

данные об энталпиях растворения двух фракций сополимеров I и II в смесях своих мономеров. Видно, что как акрилонитрил, так и винилацетат являются худшими по сравнению со стиролом и винилпирролидоном растворителями сополимеров I и II соответственно: $\Delta H > 0$ при растворении указанных сополимеров в акрилонитриле и винилацетате. Стирол и винилпирролидон растворяют сополимеры с экзотермическим эффектом и, следовательно, являются лучшими растворителями.

Оценка термодинамического качества мономерных смесей как растворителей образующихся сополимеров выявила следующие особенности: в обоих случаях зависимость A_2 от ММ сополимера (табл. 1, 2) свидетельствует о приближении систем сополимер — мономер 1 — мономер 2 при $M \rightarrow \infty$ к θ -условиям ($A_2 \rightarrow 0$). Однако эти системы принципиально различны: мономерная смесь для низкомолекулярного сополимера I служит хорошим растворителем ($A_2 > 0$), а для низкомолекулярного сополимера II — плохим ($A_2 < 0$). При увеличении ММ для системы I наблюдается переход от хорошего к θ -растворителю, для системы II — от плохого к θ .

Противоположная зависимость A_2 от ММ находит отражение в синтезе — изменение состава сополимеров с ростом ММ имеет обратный характер: при сополимеризации стирола с акрилонитрилом увеличение ММ приводит к повышению содержания в сополимере звеньев плохого растворителя — акрилонитрила (рис. 1, кривые 1, 2; кривая 1 — состав сополимера больших ММ). В системе II с ростом ММ увеличивается содержание в сополимере винилпирролидона — лучшего растворителя (рис. 1, кривые 3, 4; кривая 3 — состав сополимера больших ММ).

Таким образом, обе системы с ростом ММ предпочтительно сорбируют тот компонент, который формирует внутри клубка смесь, близкую к θ -составу (в первом случае акрилонитрил, во втором — винилпирролидон), и именно этим мономером обогащается сополимер при увеличении его ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
2. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Булгакова С. А., Шерстяных В. И., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 220.
3. Николаев П. Н., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Вып. 2. Горький, 1961. С. 242.
4. Гильман И. С., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 619.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
6.IV.1988

УДК 541.64 : 542.954

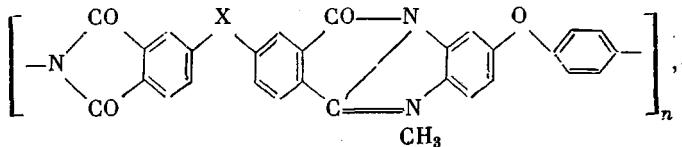
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПОЛУЛЕСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Котон М. М., Лайус Л. А., Щербакова Л. М.,
Федорова Г. Н.

При взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, как известно, образуются полиимиды (полиаримиды), а с ароматическими тетраминами — полностью лестничные полиимидоазопирролоны (пирроны) [1]. Наименее изучено взаимодействие диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими триамиинами, когда образуются полулестничные полимеры, содержащие имидные и пирроновые

звенья, так называемые полипирронимиды [2]. С целью более полного исследования свойств этого класса термостойких полимеров были синтезированы и исследованы некоторые полипирронимиды (ППИ) на основе 3,4,4'-триаминодифенилоксида (I) и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот.

Полученные ППИ имели следующее строение:



где $X = O$ (ППИ-1); CO (ППИ-2); $-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ (ППИ-3).

Синтез полипирронимидов проводили двумя методами: обычным двухстадийным (А) и химической имидизацией (Б). Получение ППИ методом А связано с трудностями, так как в процессе синтеза полиамидокислот при комнатной температуре происходит гелеобразование, поэтому реакцию ведут при -15° . Получение ППИ химической имидизацией (метод Б) позволяет избежать гелеобразования и синтезировать полимеры в более мягких условиях, так как при методе А имидизация завершается при 400° , а при методе Б — при 300° . По данным ИК-спектроскопии, в пленках полученных полимеров наблюдались полосы поглощения, характерные для имидных ($1780, 750 \text{ см}^{-1}$) и пирроновых ($1770, 1470$ и 735 см^{-1}) звеньев. Полученные пленки ППИ коричневого цвета, нерастворимы в органических растворителях, прочные, обладают различной эластичностью и все термостойкие. Сравнение механических свойств пленок ППИ, полученных разными методами, показывает некоторые различия. Пленки ППИ-1 и ППИ-2 имеют близкие значения разрывной прочности в пределах 154 МПа, а в случае ППИ-3 — 110 МПа, что связано с наличием в исходном диангидриде большего числа шарнирных атомов. Значения разрывного удлинения у всех ППИ, полученных методом Б, почти в 2 раза выше, чем у синтезированных методом А. Так, значения разрывного удлинения у пленок ППИ, полученных методом А, 6—8%, а методом Б — 13—14%. Учитывая достаточно высокую прочность пленок ППИ, была сделана попытка увеличить их разрывное удлинение, частично заменив триамин I на ароматические диамины: 4,4'-диаминодифениловый эфир (II) и метафенилендиамин (III) в количествах 10—50 мол. %. Полученные методом А пленки модифицированных ППИ также были окрашены в коричневый цвет, прочные, эластичные, нерастворимые в органических растворителях и термостойкие. С увеличением содержания ароматического диамина в полимерах наблюдалось некоторое понижение разрывной прочности и заметное увеличение разрывного удлинения. Так, в случае введения остатков диамина II в состав ППИ-1 разрывное удлинение возрастало от 11,5% до 36%, а в ППИ-2 — до 20%. По-видимому, эти различия в эластичности пленок ППИ связаны с наличием шарнирного атома кислорода в ППИ-1, модифицированном остатками II, и карбонильной группы и атома кислорода в ППИ-2 с остатками II; это соответствует установленным ранее данным о большой эластичности звена $-O-$ по сравнению со звеном $-CO-$.

Для синтеза ППИ использовали диангидриды: 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (т. пл. 221—224°), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (т. пл. 221—223°), 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси-4-фенил)-2,2-пропана (т. пл. 185—186°), а также 3,4,4'-триаминодифенилоксид (т. пл. 152—153°) и диамины: 4,4'-диаминодифенилоксид (т. пл. 186—187°) и *m*-фенилендиамин (т. пл. 63—64°).

ППИ синтезировали обычным двухстадийным способом и методом химической имидизации. Химическую имидизацию проводили при комнатной температуре в растворе в N-метилпирролидоне, в котором растворяли 0,001 моля 3,4,4'-триаминоди-

фенилоксида и 0,001 моля диангидрида тетракарбоновой кислоты. К полученному раствору полiamидокислоты в токе аргона прибавляли пиридин и уксусный ангидрид (по 10 молей на каждое элементарное звено) и затем обычным путем получали пленки полимеров, которые для полноты завершения реакции имидизации нагревали 15 мин при 300°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков А. П., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Котон М. М., Кузнецов Н. П., Лайус Л. А., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 169.
2. Адрова Н. А., Котон М. М., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Маричева Т. А., Сазанов Ю. Н., Флоринский Ф. С. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 7. С. 512.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.IV.1988

УДК 541.64:532.51

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИАМИДА

Маненок Г. С., Петров П. Т., Артамонов В. А.

Сополиамиды применяются в производстве пластмасс, лаков, волокон, пленок [1]. Отдельные представители сополиамидов (например, ПА-6/66-4) используют для синтеза микрофильтрационных мембран [2, 3]. Имеется значительное число работ, посвященных исследованию физико-химических и механических свойств полимеров этого класса [1]. Обнаружено увеличение растворимости сополиамидов, уменьшение полидисперсности и температуры плавления по сравнению с соответствующими однородными полимерами. Наблюдаются значительные изменения (чаще всего экстремальные) некоторых физико-химических и механических свойств пленок из ПА-6/66-4 от условий приготовления раствора (температуры и растворителя) [4, 5]. Для выяснения причин такого поведения полимера необходимо изучить его свойства на молекулярном уровне.

В настоящей работе исследовано изменение размеров макромолекул сополиамида ПА-6/66-4 в зависимости от температуры и состава растворителя.

ПА-6/66-4 представляет собой продукт совместной поликонденсации ε-капролактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Среднечисленная ММ нефракционированного образца \bar{M}_n , определенная по концевым группам, равна $1,5 \cdot 10^4$ [4]. В качестве растворителей использовали смеси муравьиной кислоты с глицерином, HCOOH – глицерин – KCl. Муравьиную кислоту квалификации ч.д.а. с содержанием основного вещества 99,1% использовали без дополнительной очистки. Глицерин (ч.) очищали вакуумной перегонкой.

Растворы полимера готовили в воздушном термостате при периодическом перемешивании. Температуру в термостате поддерживали в пределах $\pm 0,2^\circ$.

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре с висячим уровнем ВПЖ-1 при терmostатировании (температуру водяного термостата поддерживали в пределах $\pm 0,02^\circ$).

\bar{M}_w определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3 при длине волны света $\lambda=546$ нм при 30°. При использовании в качестве растворителя смеси муравьиной кислоты – глицерин наблюдался аномальный характер зависимости интенсивности рассеяния от концентрации сополиамида, который удалось исключить путем добавки в растворитель KCl. Поэтому измерения \bar{M}_w проводили в растворителе HCOOH – глицерин – 0,65 м. KCl. Обеспыливание растворов осуществляли путем микрофильтрации.

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре РИ-03. Его величина для исследуемых растворов сополиамида составляла 0,10 см³/г.