

Таким образом, введение селективного растворителя силоксанового блока изменяет характер сегрегационных процессов в сторону ускорения агрегации арилатных блоков и частичного ухудшения фазового разделения.

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

Поступила в редакцию
20 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
2. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В кн. Физические свойства эластомеров, «Химия», 1975, стр. 120.
3. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.
4. Е. А. Нехаенко, Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 38, 992, 1976.
5. R. S. Stein, Rubber Chem. and Technol., 49, 458, 1976.

УДК 541.64:536

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛМЕТАНА

Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М., Маричева Т. А.,
Гусинская В. А., Федорова Г. Н.

Поиски путей получения термостойких растворимых полииimidов привели к использованию некоторых производных дифенилметана, на основе которых синтезирован ряд полимеров с имидными циклами в цепи [1, 2]. Полученные на основе этих полииimidов пленки обладают хорошими механическими характеристиками и растворимы в ряде органических растворителей. Представляло интерес сравнить термоокислительную стабильность ряда полииimidных образцов в зависимости от химического строения исходных диаминов и диангидридов и изучить влияние введения в цепь полииимида производных дифенилметана.

В качестве объектов исследования выбран ряд полииimidов, полииамидоимидов и полиефириимидов в виде пленок, синтезированных по методам, описанным в работах [1–3].

Сравнение термоокислительной стабильности проводили на дериватографе в токе воздуха ($50 \text{ см}^3/\text{мин}$) со скоростью нагревания $4,5 \text{ град}/\text{мин}$, навеска образца 50 мг , тигель платиновый, инертное вещество Al_2O_3 .

В таблице приведены основные температурные и весовые характеристики исследованных образцов, а на рисунке – примеры кривых термогравиметрии и ДТА, иллюстрирующих влияние химического строения полииимида на картину термоокислительной деструкции.

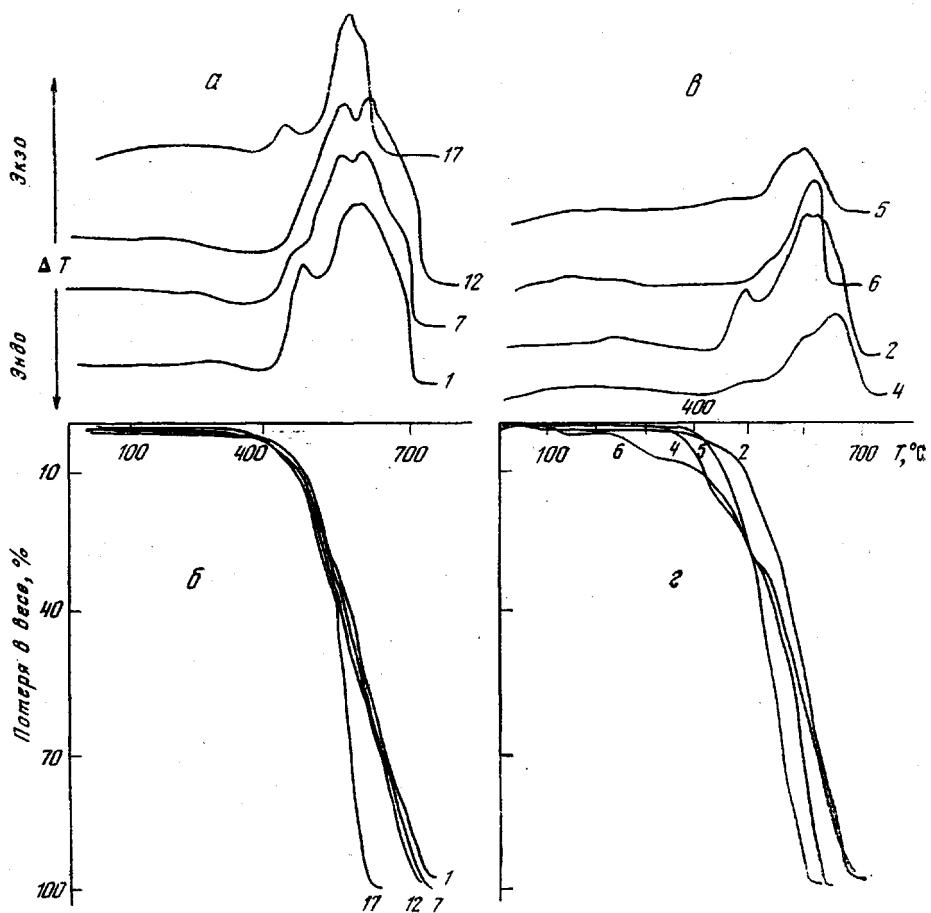
При рассмотрении данных таблицы видно, что температурные характеристики исследованных образцов в ряде случаев довольно близки и сопоставимы с таковыми для ряда описанных ранее полииimidов [4, 5], что с учетом растворимости исследованных полимеров дает возможность расширить их область применения. Однако можно проследить определенные зависимости между термостабильностью исследованных образцов и химическим строением производных дифенилметана, вводимых в макромолекулу полииимида.

Температурные и весовые характеристики термоокислительной деструкции полиимидов, полiamидоимидов и полиэфиримидов производных дифенилметана

Образец, №	Исходный диамин	Исходный диангидрид или дихлорангидрид кислоты	Температурные характеристики, °C					Весовые потери (%) в интервале температур (°C)		
			T_0	T_5	T_{10}	T_{50}	T_{cp}^*	300—400	400—500	500—600
1	2,2'- <i>Bis</i> -(4-аминофенил)-диметилметан	Пиромеллитовый 3,3',4,4'-Дифенилоксид тетракарбоновой кислоты	360	440	480	600	470	1,0	11	35
2		<i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира) резорцина	340	440	470	570	455	1,0	16	46
3		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенилоксида	350	450	480	590	467	0,7	15	43
4		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенилдиметилметана	340	430	460	570	450	2,0	19	34
5		4-Хлорформил- <i>N-n</i> -фенилфталимид	330	400	430	550	427	6,0	21	62
6		2,2'- <i>Bis</i> -(4-аминофенил)-метилфенилметан	360	440	470	590	465	2,8	14	32
7		Пиромеллитовый 3,3',4,4'-Дифенилоксид тетракарбоновой кислоты	320	450	490	600	465	2,0	10	35
8		<i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира) резорцина	370	450	490	620	482	0,5	10	35
9		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенилоксида	360	430	450	565	450	1,5	17	49
10		4-Хлорформил- <i>N-n</i> -хлорформилфенилфталимид	350	440	460	600	462	0,5	20	25
11		2,2'- <i>Bis</i> -(4-аминофенил)-дифенилметан	430	530	560	600	530	1,5	4	48
12		Пиромеллитовый 3,3',4,4'-Дифенилоксид тетракарбоновой кислоты	360	440	475	600	469	1,2	14	31
13		<i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира) резорцина	380	450	520	620	500	0,2	6	44
14		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенилоксида	380	460	510	600	487	0,3	8	51
15		4-Хлорформил- <i>N-n</i> -хлорформилфенилфталимид	360	430	460	590	460	2,0	16	45
16		2,2'- <i>Bis</i> -(4-аминофенил)-диметилметан	380	480	530	600	497	2,0	6	26
17		Пиромеллитовый 3,3',4,4'-Дифенилоксид тетракарбоновой кислоты	400	460	500	580	485	0,3	7	37
18		<i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира) резорцина	400	460	490	635	496	0,5	10	56
19		<i>Bis</i> -(3,4-дикарбоксидафенилового эфира) гидрохинона	390	470	510	595	491	0,5	7	52
20		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенил-2,2'-диметилметана	390	480	520	590	492	0,5	7	34
21	Диаминодифениловый эфир	<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенил-2,2'-диметилметана	350	410	440	620	455	2,0	16	39
22		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенил-2,2'-метилфенилметана	360	450	460	580	462	1,5	24	31
23		<i>Bis</i> -тримеллитат 4,4'-дифенил-2,2'-дифенилметана	380	460	500	600	485	1,0	10	27

* T_{cp} — среднеарифметическое значение T_0 , T_5 , T_{10} и T_{50} .

Примечание. Образцы 6, 11 и 16 до температуры T_0 теряют 8, 12 и 15% веса соответственно.



Кривые ДТА (а, в) и термогравиметрические кривые (б, г) образцов полиимидов (номера у кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

Сравнивая данные по термоокислительной деструкции полиимидов, синтезированных на основе пирометиллитового ангидрида и различных диаминов (образцы 1, 7, 12 и 17), видно, что на температуру начала деструкции полиимида, а также на величину $T_{ср}$ оказывает влияние не столько природа заместителей при четвертичном атому углерода дифенилметана, сколько симметрия их расположения в цепи полимера. Так, симметричное расположение двух метильных или двух фенильных заместителей (образцы 1 и 12) способствуют образованию полиимидов, деструкция которых протекает с одинаковой скоростью и одинаковыми температурными характеристиками (рисунок, а). В случае несимметричного замещения в диамине (образец 7) начало деструкции зафиксировано на 40° ниже, однако при дальнейшем развитии деструкционных процессов происходит усреднение скорости термоокислительной деструкции. Наиболее высоким показателем по термостабильности этой серии полиимидов отличается образец 17, у которого в диамин введены две оксиметиленовые группы в положении 2,4 к четвертичному атому углерода дифенилметана. Это позволяло повысить гибкость всей полиимидной цепи, что, очевидно, оказало положительное влияние на полноту имидизации, вызвав общее повышение термостабильности образца 17 на первом этапе термоокислительной деструкции. На конечной же стадии деструкции наличие оксифениленовых групп в аминной компоненте приводит к более

высокой скорости весовых потерь, связанных, очевидно, с более интенсивным протеканием термооксидогидролитических процессов при высоких температурах [6]. При рассмотрении термоокислительной деструкции указанных образцов ПИ обращает на себя внимание форма кривых ДТА (рисунок, а), по которой достаточно четко видна связь тепловых эффектов с изменением химической структуры диаминной компоненты. Так, наличие двух метильных заместителей обнаруживается по наличию пика с максимумом при температуре 480° (кривая 1), аналогично для кривых ДТА полииамидов и поликарбамидов, полученных на основе 2,2'-бис-(4-аминофенил)диметилметана. Замена одного метила на фенил уменьшает площадь этого пика (кривая 7), замена обоих метильных заместителей на фенильные приводит к исчезновению пика (кривая 12), а введение в диамин оксиметиленовых групп — к болееному отделению этого пика от экзотермических эффектов, сопровождающих деструкцию имидных структур. Изменение же последних для данной серии полииамидов можно отнести к обогащению диаминной компоненты фенильными заместителями.

Указанные на примере полииамидов на основе пиромеллитового диангидрида зависимости можно проследить и на других образцах полииамидов, исследованных в данной работе. Что касается образцов полизэфириамидов, то изменение химической природы и расположения заместителей в диаминной компоненте оказывает меньшее влияние на их термостабильность, чем у образцов полииамидов (образцы 4, 10, 15). При введении тех же производных дифенилметана в диангидридную компоненту (образцы 21—23) наблюдается повышение термостабильности полизэфириамидов как по температурным характеристикам, так и по изменению весовых потерь в фиксированных температурных интервалах в ряду производных дифенилметана: дифенил->метилфенил->диметил-. Образец полизэфириамида, содержащий производные 2,2'-бис-(4-фенил)диметилметана и в диаминной, и в диангидридной компонентах (образец 5), имеет самую низкую термостабильность в ряду полизэфириамидов.

Несколько отличную картину по термостабильности показывают образцы полииаминоимидов, содержащие исследованные производные диаминодифенилметана (образцы 6, 11 и 16). Вследствие сильного взаимодействия растворителей с полииаминоимидами в процессе приготовления и выделения последних при их термоокислительной деструкции наблюдаются заметные потери в весе при температурах около 300—320°, dochodящие до 8—15% (пример термогравиметрической кривой образца полииаминоимида показан на рисунке, кривая 6). Этот факт необходимо учитывать при оценке общей термостабильности полииаминоимидов, температурные характеристики которых сравнимы или даже выше, чем у подобных образцов полииамида, ибо граница перехода стадии потери растворителя к стадии термоокислительной деструкции основной цепи выражена менее заметно, чем у полииамида и полизэфириамида; что касается различий в термостабильности полииаминоимидов в зависимости от заместителей в диамине производного дифенилметана, то здесь наиболее высокие показатели имеет полииаминоимид на основе несимметрично замещенного диаминодифенилметана.

На примере любого диамина можно проследить влияние изменения химической структуры кислотного компонента полииамида на его термостабильность. На рисунке сравниваются термогравиметрические кривые и ДТА образцов 2, 4—6, синтезированных на основе 2,2'-бис-(4-аминофенил)диметилметана. Приведенные кривые показывают существенное различие в термоокислительной деструкции полииамидов, особенно на начальных стадиях, т. е. на стадиях, где в полимере начинают разрушаться наиболее слабые связи. Из рисунка видно, что термостабильность образцов растет от полизэфириамида к полииаминоимиду и к полииамиду; кроме того, имидные циклы способствуют заметному повышению термостабиль-

ности указанных образцов по сравнению с «чистыми» полиэфирами и полиамидами, что открывает дальнейшие возможности модификации ароматических полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., Б17, 330, 1975.
2. В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Л. М. Щербакова, Н. А. Глухов, Высокомолек. соед., Б19, 670, 1977.
3. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А15, 310, 1973.
4. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., А15, 1654, 1973.
5. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., А17, 1469, 1975.
6. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. А. Шибаев, Докл. АН СССР, 224, 597, 1975.

УДК 541.64:532.5:547.39

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Джумадилов Т. К., Бакауова З. Х., Бектурров Е. А.

В настоящее время привлекает внимание исследование некоторых свойств синтетических полиамфолитов в растворе. Одной из причин, стимулирующей интерес к изучению этого класса полимеров в растворе, является то, что многие природные вещества, имеющие важное биологическое значение, в частности белки, проявляют свойства полиэлектролитов, характерные как для поликислот, так и полиоснований. С другой стороны, они представляют интерес и для технических целей в качестве ионообменных смол, комплексообразователей, поверхностно-активных веществ, химико-терапевтических препаратов и т. д. [1–3]. Хотя изучению свойств растворов амфотерных полиэлектролитов посвящено значительное число работ, их гидродинамические свойства исследованы недостаточно. В данной работе представлены экспериментальные результаты по скоростной седиментации и вискозиметрии растворов полиамфолита на основе сополимера 2-метил-5-винилпиримидина и метакриловой кислоты, содержащего 13±0,1 вес.% кислоты (МВП–МАК), с целью выяснения влияния природы сополимера, температуры и природы растворителя на конформационные параметры изученных макромолекул.

Синтез сополимеров проводили в метаноле с использованием в качестве инициатора ДАК [4]. Мольное соотношение смеси мономеров к метанолу 40:60. Реакцию проводили в среде аргона при температуре 60°. Для получения образцов сополимера с различной молекулярной массой концентрацию инициатора варьировали в широком интервале (0,02–0,5% ДАК). Степень конверсии не превышала 20%. Состав полученных образцов полиамфолита определяли по данным элементного анализа и потенциометрического титрования. Средний состав выбранных для исследования образцов равен 87 вес.% 2-метил-5-винилпиримидина и 13 вес.% метакриловой кислоты. Измерения вязкости проводили в вискозиметрах с висячим уровнем при 25°. Молекулярные массы образцов рассчитывали по данным седиментационного анализа на аналитической ультрацентрифуге МОМ Г-120 при скорости вращения ротора 50 000 об./мин с использованием оптической системы Филпот–Свенсона и фазоконтрастной пластинки. pH растворов измеряли на pH-метре 340. Ионную силу раствора поддерживали добавлением в растворитель соответствующего количества низкомолекулярной соли.