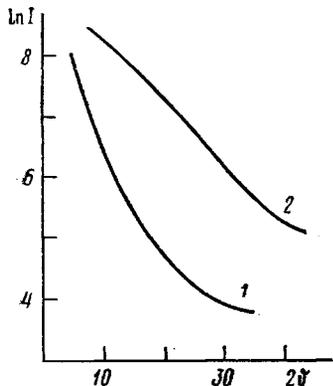


в некоторых областях геля, что может быть обусловлено либо структурной неоднородностью самого геля, либо особенностями комплексообразования ионов металла с макромолекулярными лигандами. Для проверки первого предположения был исследован образец 3, содержащий ионы бария, которые не взаимодействуют с полимером. Рассеяние от этого образца практически отсутствует, откуда следует, что заметных флуктуаций электронной плотности по объему нет, т. е. гель структурно однороден.



Зависимости логарифма интенсивности рассеянного излучения от величины 2θ для образцов 1 и 2

Обработка кривых рассеяния от образцов 1 и 2 по методу Хоземана — Иорчелля [2] дает средний радиус неоднородностей в сферическом приближении 185 Å для образца 1 и 83 Å для образца 2 при степени дисперсности 10 и 30% соответственно.

Обнаруженное неравномерное распределение ионов меди по объему геля ПВТ, по-видимому, аналогично распределению металла между клубками полилиганда в растворе, так как константа связывания ионов металла с участком геля (в случае раствора — с клубком) тем выше, чем больше связанного в комплекс металла уже содержится в этом участке (клубке) [1]. Следует отметить, что по порядку величины обнаруженные неоднородности соответствуют размерам макромолекулы в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
2. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam, 1962, p. 614.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16.II.1982

УДК 541.64 : 542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ (ПОЛИАРИМИДЫ), СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ЗВЕНЬЯ 2,2-ДИФЕНОКСИПРОПАНА

*Котон М. М., Глухов Н. А., Сазанов Ю. Н.,
Щербакова Л. М., Дергачева Е. Н.*

Ранее [1] были исследованы ароматические полиимиды на основе производных бис-(4-аминофенил)метана. Недавно появилось сообщение [2], в котором приведены данные о полиаримидах, содержащих в основной цепи ароматические кольца, изопропилиденовую группу и простой эфирный кислород.

В настоящей работе описаны полиаримиды на основе диангида бис-(3,4-дикарбоксифенокси-4-фенил)-2,2-пропана (I) [3] и ароматических диаминов, а также полиаримиды из различных диангидридов тетракарбоновых кислот и бис-(4-аминофенокси-4-фенил)-2,2-пропана (II) [4].

Таблица 1

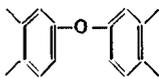
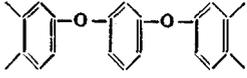
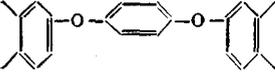
Свойства полиимидов на основе диангида I

Диамин	Способ получения *	[η] ПИ, дл/г	T _p °	σ, МПа	ε, %	E, МПа	Температура потери в весе, °С			
							T ₀	T ₁	T ₁₀	T ₁₀₀
4,4'-Диаминодифенил- оксид	Двухстадийный	0,56	205	114,0	61	2460,0	420	500	510	700
	ВТП	0,7	164	86,0	48	2360,0	430	530	550	720
	ХИ	0,8	160	110,0	45	2180,0	440	520	570	700
4,4'-Диаминодифенило- вый эфир резорцина	Двухстадийный	0,62	201	105,0	68	2516,0	400	440	520	690
	ВТП	0,81	162	81,4	21	2660,0	440	510	520	710
	ХИ	0,8	170	83,0	25	2500,0	450	520	530	700
4,4'-Диаминодифенило- вый эфир гидрохинона	Двухстадийный	0,54	134	85,7	15	1000,0	370	475	510	660
	ВТП	0,68	124	81,5	25	1500,0	430	510	600	710
	ХИ	0,74	112	89,0	14	2160,0	410	500	570	690
II	Двухстадийный	0,65	191	52,0	29	2480,0	440	500	510	700
	ВТП	0,65	174	86,0	38	1850,0	450	530	550	720
	ХИ	0,78	168	97,4	31	2580,0	450	520	560	710

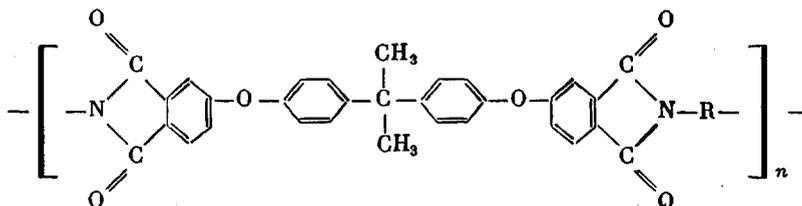
* ВТП — высокотемпературная поликонденсация, ХИ — химическая имидизация.

Таблица 2

Свойства полиимидов на основе диамин II

Остаток диангида	Способ получения	[η], дл/г	T _p °	σ, МПа	ε, %	E, МПа	Температура потери в весе, °С			
							T ₀	T ₁	T ₁₀	T ₁₀₀
	Двухстадийный	—	210	111,0	40	2400,0	380	460	490	680
	ВТП	1,0	190	160,0	28	2600,0	400	480	520	710
	ХИ	1,2	185	97,4	16	2580,0	420	480	510	700
	Двухстадийный	—	213	86,2	12	2440,0	360	440	490	650
	ВТП	1,1	195	109,8	48	2300,0	410	480	530	660
	ХИ	1,0	140	95,7	40	2900,0	400	460	500	640
	Двухстадийный	—	207	90,0	28	1796,0	400	490	510	680
	ВТП	1,0	180	98,6	74	2660,0	420	510	520	720
	ХИ	1,0	118	115,5	85	2660,0	410	480	510	630
I	Двухстадийный	0,65	191	52,0	29	2480,0	440	500	510	700
	ВТП	0,65	174	86,0	38	1850,0	450	530	550	720
	ХИ	0,78	168	97,4	31	2580,0	450	520	560	710

Полиаримиды на основе диангида I [3] общей формулы



обладают растворимостью в полярных растворителях (в ДМФ, N-метил-пирролидоне и др.), притом их растворимость возрастает, если они были

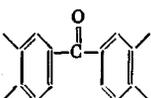
получены методом высокотемпературной поликонденсации или низкотемпературной химической имидизации в растворе. Так, в случае 4,4'-диаминодифенилового эфира полученные полиаримиды имели значения характеристической вязкости 0,56; 0,7 и 0,8 дл/г в зависимости от способа получения.

Такие же закономерности наблюдали при получении полиаримидов исходя из других ароматических диаминов (табл. 1).

Синтез ароматических полиимидов проводили тремя способами: методом двухстадийной поликонденсации, методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе и методом химической имидизации в растворе. Двухстадийную поликонденсацию и имидизацию пленок полиамидокислот проводили известным методом при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 250° [5].

Таблица 3

Данные ТГА полиимидов на основе диамина II

Остаток диангидрида	Полиимид	T ₀ °	T ₁ °	T ₁₀ °	T ₂₀ °	T ₄₀ °	T ₆₀ °	T ₇₀ °	T ₉₀ °
	ПИ-1	400	450	510	545	580	600	640	680
	ПИ-2	440	520	550	580	630	660	680	700
	ПИ-3	410	500	520	560	600	620	660	690
	ПИ-7 [2]	—	—	100	280	400	410	425	450
	ПИ-5	380	430	450	500	550	570	600	640
	ПИ-6	430	510	530	560	580	600	640	690
	ПИ-8	400	450	490	520	560	580	600	630
	ПИ-4 [2]	—	—	460	500	540	565	585	615

Для одностадийного синтеза полиимидов методом высокотемпературной поликонденсации пользовались данными, опубликованными Коршаком с сотр. [6], с тем отличием, что в качестве растворителя применяли *m*-крезол и проводили синтез при 200°. Полноту имидизации контролировали по ИК-спектрам. По окончании реакции смесь выливали в ацетон, выпавший полимер промывали ацетоном, эфиром и сушили в вакууме при 80°. Выход полимера количественный.

Получение полиимидов методом одностадийной низкотемпературной химической имидизации проводили по методике работы [7]. Полимеры сушили в вакууме при 80°.

Термические и деформационно-прочностные характеристики пленок снимали на приборе УМИВ-2, а термический анализ полиимидов — на дериватографе со скоростью нагревания на воздухе 4,5 град/мин.

Благодаря наличию в основной полимерной цепи трех или четырех атомов кислорода, полиаримиды — плавкие соединения и их температуры размягчения находятся в пределах 112–205° (табл. 1). Пленки этих полимеров являются термостойкими и обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами. Показано, что термостойкость и механические свойства пленок этих полиаримидов зависят в значительной степени от способа их получения (табл. 1). По термостойкости наиболее высокие значения наблюдали у пленок полиаримидов, полученных методом химической имидизации, а самые высокие деформационно-прочностные свойства — у пленок, полученных двухстадийным методом.

Исследования по получению и изучению свойств ароматических полиимидов (полиаримидов) на основе диамина II нами были проведены независимо от авторов статьи [2] на большем числе диангидридов тетракарбоновых кислот. Так же, как это было указано для полиаримидов на основе I (табл. 1), растворимость, способность размягчаться, термические и механические свойства пленок синтезированных нами полиаримидов на основе II (табл. 2) зависят от способа их получения. Это размягчаемые (118–213°), растворимые в полярных растворителях полимеры. Следует отметить, что полиаримиды, полученные обычным двухстадийным методом, были нерастворимы, за исключением полиаримидов на основе I и II, который был хорошо растворим в полярных растворителях (N-метилпирролидон и др.) с характеристической вязкостью 0,65 дл/г (табл. 2). Все

полиаримиды на основе II обладали высокими термическими и деформационно-прочностными свойствами (табл. 2).

Нами были синтезированы полиимиды на основе диамина II с диангидридами бензофенонтетракарбоновой и пиромеллитовой кислотами тремя способами: химической имидизацией по методике, описанной в литературе [2] (ПИ-1, ПИ-5); методом химической имидизации (ПИ-2, ПИ-6) и высокотемпературной поликонденсации (ПИ-3, ПИ-8) (табл. 3). Все эти полимеры были нерастворимы. Результаты ТГА полученных нами полиимидов на основе диамина II с диангидридом бензофенонтетракарбоновой кислоты не соответствовали данным аналогичного полиимида ПИ-7, полученного в работе [2]. Низкие значения ТГА для ПИ-7, найденные авторами статьи [2], по-видимому, свидетельствуют о недостаточной очистке полимера или о его неполном превращении в полиимид. Вместе с тем полиимид, полученный в той же работе [2] на основе пиромеллитового диангидрида (ПИ-4), имел температурные характеристики, близкие к тем, которые были получены нами для полиимидов той же структуры (ПИ-5, ПИ-6 и ПИ-8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глухов Н. А., Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 330.
2. Sachindrapal P., Nanjan M. J. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, В. 1, № 11, S. 667.
3. Meath D. R., Wirth J. G. Пат. 3869499 (США).— Оpubл. в РЖХим, 1975, 23Н202П.
4. Попов Л. К., Ушакова М. Б., Плешкова А. П., Кушкин В. В., Толмачева Г. М. Синтез и физикохимия полимеров, 1973, т. 12, с. 40.
5. Адрова Н. А., Котон М. М., Москвина Е. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 5, с. 1069.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Павлова С. А., Бойко Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 10, с. 2267.
7. Bateman J., Cordon D. A. Пат. 3856752 (США).— Оpubл. в экспресс-информации «Термостойкие пластики», 1975, № 43, с. 11.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.II.1982

УДК 541.64 : 547.39 : 546.32

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Громов В. Ф., Завьялова Е. Н., Абкин А. Д.

Известно, что радикальная полимеризация полярных мономеров, в частности акриламида, характеризуется существенной зависимостью кинетических параметров процесса от природы растворителя [1]. Недавно мы показали, что на полимеризацию акриламида влияют и кислоты Льюиса, в частности соли лития и кальция [2]. Добавление бромистого лития к акриламиду приводит к значительному увеличению скорости его полимеризации в растворе в ДМСО, которая с повышением концентрации соли достигает максимума, а затем несколько понижается. Еще большее влияние на эту реакцию оказывают хлористый литий и хлористый кальций. Было установлено, что увеличение скорости полимеризации обусловлено образованием комплекса между реагирующими частицами (мономером и радикалом) и солью. С целью более детального исследования этого эффекта в данной работе изучена полимеризация акриламида и некоторых его производных (метакриламида и *N*-*tert*-бутилакриламида) в органических растворителях в присутствии хлористого кальция.

Мономеры перед использованием возгоняли в вакууме, а растворители освобождали от влаги и перегоняли при пониженном давлении. Полимеризацию проводили