

Тот факт, что образование радикалов бензола и деструкция ПММА не подавляются полностью в присутствии дифенилоксазола и *n*-терфенила, объясняется, по-видимому, тем, что не все радикалы бензола образуются на флуоресцентном уровне. Возможно, часть радикалов образуется из молекул бензола в неравновесных состояниях, которые дифенилоксазолом и *n*-терфенилом не перехватываются. Измеренный по расходу ДФПГ квантовый выход свободных радикалов из бензола равен  $2 \cdot 10^{-3}$ , т. е. приблизительно на три порядка больше выхода деструкции полимера. По-видимому, образующиеся радикалы обладают в этом смысле очень малой активностью.

Авторы благодарят Х. С. Багдасарьяна за внимание к работе.

### Выводы

1. Фотодеструкция ПММА в бензольных растворах под действием света с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ , поглощаемого практически полностью растворителем, происходит в результате взаимодействия ПММА с радикалами, образующимися при облучении бензола.

2. Возможно образование радикалов из молекул бензола, находящихся не на флуоресцентном уровне, а в неравновесных состояниях.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27 V 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, D. K. Thomas, Proc. Roy. Soc., 269, 105, 1962.
2. J. H. Bazeendale, N. Bridge, J. Chem. Phys., 59, 783, 1955.
3. M. Furst, H. Kallmann, Phys. Rev., 79, 857, 1950.
4. В. А. Кронгауз, Докл. АН СССР, 155, 658, 1964.
5. В. А. Кронгауз, Диссертация, 1966.

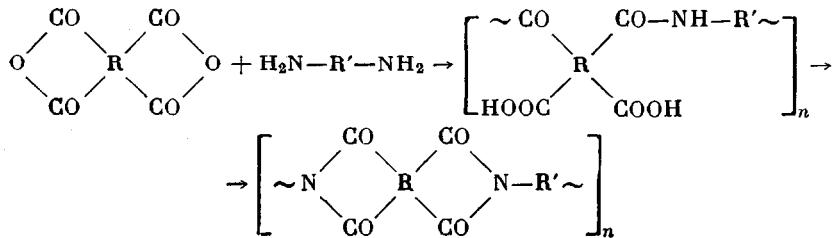
УДК 678.675:678.01:54

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ИМИДИЗАЦИИ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Е. Ф. Федорова, Н. А. Адррова, В. В. Кудрявцев,  
Е. И. Покровский, М. М. Котон*

Для создания материалов с высокой термической устойчивостью и другими цennыми свойствами широко используются полимеры класса ароматических полиимидов [1].

Полимеры этого класса получаются двухстадийным методом синтеза:



Первая стадия реакции состоит в получении полиамидокислоты на основе диангидрида тетракарбоновой кислоты и ароматического диамина, вторая (стадия имидизации) — в превращении полиамидокислоты в полимер имид термическим методом.

Изучение второй стадии реакции, т. е. реакции имидизации полиамидокислот различного химического строения и является предметом нашего исследования.

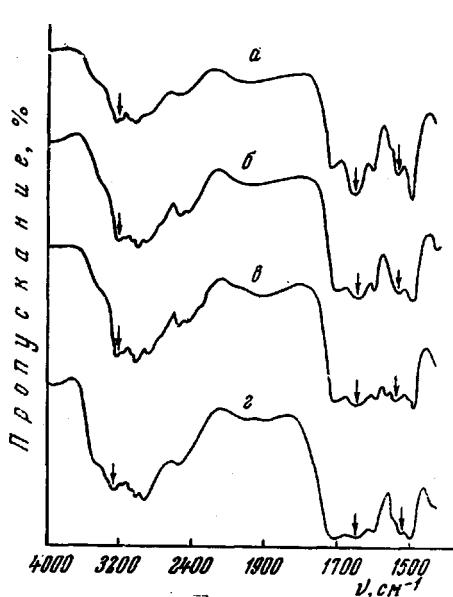


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полиамидокислот, полученных на основе диангидридов:

*α* — БФК, *β* — ДФК, *γ* — ДФОК, *δ* — ЦПК и диаминодифенилового эфира при комнатной температуре

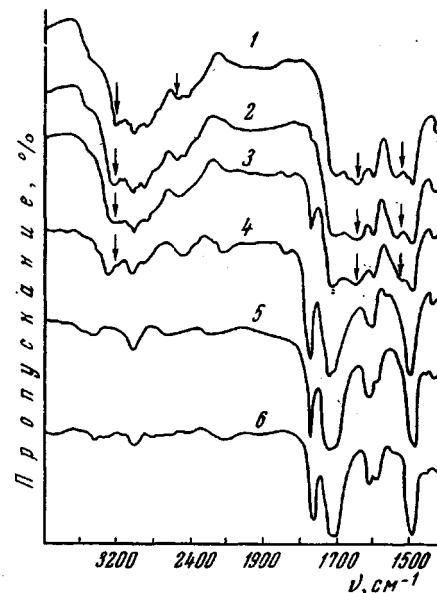


Рис. 2. ИК-спектры поглощения полиамидокислоты, полученной на основе диангидрида ДФК и диаминодифенилового эфира на различных стадиях термообработки:

1 — 25, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200, 5 — 300, 6 — 400°

Ранее при помощи ИК-спектроскопии нами была изучена реакция имидизации полиамидокислот, полученных на основе пиromеллитового диангидрида [2, 3] и диангидрида 1, 2, 3, 4-*мезо*-бутантетракарбоновой кислоты [4] с ароматическими диаминами.

Настоящая работа посвящена более широкому изучению реакции имидизации на большем числе полиамидокислот различного строения.

Нами были использованы полиамидокислоты, полученные на основе диангидридов: 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (ДФК), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (БФК), 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФОК) и циклопентантетракарбоновой 1,2,3,4-кислоты (ЦПК).

В качестве ароматических диаминов были использованы: 4,4-диаминодифениловый эфир, бензидин, *n*- и *m*-фенилендиамины.

Для ИК-спектров поглощения полиамидокислот, полученных на основе диангидридов ароматических кислот, приготавливали пленки, а для полиамидокислот, полученных на основе диангидрида циклопентантетракарбоновой кислоты, — таблетки с КВг.

Исследуемые полимеры прогревали в токе аргона при температуре от 100 до 400—500° с интервалами через каждые 50° и выдерживали в течение 30 мин. при этих температурах.

На рис. 1 представлены спектры поглощения исследуемых полиамидокислот при комнатной температуре. Независимо от структуры исходных диангидридов и диаминов в спектрах поглощения всех полиамидокислот имеются общие полосы поглощения, а именно: полоса поглощения у 3260  $\text{cm}^{-1}$ , характеристичная для валентных колебаний N—H амидных групп, полоса

поглощения у  $1645 \text{ см}^{-1}$ , характеристичная для валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  вторичного амида (амид I), и у  $1530 \text{ см}^{-1}$  полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям  $\text{N}-\text{H}$ -групп вторичного амида (амид II). Сильное поглощение у  $1700 \text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильных групп. В процессе термообработки спектры поглощения всех полиамидокислот претерпевают сильные изменения.

На рис. 2, на примере полиамидокислоты, полученной на основе

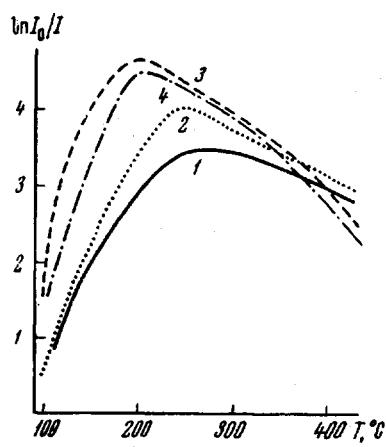


Рис. 3. Зависимость от температуры оптической плотности полосы поглощения  $1778 \text{ см}^{-1}$  полиамидокислоты, полученной на основе диангидрида ДФОК:

1 — диаминодифенилового эфира, 2 — бензидина, 3 — *n*-фенилендиамина,  
4 — *m*-фенилендиамина

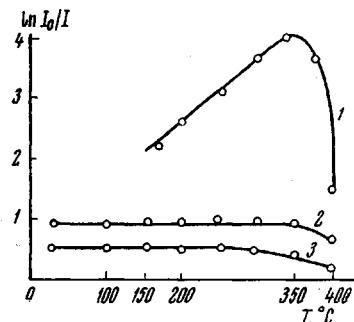


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полос поглощения для полиамидокислоты, полученной на основе диангидрида ЦПК:

1 —  $1778$ , 2 —  $1012$ , 3 —  $2920 \text{ см}^{-1}$

диангидрида ДФК и диаминодифенилового эфира, представлены ИК-спектры поглощения на различных стадиях термообработки. Из рисунка видно, что интенсивность полос поглощения, связанных с амидным и карбоксильным поглощением у  $3260$ ,  $1645$ ,  $1530$  и  $1700 \text{ см}^{-1}$ , с повышением температуры прогрева уменьшается, а при более высоких температурах эти полосы поглощения полностью исчезают.

Одновременно с исчезновением ряда полос поглощения при нагревании полимеров появляются полосы поглощения у  $1778$  и  $1710 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ -групп в пятичленных имидных циклах и интенсивность которых с повышением температуры прогрева возрастает до определенного предела. Все свои наблюдения и расчеты мы вели по полосе поглощения  $1778 \text{ см}^{-1}$ , как наиболее удобной, так как другие полосы поглощения в течение прогрева изменяют интенсивность по-разному, хотя в максимуме имидизации имеют одинаковое значение. При изучении реакции имидизации полимеров различного строения наблюдаются различия в температурах начала и максимума имидизации. На рис. 3 на примере полиамидокислоты, полученной на основе диангидрида ДФОК и каждого из четырех диаминов, представлены кривые зависимости оптической плотности полосы поглощения  $1778 \text{ см}^{-1}$  от температуры.

Из рисунка видно, что в случае диаминодифенилового эфира и бензидина скорость имидизации примерно одинакова, максимум образования имидных циклов находится при одинаковой температуре (при  $250^\circ\text{C}$ ), а в случае *n*- и *m*-фенилендиаминов скорости имидизации близки между собой, но больше, чем у первых двух полимеров, и процесс имидизации достигает максимума при более низкой температуре ( $220^\circ\text{C}$ ). Такая же закономерность наблюдается и у всех остальных полиамидокислот, полученных на основе других диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот

и ароматических диаминов. Был изучен также процесс имидизации полiamидокислот, полученных на основе диангидрида ЦПК и ароматических диаминов.

На рис. 4 представлены кривые зависимости оптической плотности от температуры нескольких полос поглощения ( $1778 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  имидных групп,  $1012 \text{ см}^{-1}$ , характеристичной для бензольных колец, и  $2920 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями  $\text{C}-\text{H}$  в  $\text{CH}_2$ -группах) для полiamидокислоты, полученной на основе диангидрида ЦПК и бензидина. Из рисунка видно, что интенсивность полосы поглощения  $2920 \text{ см}^{-1}$ , характеристичной для валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  в  $\text{CH}_2$ -группах, начинает уменьшаться с  $220^\circ$ , причем количество имидных циклов продолжает увеличиваться до  $\sim 300-350^\circ$ .

На рис. 5 дано сравнение относительных скоростей реакции имидизации для полiamидокислот, полученных на основе ароматических тетракарбоновых кислот и одного и того же диамина. Сплошная кривая относится к полiamидокислоте, полученной на основе диангидрида ДФК и бензидина; пунктирная — на основе диангидрида ЦПК и того же диамина. Из рисунка видно, что полiamидокислота на основе диангидрида алициклической тетракарбоновой кислоты имидизируется легче, заметное количество имидных циклов появляется уже при прогреве около  $100^\circ$  в течение 30 мин., в то время, как у полiamидокислоты на основе диангидрида алициклической кислоты и того же диамина имидные циклы появляются, начиная с  $150^\circ$ , скорость имидизации меньше, и процесс имеет максимум только около  $350^\circ$ , а у первого полимера максимум лежит ниже — у  $250^\circ$ . Найденные температуры максимума имидизации для полiamидокислот, полученных на основе различных диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов, приведены в таблице.

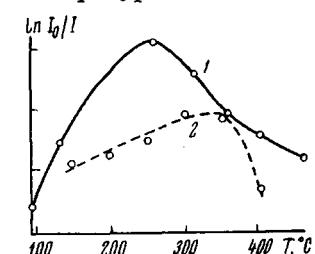


Рис. 5. Относительная скорость реакции имидизации:

1 — для полiamидокислот, полученных на основе ароматических тетракарбоновых кислот, 2 — на основе диангидрида алициклической тетракарбоновой кислоты и бензидина

полученных на основе ароматических тетракарбоновых кислот, начинается при температурах порядка  $500^\circ$  и выше, а деструкция полимидов, полученных на основе цикlopентантетракарбоновой кислоты и тех же диаминов, происходит при более низких температурах (около  $300-350^\circ$ ).

#### Температуры максимальной имидизации различных полiamидокислот

Диамин	Кислота			
	ДФК	ДФОК	ВФК	ЦПК
<chem>Nc1ccc(Oc2ccc(N)cc2)cc1</chem>	250	250	250	300
<chem>Nc1ccc(cc1)-c2ccc(N)cc2</chem>	250	250	260	350
<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>	220	220	240	260
<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>	—	220	240	260

На рис. 5 дано сравнение относительных скоростей реакции имидизации для полiamидокислот, полученных на основе диангидридов различных тетракарбоновых кислот и одного и того же диамина. Сплошная кривая относится к полiamидокислоте, полученной на основе диангидрида ДФК и бензидина; пунктирная — на основе диангидрида ЦПК и того же диамина. Из рисунка видно, что полiamидокислота на основе диангидрида алициклической кислоты и того же диамина имидизируется легче, заметное количество имидных циклов появляется уже при прогреве около  $100^\circ$  в течение 30 мин., в то время, как у полiamидокислоты на основе диангидрида алициклической кислоты и того же диамина имидные циклы появляются, начиная с  $150^\circ$ , скорость имидизации меньше, и процесс имеет максимум только около  $350^\circ$ , а у первого полимера максимум лежит ниже — у  $250^\circ$ . Найденные температуры максимума имидизации для полiamидокислот, полученных на основе различных диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов, приведены в таблице.

Из таблицы следует, что полиамидокислоты, полученные на основе ароматических тетракарбоновых кислот, циклизуются легче, чем полиамидокислоты, полученные на основе алициклической тетракарбоновой кислоты и тех же диаминов. С другой стороны, в каждой группе полимеров способность к имидизации определяется природой диамина — в случае *n*-и *m*-фенилендиамина она больше, чем в случае бензидина и диаминодифенилового эфира.

По полосам поглощения полиамидокислоты и C=O имидных циклов можно количественно судить о глубине прохождения реакции имидизации на различных стадиях термообработки, что дает возможность связать изменения в свойствах полимеров с изменениями в их химической структуре.

### Выводы

1. Исследован процесс имидизации полиамидокислот, полученных на основе диангидридов ароматических и алициклической тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов методом ИК-спектроскопии.

2. Сопоставлены относительные скорости имидизации различных полимеров. Установлено, что скорость имидизации определяется химическим строением полиамидокислоты, причем для полиамидокислот, полученных на основе ароматических тетракарбоновых кислот, она выше, чем для полиамидокислот, полученных на основе циклопентантетракарбоновой кислоты с одними и теми же диаминами.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 V 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, **165**, 1069, 1965.
2. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, **161**, 617, 1965.
3. Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Тр. Всесоюзн. совещания по спектроскопическим методам исследования полимеров, Киев, Институт химии высокомолекулярных соединений.
4. Е. Ф. Федорова, Е. И. Покровский, В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **B10**, 119, 1968.

УДК 678.674:678.01:53

### ДИФФУЗИЯ И ВЯЗКОСТЬ ОЛИГОМЕРОВ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА

*A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Л. А. Осинина*

В настоящее время исследование свойств олигомеров приобретает все возрастающий интерес ввиду важности практического применения и использования их в качестве моделей коротких цепных молекул, занимающих промежуточное положение между жесткими молекулами низкомолекулярных веществ и длинными идеально гибкими молекулами, описываемыми теориями для гауссовых клубков. Исследование гидродинамических характеристик олигомеров позволяет определить их размер, конформацию и взаимодействие с растворителем. Работ по исследованию диффузии и вязкости олигомеров в литературе сравнительно мало [1—6]. Сведений