7. *Byrd N. R., Kleist F. K., Stamires D. N.* J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, p. 957.
8. *Simionescu Cr., Dumitrescu S., Daranga M., Grovu M., Vasiliu S., Diaconu I., Lenaca M.* Rev. Roumaine Chim., 1975, v. 20, № 8, p. 1157.
9. *Simionescu C., Grovu M.* Angew. Makromolek. Chemie, 1983, № 111, p. 149.
10. *Silvestri G., Gambino S., Filardo G.* Advances Polymer Sci., 1981, v. 38, p. 27.
11. *Drewsen V. B.* Ann. 1882, B. 212, p. 150.
12. *Muller C. L.* Ann., 1882, № 212, p. 124.
13. *Olaj O. F., Breitenbach J. W., Buchberger B.* Angew. Makromolek. Chemie, 1968, B. 3, S. 160.
14. *Simionescu C. I., Percec V., Dumitrescu S.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, № 15, p. 2497.
15. *Kern R. J.* J. Polymer Sci. A-1, 1969, № 7, p. 621.

Политехнический институт, Яссы, Румыния

Поступила в редакцию 20.V.1985

УДК 541.64:547(415+553)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА С НЕКОТОРЫМИ ДИАМИНАМИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Индолева Е. Л., Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Ениколопян Н. С.

В ряде работ было показано [1—3], что при пластическом течении под высоким давлением, инициируемым сдвиговыми деформациями, реакции взаимодействия в бикомпонентных смесях протекают до глубин превращения 80—90%. В этих условиях изучались реакции сополимеризации [1], поликонденсации [3]. В работе [4] было показано, что при пластическом течении под давлением протекает взаимодействие диглицидилового эфира гидрохинона (**ДГЭГ**) с ароматическими диаминами. Основное внимание в этой работе было уделено установлению факта протекания реакций и определению глубины конверсии для доказательства осуществления в этих условиях интенсивных процессов массопереноса на молекулярном уровне. Прямые спектральные измерения, выполненные под давлением на органических кислотах, свидетельствуют об увеличении подвижности протона, участвующего в образовании водородной связи [5]. В работе [6] были проведены реакции органических кислот и амидов, которые протекали с миграцией протона карбоксильных и амидных групп. В этой связи представляет интерес исследование поведения различных по своей активности диаминов в реакции взаимодействия с ДГЭГ.

В настоящей работе исследовали влияние высокого давления (2—4 ГПа) на взаимодействие ДГЭГ со следующими диаминами: *м*-фенилендиамином, *п*-фенилендиамином, 1,4-диаминопиридином, гексаметилендиамином при пластическом течении. Работу проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена при комнатной температуре. Глубину превращения определяли по количеству образовавшейся гель-фракции гравиметрически, непрореагировавшие исходные продукты отмывали спиртом до постоянного веса.

После обработки под давлением исходный белый образец превращался в темно-коричневый продукт, нерастворимый в органических растворителях. Кроме того, о химическом превращении в системе свидетельствовало уменьшение интенсивности полосы в ИК-спектре при 915 $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям С—О в эпоксидной группе, а также общее уширение полос в ИК-спектре, характерное для образования полимера. Перечисленные данные свидетельствуют об образовании сшитого полимерного продукта.

На рис. 1, *а* приведены зависимости выхода гель-фракции от угла поворота наковален для смесей ДГЭГ с различными диаминами. Как и для реакции в блоке при атмосферном давлении, в наших условиях появлению геля предшествует индукционный период. Обычно существование индук-

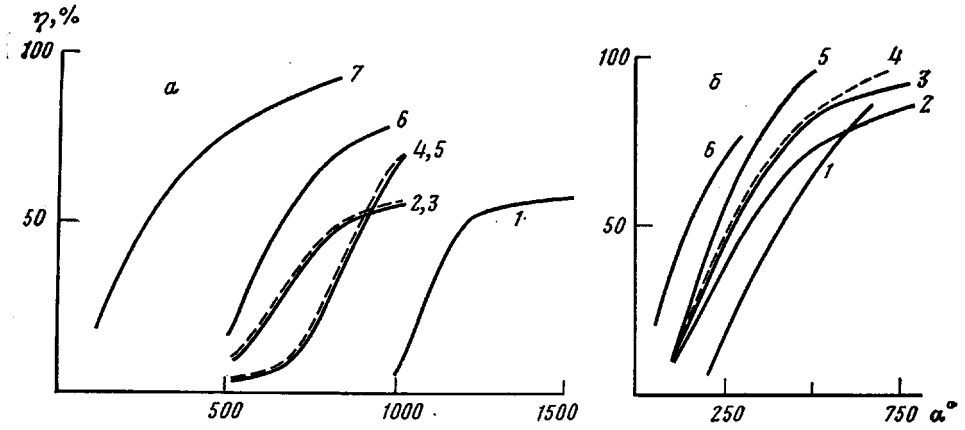


Рис. 1. Зависимости выхода гель-фракции η от угла поворота наковален α° в смесях ДГЭГ с различными диаминами при 2 (*а*) и 5 ГПа (*б*). *1* – ДГЭГ, *2* – *о*-фенилендиамин, *3* – *м*-фенилендиамин, *4* – *п*-фенилендиамин, *5* – 1,5-диаминопиридин, *6* – 4,4-аминодифенилметан, *7* – гексаметилендиамин. Содержание аминов 1 : 1

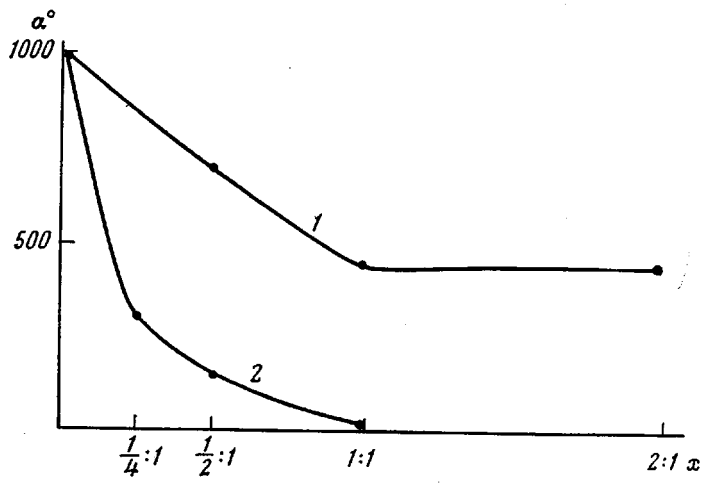


Рис. 2. Влияние относительного содержания диамина x на величину индукционного периода образования гель-фракции α° при взаимодействии ДГЭГ с *м*-фенилендиамином (*1*) и гексаметилендиамином (*2*)

ционного периода связывают с накоплением в системе линейных и разветвленных олигомеров. При достижении определенной степени превращения эпоксидных групп начинается образование сшитого продукта, который и составляет гель-фракцию.

По влиянию на период индукции реакции при 2 ГПа диамины располагаются в ряд, который полностью соответствует их активности в реакции при обычных условиях. Это свидетельствует о том, что, по-видимому, при таком давлении механизм процесса остается сходным с механизмом отверждения эпоксидов диаминами при атмосферном давлении. Однако оказалось, что при увеличении давления до 4 ГПа (рис. 1, *б*) различие между активностью диаминов практически исчезает. Это может свидетельствовать либо о том, что при 4 ГПа диамины не участвуют в реакции с ДГЭГ (по крайней мере, на начальном этапе), либо о выравнивании активности диаминов под действием сверхвысокого давления.

Для установления роли диамина в начальной стадии отверждения ДГЭГ были получены зависимости индукционного периода реакции от концентрации диамина (рис. 2). Если при 2 ГПа наблюдается прямая связь

величины индукционного периода с концентрацией как ароматического, так и алифатического диамина, то при 4 ГПа индукционный период практически не зависит от количества отвердителя.

Можно предположить, что если при 2 ГПа начальная стадия реакции — взаимодействие ДГЭГ с амином, то при 4 ГПа для инициирования реакции участие диамина не требуется. Возможно, что при 4 ГПа поляризация связи С—О приводит к активации эпоксидного цикла, который быстро взаимодействует не только с амином, но и с образовавшейся при присоединении амина гидроксильной группой. При этом в условиях высокого давления катализ амином реакции эпоксид — гидроксил не играет существенной роли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
2. *Капустян В. М., Жаров А. А., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 627.
3. *Жорин В. А., Чеснокова А. Е., Берестнева Г. Л., Коршак В. В., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 140.
4. *Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Соловьева А. Б., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 866.
5. *Hamann S. D., Linton M.* Austral J. Chem., 1967, v. 28, № 12, p. 2567.
6. *Соловьева А. Б., Жорин В. А., Криницкая Л. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 1161.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.V.1985

УДК 541.64:549.3:535

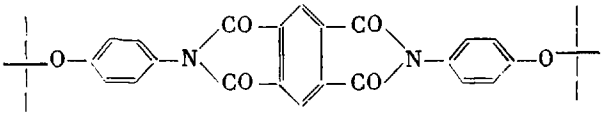
МЕХАНИЧЕСКАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Михайлова Н. В.

Полиимидная пленка ПМ известна уникальными физико-механическими свойствами и термостойкостью [1, с. 282]. В работе [2] показано, что многие практически важные характеристики этой пленки существенно улучшаются после ориентационной термовытяжки. Детальное исследование анизотропии физических свойств и структуры ориентированных пленок из ПИ и других полигетероариленов представляется важной и интересной задачей.

В настоящей работе исследовали анизотропию упругих и оптических свойств ориентированных пленок ПМ с разной степенью вытяжки и молекулярной ориентации. Эти данные необходимы для анализа структуры указанных пленок, механизма возникновения анизотропии свойств и природы внутренних взаимодействий.

Основой пленки ПМ (как и пленки «Kapton», США) является полипиромеллитимид ПМ строения



Вытянутые макромолекулы ПМ имеют форму плоского зигзага. Жесткие участки зигзага необычно длинны (18 Å против 2 Å для карбоцепных полимеров) и состоят из циклических группировок, содержащих сопряженные связи и способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям [1, с. 171]. Эти особенности молекулярного строения прямо связаны с рядом аномалий свойств ПМ и должны проявиться в анизотропии его физических характеристик в ориентированном состоянии.

Объектами исследования были серии образцов, полученных вытяжкой полос промышленной пленки ПМ шириной 10 см при 370–390°. Толщина исходной пленки 40 мкм. Степени вытяжки образцов серии I – 1; 1,17; 2,3 и 5; серии II – 1; 1,3; 1,5;