

Полученные ПХ аморфны и, по данным термогравиметрического анализа, при нагревании на воздухе со скоростью 9 град/мин температура начала разложения ПХ находится в области 520–580° в зависимости от химической структуры полимера.

ПХ, содержащие «шарнирные» группы (–O, –S–), растворимы при комнатной температуре в хлороформе, серной кислоте, *m*-крезоле. Введение «жестких» фрагментов в состав полимеров приводит к повышению вязкости и понижению растворимости. Однако все ПХ хорошо растворимы в муравьиной кислоте и образуют в ней стабильные прозрачные растворы, из которых поливом на стеклянную пластину и испарением растворителя получали прозрачные, эластичные пленки с прочностью 140–160 МПа.

Все ПХ образуют вязкие растворы с концентрацией 10–30 вес.% в смеси хлороформ: муравьиная кислота; эти растворы были использованы для получения нитей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stille J. K. Macromolecules, 1981, v. 14, № 2, p. 870.
2. Norris S. O., Stille J. K. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 496.
3. Sybert P. D., Beever W. H., Stille J. K. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 493.
4. Moore H. W., Shyder H. R. J. Organ. Chem., 1963, v. 28, № 2, p. 535.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
15.IV.1986

УДК 541.64:542.954

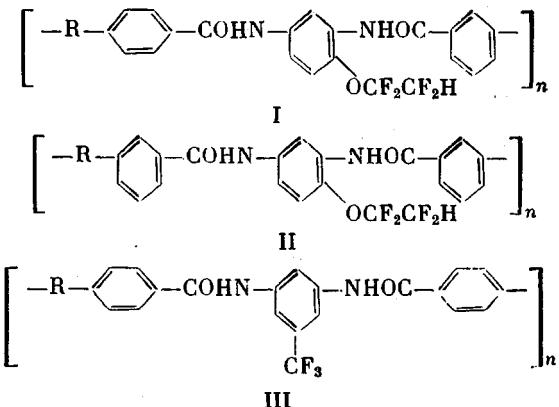
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДОИМИДЫ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ И ПОЛИФТОРАЛКОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

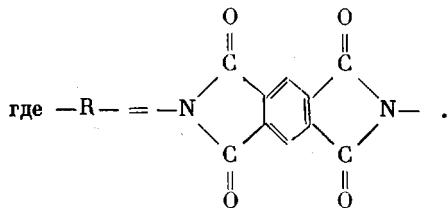
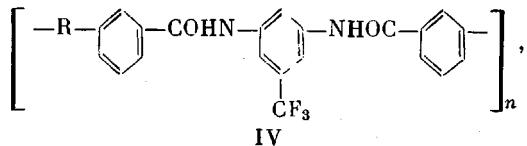
Шелудько Е. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н.,
Азоян С. А.

Полиамидоимида (ПАИ) применяют в качестве термостойких электропроводящих материалов, связующих при производстве стеклопластиков и других композиций, покрытий и т. д. [1].

Фторсодержащие ПАИ изучены сравнительно мало [2]. С целью получения ПАИ, сочетающих негорючность, тепло- и морозостойкость с растворимостью в амидных растворителях, были синтезированы полимеры с трифторметильными и тетрафторэтоксильными группами.

Строение элементарных звеньев ПАИ приведено ниже.





ПАИ I–IV были синтезированы по двустадийной схеме, принятой в настоящее время при получении полиимидов — поликонденсацией диаминов, содержащих амидные группы [3], с пиromеллитовым диангидридом в амидном растворителе с последующей термической циклодегидратацией полиамидаокислоты (ПАК). Синтез проводили при эквимольном соотношении диамина и диангидрида. Из раствора ПАК формировали пленки, которые высушивали при 80° , а затем подвергали циклодегидратации в вакууме (133 Па), повышая температуру от 100 до 300° . Свойства полимеров приведены в таблице.

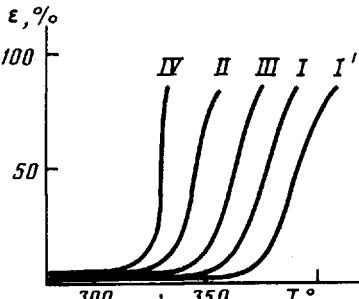
Пиromеллитовый ангидрид применяли после возгонки с т. пл. $286-287^\circ$. Растворители — ДМФА, N-метилпирролидон (N-МП) очищали и обезвоживали обычными методами.

Поли-4-тетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(n-аминобензамида)пиromеллитимид получали следующим способом. В реактор помещали 1,155 г (0,0025 моля) 4-тетрафторэтокси-2,4-фенилен-бис-(n-аминобензамида) и 12 мл N-МП. Систему продували азотом, охлаждали реакционную массу до 0° и в один прием добавляли 0,545 г (0,0025 моля) пиromеллитового диангидрида. Перемешивали 20 мин, затем при 20° в течение 2 ч. Раствор ПАК выливали на стеклянную подложку и нагревали при 80° . Полученную пленку ПАК циклизовали в вакууме (133 Па), выдерживая при 100, 200, 250 и 300° в течение 1 ч.

В ИК-спектре ПАК присутствуют следующие полосы поглощения: Амид I (1640 cm^{-1}), Амид II (1535 cm^{-1}), Амид III (1280 cm^{-1}), валентные колебания групп NH и OH при 3260 и 3450 cm^{-1} . После циклодегидратации в спектре ПАИ появляются полосы поглощения, характерные для имидного цикла: C=O (1730 и 1780 cm^{-1}) и C=N-C (1320 cm^{-1}).

Приведенную вязкость ПАИ I–IV определяли для 0,5%-ных растворов в ДМФА при 25° . Термомеханические кривые снимали при постоянной нагрузке 10 МПа и скорости нагревания 4 град/мин. О морозостойкости пленок судили по отсутствию механических повреждений при многократном изгибавии вокруг стержня диаметром 1 мм в среде жидкого азота. Горючность пленочных образцов оценивали по методу огневой трубы. Прочностные характеристики определяли на разрывной машине ZM-40 при скорости растяжения 40 мм/мин и нагрузке 4 кг.

Синтезированные ПАИ хорошо растворимы в амидных растворителях без добавления неорганических солей, поэтому их можно использовать в качестве основы при получении связующих, лаков и т. д. Неориентированные образцы пленок полимеров I–IV обладают прочностью при разрыве 125–140 МПа при относительном удлинении 20–40% и не становятся хрупкими при температуре жидкого азота. При нагревании на воздухе ПАИ-I и II начинают разлагаться при $400-410^\circ$. Введение трифторметильной группы вместо тетрафторэтоксильной повышает этот интервал до $420-435^\circ$ (ПАИ-IV и III соответственно).



Термомеханические кривые ПАИ I–IV и полииамида «Kapton» (I')

Свойства фторсодержащих ПАИ I-IV

Полимер	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$, дЛ/г	$T_{\text{размягч}}$	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Потеря в весе при сжигании, %
I	1,2	360	133	20	6,5
II	1,0	340	142	40	7,0
III	0,95	350	130	25	5,0
IV	0,90	325	125	35	5,5

На рисунке приведены термомеханические кривые, снятые на пленочных образцах ПАИ. При нагрузке 10 МПа деформация образцов наступает при температуре выше 300°. Некоторые образцы (ПАИ-I) приближаются по этому показателю к полиимидной пленке «Kapton» (кривая I'). Все ПАИ обугливаются в пламени горелки, но не горят.

Потеря в весе, определенная по методу «огневая труба», равна 5–7 %. Полученные фторсодержащие ПАИ более устойчивы к гидролизу в кислой среде, чем в щелочной. В кислой среде потеря в весе после шестичасового кипячения в 10%-ном растворе серной кислоты составляет доли процента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Г., Страффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, с. 280.
2. Котон М. М., Гусинская В. А., Маличенко Б. Ф., Бородин А. Е., Багракова Т. В., Ромашкова К. А., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е. А. с. 763376 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 129.
3. Маличенко Б. Ф., Шелудько Е. В., Цыпина О. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1869.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
15.IV.1986

УДК 541(64+24):536.7

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОНЦЕВЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА)

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.,
Френкель С. Я.

Относительно новым классом ВМС являются термопроточные линейные ЖК-полимеры, содержащие в основной цепи жесткие мезогенные и гибкие фрагменты [1]. Малоизученным вопросом является связь термодинамических характеристик с ММ и ММР жидкокристаллических полимеров. Решению этого вопроса посвящены работы [2–5], в которых исследовано влияние ММ полидекаметилен-терефталоил-бис-(4-оксибензоата) (ПДТОБ) на его мезоморфные и, в частности, термические свойства.

Химическая природа концевых групп макромолекул — важный параметр, оказывающий сильное влияние на мезоморфные свойства ЖК поли-