

При увеличении количества дигидразида выше 1 мол.% было обнаружено понижение интенсивности полосы поглощения связи $\text{C}=\text{N}$, что, по-видимому, связано со структурированием по двойным связям. Это предположение подтверждается значительным увеличением вязкости реакционной массы.

Полиэфиры были получены в расплаве при 180, 190 и 200°.

Соотношение этиленгликоль : малеиновый ангидрид : фталевый ангидрид составляло 1,1 : 0,65 : 0,35. Часть гликоля заменили на соответствующее количество дигидразида. Синтез проводили до кислотного числа 32–35. Полученные олигоэфиры растворяли в ТГМ-3 при 120°. Кинетику поликонденсации изучали по изменению кислотных чисел.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, А. Д. Валгин, Авт. свид. 299519, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 12.
2. Пат. ФРГ 150273.
3. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, О. И. Сиверцева, Т. А. Смирнова, Высокомолек. соед., Б20, 540, 1978.
4. Дж. Аспар, В. В. Коршак, О. Я. Федотова, Ю. П. Брысин, Т. А. Смирнова, Пласт. массы, 1978, № 11, 17.

УДК 541.64:536.4

ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИЗА ПОЛИИМИДОВ С ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

Аксенов А. И., Бурцева Т. А., Валецкий П. М.,
Виноградова С. В., Коршак В. В.

Специфическое поведение карбонасодержащих полимеров при повышенных температурах в случае, например, фенолкарборанформальдегидного резита [1] проявилось в том, что при его пиролизе (1000°, аргон) из органических продуктов распада выделяется лишь метан [2]. Это можно приписать тому, что более тяжелые продукты пиролиза, благодаря наличию в резитах наряду с обычной сеткой резитов неорганической сетки с В–В- или В–О–В–связями, не выходят из матрицы полимера и участвуют в образовании карбонизованного остатка.

Настоящая работа посвящена исследованию пиролиза линейных полигетероариленкарборанов – полииimidов с дифенил-о- и *m*-карборановыми фрагментами в цепи, полученными исходя из диангидридов 1,2- и 1,7-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборанов [3] (табл. 1). Для сравнения был также исследован пиролиз известного полииимида на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Пиролиз образцов проводили в ячейке, расположенной непосредственно в газовом тракте колонок газожидкостного хроматографа при 1000° в атмосфере аргона (подробнее описано в работе [2]).

На пирограммах (рис. 1) приведено относительное содержание основных газообразных и низкомолекулярных продуктов, выделившихся в заметных количествах в процессе пиролиза. Данные о продуктах, выделившихся в незначительных количествах, представлены в табл. 2.

Для всех исследованных полимеров характерно образование широкого спектра продуктов деструкции в отличие от карбонасодержащих фенолформальдегидных резитов.

Таблица 1

Свойства полиимидов *, подвергнутых пиролизу при 1000°

Строение элементарного ** звена полиимидов	$\eta_{\text{пр}}^{\text{dil}}$ (THF, 25°)	T _{р.} размлч.	Результаты динамического ТГА ***	
			температура начала изменения массы	«коксовый» остаток при 900, %
I -	0,50	290	450/500	90/97
II -	0,70	280	485/500	85/95
III -	-	310	480/500	Сгорает/40
IV -	0,25	380	450/-	40/-
V -	0,30	370	455/-	55/-

* Полиимиды получены высокотемпературной поликонденсацией с использованием N,N'-диацетил-замещенных ароматических диаминов [4] в присутствии газообразного HCl.

** Ar - , Ar' -

*** В числителе — на воздухе, в знаменателе — в инертной атмосфере.

Таблица 2

Состав продуктов пиролиза, выделившихся в незначительных количествах

Продукты пиролиза	Содержание продуктов пиролиза (% от общей суммы) для полиимидов				
	I	II	III	IV	V
Толуол	0,8/0,4	0,2/0,4	0,1/Следы	0,7/0,5	1,0/0,7
Фенол	0,1/0,3	Следы/0,2	Следы/Следы	Следы/0,1	0,2/Следы
Анилин	-/-	Следы/0,2	12,6/3,5	0,8/-	0,3/0,1
Бензонитрил	-/-	-/-	5,2/6,7	-/-	-/-
Дифенилоксид	-/-	-/-	Следы/0,9	-/-	-/-
Дифенил	0,8/0,3	0,8/1,1	0,8/2,0	0,3/Следы	0,1/-
Флуорен	-/-	-/-	-/-	7,2/2,0	3,7/3,1
Монофенилкарбон	0,2/0,1	0,1/-	-/-	-/-	-/-
Дифенилкарборан	0,3/0,2	0,2/0,1	-/-	0,6/0,1	0,1/0,3

П р и м е ч а н и е. Полимеры предварительно термообработаны при 300° в течение 30 мин в аргоне (числитель) и на воздухе (знаменатель).

Как видно из пирограмм (рис. 1), карборансодержащие полииимида выделяют при пиролизе больше водорода по сравнению с их аналогами, не содержащими карборановых групп. Количество окиси углерода превышает количество двуокиси углерода в случае карборансодержащих полииимидов; обратная картина наблюдается в случае обычного полииимида. Относительное к общему содержанию летучих продуктов количество окислов углерода примерно одинаково для тех и других полимеров. Среди карборансодержащих полимеров меньшее выделение двуокиси углерода наблюдается в случае *o*-карборансодержащего полииимида, особенно в случае полимера I (табл. 1). Карборансодержащие полииимиды образуют при пиролизе также заметное количество метана. В низкомолекулярных продуктах деструкции обнаружены бензол, толуол, ксиол, фенол, крезолы, а также ряд других соединений.

В ряду полииимидов с дифенилоксидными фрагментами в цепи (полимеры I, II и III) наименьшее содержание органических соединений в летучих продуктах деструкции (за исключением метана) наблюдается

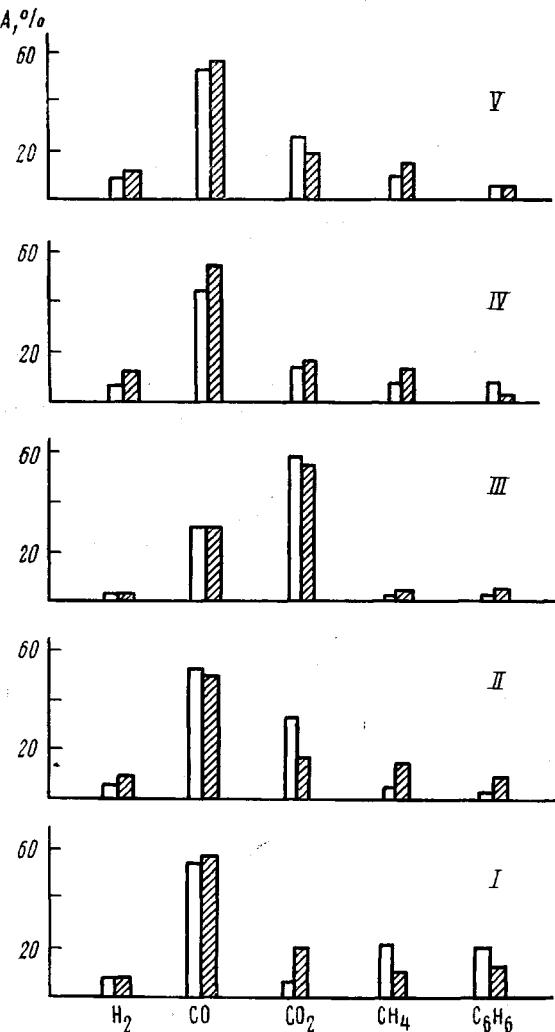


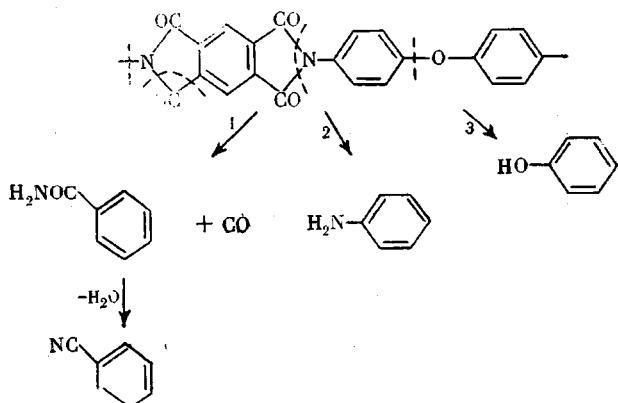
Рис. 1. Относительное содержание летучих продуктов пиролиза полииимидов I–V при 1000° в атмосфере аргона за 15 с.

A — доля продуктов пиролиза по отношению к их сумме. Светлые прямоугольники — после предварительного прогревания в аргоне при 300° в течение 30 мин, заптрихованные — то же на воздухе.

у полииамида с *o*-карборановыми группами (полимер I). Так, например, не обнаружены вообще такие характерные для полииамидов вторичные продукты термолиза, как бензонитрил и анилин [5], которые в заметных количествах выделяются в случае полииамида III. Промежуточное по составу летучих продуктов положение занимают полииамиды с флуореновой группой (IV и V). В составе низкомолекулярных продуктов пиролиза этих полимеров обнаружено некоторое количество бенzonитрила.

В продуктах пиролиза были идентифицированы такие соединения, как дифенилоксид (полимеры II и III), флуорен (полимеры IV и V), а такжеmono- и дифенилкарбораны (I, II, IV, V).

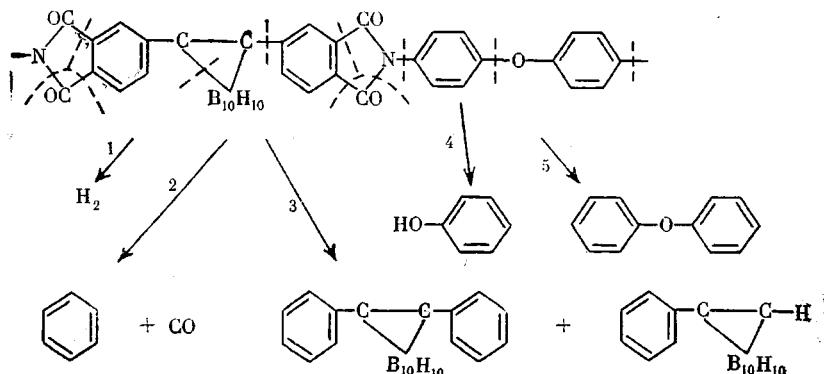
Основными продуктами пиролиза полипиромеллитимидов при 600–800° в вакууме [5] являются анилин и бенzonитрил, образование которых происходит, предположительно, по схеме



Наиболее вероятным предполагается разрыв связи фенил – азот.

По данным Праведникова с сотр. [6], исследовавшими пиролиз в токе инертного газа при 160–700° модельных соединений (*N*-фенилфталимид, *N,N'*-дифенилдиimid пиромеллитовой кислоты), а также полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида, первичными продуктами деструкции являются, в основном, окись углерода и арилизоцианаты, в результате вторичных превращений которых образуются двуокись углерода и ариламины.

В нашем случае на основании полученных результатов можно предположить следующую схему деструкции:



Из предполагаемой схемы распада карборансодержащих полииамидов видно, что наиболее подверженным гомолитическому распаду участком полимерной цепи при пиролизе является дифенилкарборановый фрагмент с примыкающими к нему имидными циклами, первичными продуктами распада которого могут быть водород (из карборанового ядра), окись уг-

лерода (из имидного цикла), бензол, а также моно- и дифенилкарбораны. Образование СН₄ является следствием вторичных превращений за счет повышенного содержания водорода в составе летучих продуктов пиролиза. Отсутствие или очень малое содержание продуктов распада, содержащих азот имидного цикла, может свидетельствовать о связывании этих продуктов в нелетучих остатках, выход которых и в условиях пиролиза достаточно высок. Продукты распада дифенилкарборанового или дифенилоксидного фрагментов, по-видимому, также в основном остаются в карбонизованной матрице.

Наблюдаемое существенное различие в составе продуктов пиролиза полиимидов и фенолформальдегидного резита с дифенилкарборановыми фрагментами в макромолекулах наряду с влиянием уже сформированной сетчатой системы в последнем случае, вероятнее всего, обусловлено различной природой заместителей у фенильных групп, связанных с карбоновым ядром. В случае резита это — электронодонорные метиленовые группы, понижающие электронодефицитность карборановых и фенильных ядер. Наличие двух карбонильных групп у каждого фенильного цикла в случае полиимida еще больше повышает их собственную электронодефицитность и всего фрагмента в целом, и так уже заметную из-за вклада карборанового ядра [7]. В целом этот фрагмент становится, очевидно, менее устойчивым к гомолитическому распаду.

Следует подчеркнуть, что достаточно обширный спектр летучих продуктов пиролиза карбонатсодержащих полиимидов (по сравнению с фенолкарборанформальдегидным резитом) образуется в результате распада какой-то определенной и весьма незначительной доли пиролизуемого полимера, так как выход кокса в условиях пиролиза достаточно высок.

Если сравнивать данные пиролиза с результатами поведения карбонатсодержащих полиимидов в условиях динамического ТГА в инертной атмосфере (рис. 2), то видно, что при нагревании до 900° в инертной ат-

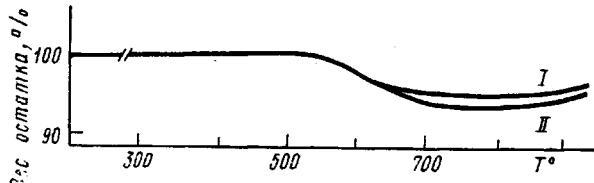


Рис. 2. Кривые динамического ТГА в инертной атмосфере для полиимидов I и II. Скорость подъема температуры 5 град/мин

мосфере они теряют в массе ~5—7%, т. е. в 8—10 раз меньше обычных полиимидов.

Отсюда при определенном совпадении состава всех летучих продуктов их суммарный выход для карбонатсодержащих полиимидов заметно ниже, т. е. в целом меньше выход окиси и двуокиси углерода и т. п., и выше участие продуктов распада в коксообразовании.

В отличие от трехмерных карбонатсодержащих полимеров типа фенолформальдегидных резитов, предварительная термообработка на воздухе линейных полимеров типа карбонатсодержащих полиимидов не приводит к заметному изменению в составе летучих продуктов пиролиза. Очевидно, это различие также обусловлено наличием или отсутствием в полимерах предварительно сформированной сетки, а также условиями формирования сетчатых макромолекул из линейных карбонатсодержащих полиимидов. Этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1974, № 2, 19.
2. А. И. Аксенов, Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН ССР, 227, 603, 1976.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. А. Бурцева, П. М. Валецкий, В. И. Станко, М. С. Клебанов, Высокомолек. соед., A17, 959, 1975.
4. Т. А. Бурцева, И. Пономарев, Г. С. Гурбич, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ВИНИТИ Деп. № 2966-77, 1977, РЖХим. 1977, 23C333.
5. H. J. Düssel, A. Rosen, D. O. Hütterm, Macromol. Chem., 177, 2343, 1976.
6. А. О. Оксентьевич, М. М. Бадаева, Г. И. Туленинова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 553, 1977.
7. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, В. А. Попов, А. И. Пузеев, Пласт. массы, 1975, № 4, 75.

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

Валуев В. И., Гузьмин М. Б., Насонова Т. П.,
Шляхтер Р. А.

Известно, что низкомолекулярные *цис*-1,4-полибутадиены, синтезированные с применением каталитической системы на основе галогенидов титана и триалкилалюминия, характеризуются бимодальным ММР, причем средние молекулярные массы максимумов распределения различаются более чем на порядок [1, 2]: среднечисленная молекулярная масса \bar{M}_n низкомолекулярного компонента составляет $<10^3$, а высокомолекулярного — $>10^4$.

В настоящей работе сделана попытка выяснить причины, вызывающие образование бимодального ММР этих полимеров, и исследовать структуру низкомолекулярного и высокомолекулярного компонентов полимера.

Определение параметров ММР полибутадиенов проводили методом гель-хроматографии на приборе «Уотерс-200» [1]. Структуру полимеров исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на приборе «Брукнер-270».

Содержание циклизованных звеньев в полибутадиене оценивали по относительной интенсивности сигналов протонов при двойных связях линейной цепи ($\delta \sim 5,4$ м.д.) и протонов метиленовых групп в циклических структурах ($\delta \sim 1,57$ — $1,63$ м.д.). Непредельность определяли методом озонолиза с использованием анализатора двойных связей (АДС-3).

Исследование изменения ММР по ходу процесса полимеризации показало, что образцы, полученные при разных глубинах превращения, существенно отличаются по характеру ММР; это отчетливо видно по дифференциальным кривым распределения (рис. 1). По мере увеличения конверсии мономера происходит образование низкомолекулярной фракции, доля которой в полимере определяется глубиной превращения мономера. Расчет параметров ММР показал, что в области конверсий от ~ 7 до $\sim 75\%$ величина \bar{M}_w изменяется от 13 500 до 25 000, отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n возрастает от 2,1 до 6,5, а доля низкомолекулярной фракции увеличивается от ~ 1 до ~ 13 вес. %. Основной высокомолекулярный компонент полимера, составляющий ~ 90 вес. %, независимо от конверсии имеет величину $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2\pm 0,1$, т. е. имеет наиболее вероятное распределение по молекулярным массам, характерное для процессов растворной ионно-координационной полимеризации, протекающих по механизму ступенчатого роста с передачей цепи на мономер [3, 4].