

Таблица 1

Влияние состава электролита на перенос вещества в растворе

Хлорид металла в составе электролита сополимер I + соль	Вес сухого остатка $\Delta m \cdot 10^2$ (г) в пространстве		
	анодном	среднем	катодном
-	2,12	1,70	1,28
FeCl ₃	2,04	2,16	2,30
AlCl ₃	1,50	1,63	1,76
CrCl ₃	1,66	1,66	1,66
CuCl ₂	1,56	1,56	1,56
NiCl ₂	1,80	1,79	1,78
LiCl	1,83	1,62	1,43

Таблица 2

Влияние состава электролита на перенос вещества в растворе

Состав электролита	Вес сухого остатка $\Delta m \cdot 10^2$ (г)				
	в пространстве			на электроде	
	анодном	среднем	катодном	анод	катод
ПМАК	2,09	1,98	1,87	-	-
ПМАК + FeCl ₃	1,09	1,09	1,09	-	-
ПМАК + AlCl ₃	1,58	1,58	1,58	-	-
ПАК	2,60	2,35	2,10	-	-
ПАК + FeCl ₃	0,89	1,08	1,27	-	-
ПАК + AlCl ₃	1,47	1,80	2,13	-	-
ПФАК	2,52	2,37	2,26	1,36	-
ПФАК + FeCl ₃	2,12	2,63	2,37	-	1,12
ПФАК + AlCl ₃	2,08	2,63	3,50	-	0,19

ный характер, тогда как добавление хлорида Li(I), не образующего комплекса с полимерным лигандом, в результате подавления ионизации спрямляет кривую (рис. 4, кривая 4).

Таким образом, установлен факт образования положительно заряженного комплекса при взаимодействии ионов железа(III) и алюминия(III) с карбоксилсодержащими полимерами и показано, что образование таких комплексов определяется как природой металла, так и окружением карбоксильной группы в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барабанов В. П., Вяселева Г. Я., Ярошевская Х. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 10, № 10, с. 760.
2. Ярошевская Х. М., Вяселева Г. Я., Барабанов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 12, № 9, с. 655.
3. Kurenkov V. F., Achmedjanova R. A., Myagchenkov V. A. Elektrochimica Acta, 1979, v. 24, p. 949.
4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 314.
5. Кочергин С. М., Барабанов В. П. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1210.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5.X.1981

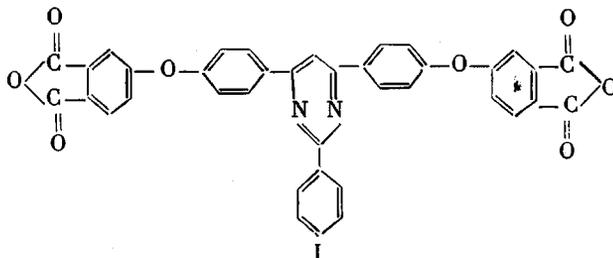
УДК 541.64:542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ (ПОЛИАРИМИДЫ), СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРИМИДИНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ

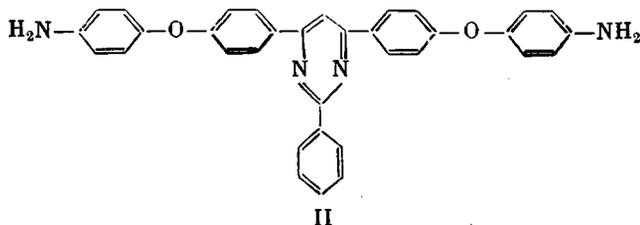
Мамаев В. П., Боровик В. П., Котон М. М., Киселева Т. М.,
Некрасова Е. М., Дергачева Е. Н., Николаева С. Н.,
Федорова Г. Н.

Ранее нами были синтезированы термостойкие полиаримиды на основе 2-фенил-4,6-ди-(*n*-аминофенил)пиримидина [1]. Продолжая эти исследования, мы получили различные полиаримиды, содержащие пиримидиновые звенья как в диангидридном, так и в диаминном фрагментах полимерной цепи.

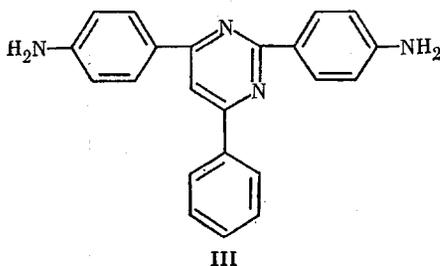
Для этой цели были синтезированы диангидрид 4,6-(3',4'-дикарбокси-феноксифенил)-2-фенилпиримидин



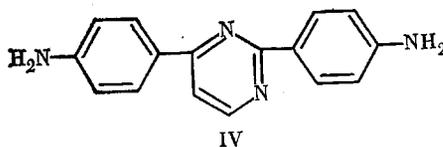
2-фенил-4,6-ди-(4'-аминофеноксифенил)пиримидин



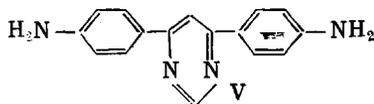
6-фенил-2,4-ди-(4'-аминофенил)пиримидин



2,4-ди-(4'-аминофенил)пиримидин



4,6-ди-(4'-аминофенил)пиримидин



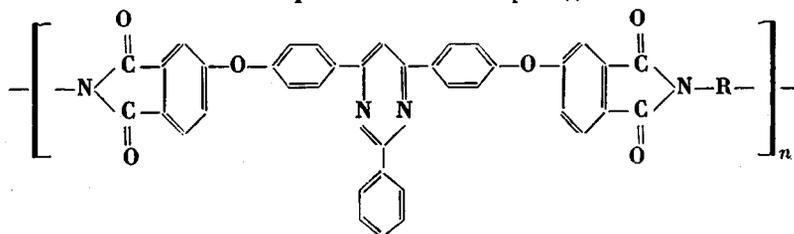
На основе диангирида I и других диангидридов тетракарбоновых кислот, а также диаминов II—V и других ароматических диаминов были получены соответствующие полиаримиды и изучены некоторые их свойства. Синтез проводили двухстадийным методом. Имидизацию осуществляли термическим путем на пленках соответствующих полиамидокислот. Изученные свойства пленок синтезированных полиаримидов, содержащих пиримидиновые звенья в диангидридном и диаминном фрагментах полимерной цепи, представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из данных табл. 1, пленки на основе полимеров 4—7 получились хрупкие, и их прочностные свойства не удалось измерить. У всех

остальных пленок полиаримидов, представленных в табл. 1 и 2, отмечены достаточно высокие значения прочности, многие из них размягчаются. Термическая стабильность пленок полиаримидов, содержащих пиримидиновые звенья, оказалась высокой; 5%-ную потерю в весе наблюдали в интервале температур 470–540°.

Таблица 1

Некоторые свойства полиаримидов

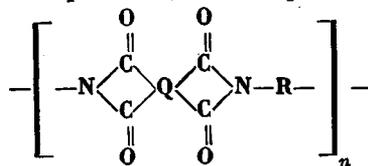


Полимер, №	R	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Температура размягч.
1		126	51	2500	276
2		90	8	1940	217
3		122	71	2700	274
4		Хрупкая пленка			
5		Хрупкая пленка			
6		Хрупкая пленка			
7		Хрупкая пленка			
8		113	44	2470	259
9		112	9	—	280

Исходные вещества. Диангидриды. Диангидрид 4,6-ди-(3',4'-дикарбокси-феноксифенил)-2-фенилпиримидина получен из 2-фенил-4,6-ди-(4'-оксифенил)пиримидина по методике работы [2]. Выход 84%; т. пл. 235–237°. Найдено, %: С 71,51; Н 3,02; N 3,18; O 4,36; 4,56; O 20,7; 21,1. C₂₈H₂₁N₂O₈. Вычислено, %: С 72,15; Н 3,16; N 4,43; O 20,25.

Пиромеллитовый диангидрид (т. пл. 285–286°), диангидрид 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (т. пл. 224–226°), диангидрид бис-3,4-дикарбоксифенилового эфира резорцина (т. пл. 163–164°) очищали возгонкой в вакууме или прогревали при 130–200° 1,33 РПа.

Некоторые свойства полиаримидов



Q	R	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Температура размягч.
		140	8	2900	—
		93	8	2300	—
		100	6	2500	—
		131	4	2800	нр*
		114	30	2400	326
		84	15	2300	231
		226	36	3100	345
		147	37	3240	295
		151	122	2240	247
		151	29	3100	нр*
		170	23	3500	297
		130	75	2590	236

* нр — неразмягчимы.

Ди а м и ны. 2-фенил-4,6-ди-(4'-аминофеноксифенил)пиримидин (т. пл. 181–183°); 6-фенил-2,4-ди-(4'-аминофенил)пиримидин (т. пл. 267°), 4,6-ди-(4'-аминофенил)пиримидин (т. пл. 290°), 2,4-ди-(4'-аминофенил)пиримидин (т. пл. 207–209°), 4,4'-диаминодифениловый эфир (т. пл. 115–116°), бис-(4-аминофениловый эфир)гидрохинона (т. пл. 171–172°), бис-(4-аминофениловый эфир)резорцина (т. пл. 115–116°), 2,50 ди-[4'-(4-аминофеноксифенил)оксидиазол-1,3,4] (т. пл. 106°), м-фенилендиамин

(т. пл. 63°), 4,4'-диаминодифенилметан (т. пл. 88–89°); 4,4'-диаминодифенилсульфон (т. пл. 177–178°) очищали перекристаллизацией.

Диангидрид I и диамин II были синтезированы в ИВС АН СССР, остальные примидинсодержащие соединения были получены в ИОХ СО АН СССР.

Синтез полимеров. На первой стадии синтеза получали полиамидокислоты в растворе в ДМФ или в ДМАА по стандартной методике. Циклизацию пленок толщиной 20–30 мкм проводили стандартным нагреванием до 350–400°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 792.
2. Heath D. R., Wirth J. J. Pat. 3956320 (USA). — Опубл. в РЖХим, 1976, 24Н163П.
3. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Саганов Ю. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 43.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13.X.1981

МАССОПЕРЕНОС В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Толмачев И. А.

Известно, что при введении в водные дисперсии карбоксилсодержащих полимеров нейтрализующих щелочных агентов происходит набухание или растворение полимерных частиц [1], обусловленное процессами массопереноса компонентов сосуществующих фаз через межфазную границу.

Особенности этих процессов были изучены на ряде тройных сополимеров бутилакрилата (БА), метил- или бутилметакрилата (ММА, БМА) и метакриаловой кислоты (МАК) с $M=2,5 \cdot 10^5$ (таблица).

Исходные сополимеры

Сомономеры	Содержание сомономеров, вес. %	ρ , кг/м ³	T_c , °	R, нм
БА ММА МАК	50 45 5	1120	12	125
БА ММА МАК	58 35 7	1108	25	125
БА БМА МАК	30 58 12	1288	70	84
БА ММА МАК	45 35 20	1125	90	84
БА ММА МАК	40 30 30	1132	90	115

Степень набухания полимерных частиц в водных дисперсиях α оценивали вискозиметрически на реовискозиметре Хепшлера с использованием для расчета α уравнения Де-Бройна [2].