, -V) обладают меньшей гидролитической устойчивостью, чем полипиромеллитимиды.

Введение в полимерную цепь амидных связей во всех случаях (ПАИ-I и -II, ПЭАИ-I и -II) приводит к некоторому понижению гидролитической устойчивости полимеров. Причем все полимеры, содержащие в основной цепи *m*-фениленовые звенья (ПАИ-II, ПЭАИ-II), гидролитически менее стабильны, чем полимеры, содержащие *n*-фениленовые звенья

Таблица 1  
Гидролиз полиимидов и их производных

Полимер *	Обозначения	$[\eta]$ , дл/г (ДМФА)	Эффективная константа ско- рості гидролиза 0,5 н. NaOH $k \cdot 10^{-4}$ мин <sup>-1</sup> при 90° **
	ПМ	2,0	48,8 (7,0)
	ПФГ	2,2	23,3
	ПМ-V	1,65	19,0
	ПАИ-I	2,0	58,0 (8,0)
	ПАИ-II	1,56	216,0 (12,6)
	ПАИ-III	0,75	223,0
	ПАИ-IV	1,0	320,0
	ПЭИ-II	2,0	100,0
	ПЭИ-III	1,4	84,0
	ПЭИ-IV	2,0	34,0
	ПЭИ-V	1,3	34,0
	ПЭАИ-I	1,9	110,0
	ПЭАИ-II	1,85	116,0
	ПЭАИ-III	1,5	600,0
	ПЭАИ-IV	1,0	1000,0



\*\* В скобках приведены значения  $k \cdot 10^4$  при гидролизе 0,1 н. NaOH.

(ПАИ-I и ПЭАИ-I), по-видимому, вследствие менее плотной упаковки полимерных цепей.

Полимеры, содержащие амидные группы между ароматическими кольцами (ПАИ-I и -II, ПЭАИ-I и -II), обладают большей гидролитической стабильностью, чем полимеры, у которых амидные группы непосредственно связаны с имидным циклом (ПАИ-III и -IV, ПЭАИ-III и -IV).

С увеличением концентрации щелочи скорость гидролиза полимеров увеличивается (табл. 1).

На примере полимера ПЭИ-II было изучено влияние на скорость гидролиза характеристической вязкости (рис. 3). Различия в молекулярном весе полиэфиримидов ( $[\eta] = 0,86$  и  $0,44$  дл/г не оказывают существенного влияния на их гидролитическую устойчивость.

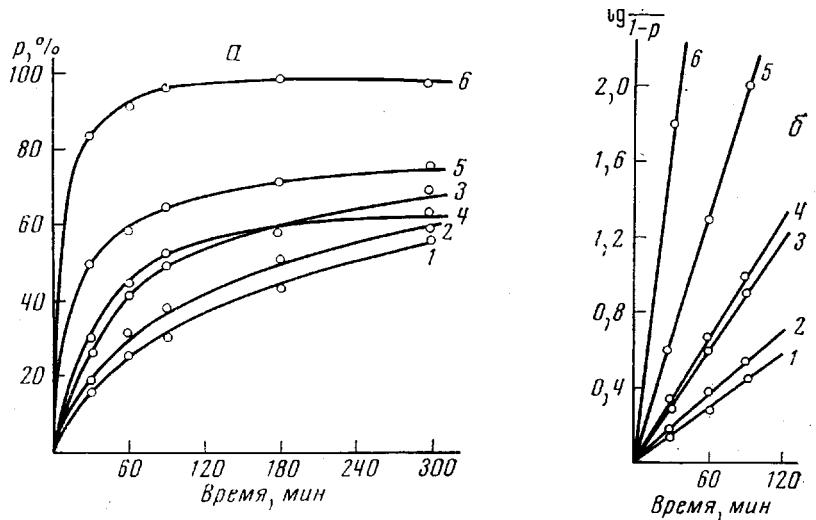


Рис. 1. Временная зависимость степени гидролиза полимеров  $p$  (а) и  
 $\ln \frac{1}{1-p}$  (б) при действии 0,5 н. NaOH при 90°:  
1 — ПМ; 2 — ПАИ-І; 3 — ПЭИ-ІІ; 4 — ПЭАИ-І; 5 — ПАИ-ІІІ; 6 — ПЭАИ-ІІІ

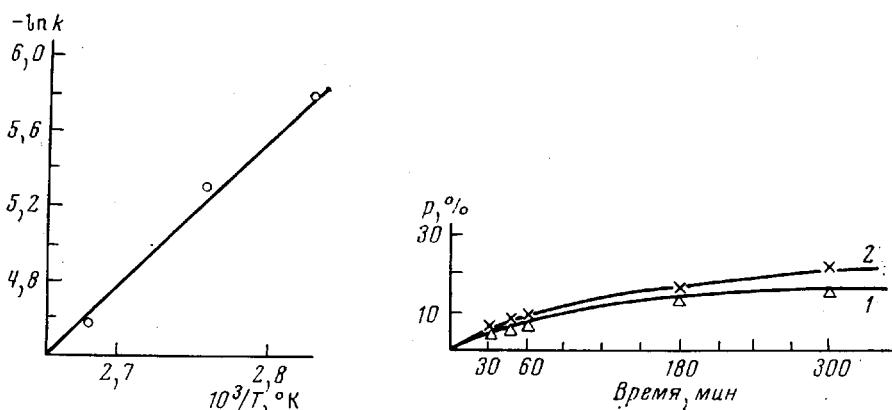


Рис. 2. Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$   
гидролиза ПМ 0,5 н. NaOH

Рис. 3. Гидролиз ПЭИ-ІІ на основе ПАК с  
 $[\eta] = 0,86$  (1), 0,44 дл/г (2)

Пленки полимеров ПМ, ПЭИ-ІІ, ПАИ-І и ПЭАИ-І подвергали гидролизу 0,5 н. NaOH при 90° с последующим выделением продуктов реакции через 30, 60, 90, 180 и 300 мин. При этом наблюдалось постепенное уменьшение веса и толщины пленки, что видно из приведенных ниже результатов для пленки ПЭИ-ІІ.

Время гидролиза, мин.	60	90	180	300
Вес пленки, % от исходного	76	60	50	15

Пленки полимеров, подвергшихся гидролизу, нерастворимы, однако по данным ИК-спектроскопии они соответствуют исходным полимерам, и их химическое строение в процессе гидролиза не меняется. Представлялось интересным исследовать физико-механические свойства пленок полиимида и их производных, подвергавшихся гидролизу 0,5 н. NaOH при 90° (табл. 2). Полученные данные показывают, что при обработке пленок полиимида, полиэфиримидов и полиэфирамидоимидов наблюдается постепенное понижение их физико-механических свойств, причем наиболее

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств пленок полиимидов и их производных, подвергшихся гидролизу

Полимер	Прочность и удлинение при разрыве при продолжительности гидролиза (мин.) при 20°					
	0		180		300	
	$\sigma_p$ , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	$\epsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	$\epsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	$\epsilon_p$ , %
ПМ	1490	52	920	14	810	10
ПМ-V	850	42	840	10	630	5
ПЭИ-II	1670	55	990	4	Хрупкая	
ПЭИ-III	1470	5	1290	3,5	1225	4,0
ПЭИ-IV	1415	9	1310	4,5	1170	4,0
ПЭАИ-I	1880	11	1640	5,0	814	1,5

заметно уменьшаются значения удлинения при разрыве, благодаря чему пленки становятся хрупкими.

При подкислении щелочных растворов после 5-часовой обработки полимеров 0,5 н. NaOH были выделены полиамидокислоты со степенью полимеризации  $n=1-3$ . Полный щелочной гидролиз полимеров ПМ и ПЭИ-II осуществлялся обработкой их 1 н. NaOH в течение 40 час. при 100°. Продуктами гидролиза были в случае полимера ПМ пиromеллитовая кислота и 4,4'-диаминодифениловый эфир, а в случае полимера ПЭИ-II — тримеллитовая кислота, диаминодифениловый эфир и гидрохинон.

Таким образом, щелочной гидролиз изученных полимеров проходит через стадию образования соответствующих полиамидокислот и далее исходных продуктов (тетра- или трикарбоновых кислот, ароматических диаминов и бисфенолов).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 1933, 1966.
2. C. S. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
3. D. R. Russel, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2965, 1971.
4. П. П. Нечаев, Ю. В. Мусеев, Е. В. Комзолкина, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2723.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Н. И. Лушкина, Высокомолек. соед., A14, 1922, 1972.

УДК 541.64.547.1'128

#### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,5-ДИМЕТИЛ-1,5-ДИВИНИЛ-3,3,7,7-ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, О. Г. Блохина, Л. М. Волкова,  
Б. Л. Принц*

При исследовании радикальной полимеризации винилсиланов было найдено, что в случае винилхлорсиланов и винилалкоксисиланов наряду с основной реакцией полимеризации имеет место передача цепи на мономер [1-3], что приводит к получению низкомолекулярных продуктов. При полимеризации бис-(метилвинил)тетрафенилциклотрасилюксана получен спильтый полимер [4].