

ЛИТЕРАТУРА

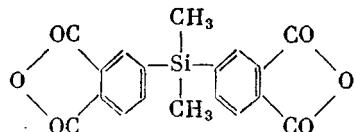
1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 162.
2. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 28, 2533, 1945.
3. B. Zimm, Ann. N. Y. Acad. Sci., 89, 670, 1961; A. Peterlin, J. Chem. Phys., 33, 1799, 1960.
4. C. Wolff, Comp. Rend., 254, 4296, 1962.
5. C. Wolff, J. Phys. Chem., 32, 263, 1971.
6. H. Van Oene, L. H. Cragg, J. Polymer Sci., 57, 175, 1962.
7. A. B. Bestul, H. V. Belcher, J. Colloid. Sci., 5, 303, 1950.

УДК 541.64:542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА бис-(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНИЛ)ДИМЕТИЛСИЛНА

*Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С.,
Киселева Т. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.*

Одним из путей повышения растворимости и плавкости полииimidов является введение в основную цепь полимеров силоксановых [1, 2] и силиановых [3, 4] группировок. Первые такие исследования были проведены на полипиромеллитимидах, полученных на основе алифатических диаминов, содержащих силоксановые группы. Они были плавкими и растворимыми, но разлагались около 370°. Замена метиленовых групп на фениленовую группу в таких диаминах приводила к получению нерастворимых и неплавких полипиромеллитимидов [1, 2]. Сравнительно недавно описан синтез диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих различные силиановые группы [3], и имеются очень краткие сведения о том, что на их основе получены полииimidы и определены некоторые физические константы [4, 5]. Нам представлялось целесообразным провести систематическое исследование ряда ароматических полииimidов на основе наиболее простого кремнийорганического диангидрида, а именно диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана

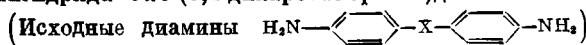


Синтез такого рода полииimidов проводили двухстадийным методом. Пленки готовили из растворов соответствующих полииамидокислот в полярных растворителях и имидизовали обычным термическим путем.

Как видно из таблицы, наиболее высокими деформационно-прочностными свойствами обладают полииimidы 1, 2 и 6 на основе диаминов, содержащих фениленоксидные звенья. Переход от *пара*- к *мета*-замещенным диаминам приводит к повышению эластичности пленок и понижению температуры размягчения с 230 до 206°. Введение алканоксидных групп в состав диаминов позволяет уменьшить температуры размягчения пленок до 185—200° при одновременном некотором понижении их прочности. Сравнение полииimidов № 1 и № 7 показывает, что замена атома кислорода на метиленовую группу в диаминной компоненте приводит к ухудшению свойств пленок. В случае жестких ароматических и гетероциклических диаминов получались очень термостойкие, но хрупкие полииimidы. Исключением явился кремнийсодержащий полииimid 12 на основе 2,5-бис-(4'-(4-аминофенокси)фенил)оксадиазола-1,3,4, для которого были получены прочные пленки. Этот полимер был плавким и обладал высокой

термической стабильностью. Все синтезированные полиииды на основе диангидрида *bis*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана оказались термостойкими: 5%-ная потеря веса на воздухе, по данным ТГА, достигалась при 430—470° в зависимости от природы диамина. Полиииды, содержа-

Деформационно-прочностные и термические свойства полииидов на основе диангидрида *bis*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана *



Полимер, №	X	ε , %	σ , кГ/см ²	$E \cdot 10^{-4}$, кГ/см ²	T. размягч., °C	5%-ной потери массы	10%-ной потери массы
1	-O-	42	1230	29	250	470	510
2	-O-  -O-	11	1100	28,7	230	460	520
3	-O-H ₂ C-  -CH ₂ -O-				Пленка хрупкая	480	510
4	-O-(CH ₂) ₃ -O-	23	980	21	200	430	460
5	-O-(CH ₂) ₄ -O-	57	990	21,6	185	400	420
6	-O-  -O-	44	1080	33	206	450	500
7	-CH ₂ -	7	950	23,8	230	440	500
8	-S-				Пленка хрупкая	460	490
9	Бензидин					470	500
10	<i>n</i> -Фенилендиамин					500	530
11	<i>m</i> -Фенилендиамин					470	530
12		10	1100	24,8	249	460	500
13					Пленка хрупкая	460	490
14					>	480	510
15					>	480	510

* ε — удлинение при разрыве, σ — прочность на разрыв, E — модуль упругости.

щие фениленоксидные группы в диаминной компоненте (1, 2, 6), были растворимы при нагревании в полярных растворителях (ДМФ, диметилацитамиде, *m*-крезоле), а в *N*-метилпирролидоне — при комнатной температуре; образующиеся растворы были устойчивы при хранении. Из раствора полииида № 1 в ДМФ, имевшего характеристическую вязкость $[\eta]=0,6 \text{ дL/g}$, получена прочная пленка.

Исходные вещества. Диангидрид *bis*-(3,4-дикарбоксифенил)диметилсилана получали по известному способу [3] через стадию образования тетраметильного соединения с последующим окислением его перманганатом калия в тетракарбоновую кислоту. Полученную кислоту кипячением с уксусным ангидрилом переводили в диангидрид; т. пл. диангидрида 179—180° (лит. данные 180—181°).

Для синтеза полимеров были использованы диамины: 4,4'-диаминодифениловый эфир, т. пл. 190—191°; *bis*-(4-аминофениловый эфир) резорцина, т. пл. 115—116°;

*бис-(4-аминофениловый эфир) гидрохинона, т. пл. 171–172°; бис-(4-аминофениловый эфир) ксилилена, т. пл. 145–146°; 1,3-бис-(4-аминофениловый эфир) пропана, т. пл. 127–128°; 1,4-бис-(4-аминофениловый эфир) бутана, т. пл. 144–146°; 4,4'-диамино-дифенилметан, т. пл. 88–89°; 4,4'-диаминодифенилсульфид, т. пл. 106°; *n*-фенилендиамин, т. пл. 140°; *m*-фенилендиамин, т. пл. 63°; бензидин, т. пл. 128°; бис-(4-аминофениловый эфир) пиридина, т. пл. 119–120°; 2,5-бис-(4'-(4-аминофенокси)фенил) оксадиазол-1,3,4, т. пл. 227–228°; 2,2'-бис-(*n*-аминофенокси)фенил)-5,5'-оксадибензимидазол, т. пл. 209–211°; 2,2'-бис-(*n*-(аминофенокси)фенил)-5,5'-оксадибензимидазол, т. пл. 248–250°.*

Синтез полимеров. На первой стадии синтеза полиимидов получали полиамиодикислоты (ПАК) в растворе ДМФ по стандартной методике. Циклизацию пленок толщиной 20–30 мкм проводили ступенчатым нагреванием до 360°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ [6]. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kuckertz, Makromolec. Chem., 98, 101, 1966.
2. G. Greber, J. prakt. Chem., 313, 464, 1971.
3. J. R. Pratt, Sh. F. Thames, J. Organ. Chem., 38, 4271, 1973.
4. J. K. Gillham, Polymer Engng Sci., 13, 447, 1973.
5. R. Sroog, Macromolec. Rev., 11, 161, 1976.
6. А. П. Рудаков, П. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64:539.199

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ЗВЕНЬЕВ МАКРОМОЛЕКУЛ И КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ ОБРЫВА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кирич Ю. Э., Александрова Т. А., Вассерман А. М.

Важной стадией, влияющей на скорость радикальной полимеризации виниловых мономеров, на молекулярную массу и ММР полимера, является обрыв цепи, т. е. рекомбинация двух концевых макрорадикалов.

В теории радикальной полимеризации остается открытым вопрос о физических процессах, лимитирующих стадию обрыва [1–4]. Предполагается, что она контролируется либо поступательной диффузией макрорадикалов с перемещением их центров тяжести [1, 5], либо сегментальной подвижностью [6].

В настоящей работе установлена связь между поступательной подвижностью звеньев макромолекул карбоцепных полимеров и константой скорости обрыва в радикальной полимеризации.

Ранее была исследована динамика гибкоцепных макромолекул поли-4-винилпиридина в растворе методами тушения флуоресценции [7, 8] и спиновых меток [9]. На основании результатов этих исследований сложились следующие представления: в очень разбавленных растворах при концентрациях полимера $c_n < 1/[\eta]$ ($[\eta]$ — характеристическая вязкость, дл/г) изолированные клубки макромолекул встречаются настолько редко, что столкновения их звеньев не приводят к тушению флуоресценции метки, ковалентно связанной с цепью, за время жизни ее возбужденного состояния (~10 нсек) звеньями-тушителями другой цепи; они не приводят также и к уширению линий спектров ЭПР спин-мечены макромолекул.

В изолированной макромолекуле локальная плотность звеньев, т. е. их концентрация в малом элементе объема клубка возле выбранного мономерного звена, практически не зависит от молекулярной массы полимера и равна 0,3–0,4 моль/л, что в 4–6 раз превышает среднюю концентрацию звеньев в объеме всего клубка. Коэффициенты локальной поступательной