

УДК 678-13 : 678.675.541.64

ПОЛУЧЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛОВ

A. Я. Якубович, A. Н. Флерова, B. С. Якубович

Известны два типа блок-сополимеров:

—АААААББББАААААББББААА— (I)

и

—АААААБАААААБААААА— (II)

Блок-сополимеры типа I, как правило, получают методами сополимеризации [1, 2]; блок-сополимеры типа II синтезируют поликонденсацией. Характерным примером последних являются полиуретановые сополимеры [3], а также ароматические поли-(амид-имиидные) сополимеры [4].

Были сделаны многочисленные попытки получения поликонденсационных блок-сополимеров типа I, однако во всех описанных случаях регулярность строения полученных блок-сополимеров существенно нарушена.

Так, при проведении блок-сополиконденсации в расплаве (например, в [5]) регулярность нарушается реакциями переамидирования, переэтерификации и т. п., которые неизбежны при повышенных температурах и приводят к равновесному (статистическому) распределению звеньев в сополимере [6].

При попытках получить блок-сополимеры методом межфазной поликонденсации реакция осложняется гидролизом мономеров, образованием гомополимеров и несоответствием соотношения мономеров в сополимере их начальному соотношению, так как степень конверсии редко достигает 100% [7, 8].

Единственным известным нам примером получения поликонденсационного блок-сополимера типа I определенного строения и состава является блок-сополиконденсация олигомерных полиэфиров на основе дифенилолпропана и терефталилхлорида, полученных с избытком бисфенола, с бисхлорформиатами, полученными обработкой полиалкиленоксидов избытком фосгена [9].

Метод необратимой (низкотемпературной) поликонденсации в растворе, получивший в последнее время широкое распространение, свободен от указанных недостатков высокотемпературной и межфазной поликонденсации.

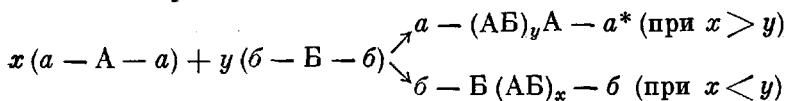
Этот метод к тому же позволяет синтезировать термостойкие жесткоцепные полимеры с циклами в цепи, на основе которых блок-сополимеры типа I вообще не известны. Если учесть, что блок-сополимеры могут существенно отличаться по свойствам от гомополимеров и статистических сополимеров, то исследование свойств жесткоцепных поликонденсационных блок-сополимеров в зависимости от их строения представляется весьма интересным.

Разрабатываемый нами способ получения блок-сополимеров, который описан ниже, основан на использовании необратимой поликонденсации в растворе олигомеров с различными концевыми функциональными группами, способными к взаимодействию. Названные олигомеры мы получали также необратимой поликонденсацией мономеров в растворе при неэквимолярном их соотношении. Длина цепи получаемых таким путем олигомеров тем больше, чем меньше отклонение соотношения мономеров, участвующих в поликонденсации, от стехиометрического, и концевыми группами в олигомере являются функциональные группы мономера, взятого в избытке.

Схема описываемого синтеза блок-сополимеров такова.

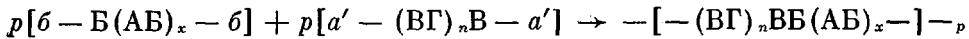
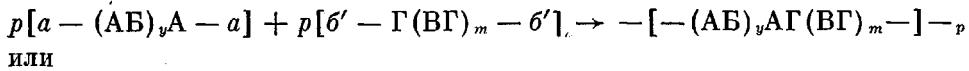
При поликонденсации мономера $a - A - a$ с мономером $b - B - b$, где a и b — реагирующие между собой функциональные группы мономеров,

образуются олигомеры

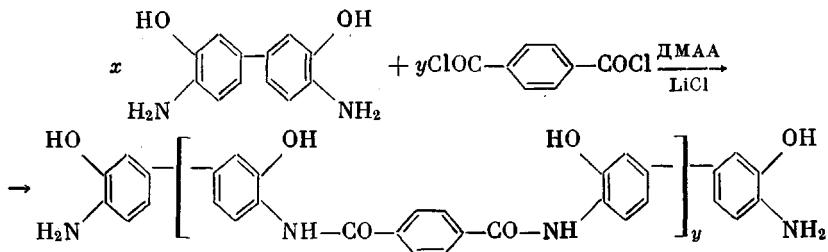


Аналогично, при взаимодействии пары мономеров $a' - B - a'$ и $b' - \Gamma - b'$ получают другие олигомеры $a' - (B\Gamma)_n B - a'$ или $b' - \Gamma(B\Gamma)_m - b'$, необходимые для блок-сополиконденсации.

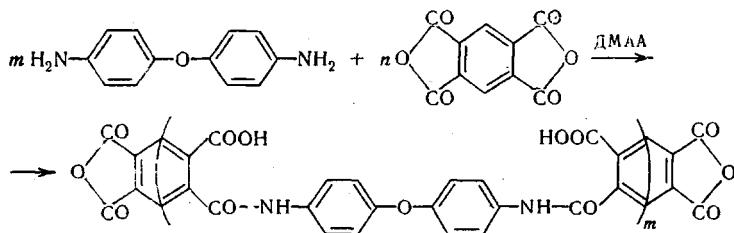
Блок-сополимеры можно получить конденсацией любых олигомеров с различными концевыми группами, способными к взаимодействию



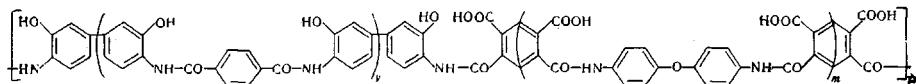
По этой схеме нами получены, например, поли(окси-карбокси)амидные блок-сополимеры. Необходимые для этого синтеза олигомерные диамины мы получали реакцией 3,3'-диоксибензидина (ДОБ) с терефталилхлоридом (ХТФК) в диметилацетамиде (ДМАА) при избытке ДОБ



Олигомерные диангидриды получали поликонденсацией 4,4'-диамино-дифенилового эфира (ДАДФЭ) с пиromеллитовым диангидридом (ПМДА) в ДМАА при избытке ПМДА



Реакционные растворы олигомеров смешивали (количественно) и после завершения реакции поликонденсации были получены блок-сополимеры со следующим строением элементарного звена



Для получения высокомолекулярного блок-сополимера необходимо стехиометрическое соотношение реагирующих концевых групп олигомеров, т. е. выполнение условия $x + m = y + n$ (см. выше схему реакции в общем виде).

Если $x = n$, $y = m$, блок-сополимер имеет блоки равной средней длины и соотношение звеньев АБ : ВГ = 1.

* Для упрощения в схемах строения полимеров опущены связывающие остатки функциональных групп мономеров.

Таблица 1

Совместная поликонденсация ДОБ, ХТФК, ПМДА и ДАДФЭ

Мономеры	Мольное соотношение мономеров	Растворитель	Концевые группы олигомера	$\eta_{\text{уд}}$	Добавлено мономера, моли	$\eta_{\text{уд}} \text{ по окончании реакции } **$ мономер добавлен к олигомеру до эквимолярного соотношения по истечении времени, мин.					
							5	10	15	180	1200
ДОБ + ХТФК	1 : 1	N-метилпирролидон +	—	1,4	—	—	—	—	—	1,3	1,0
	1,25 : 1	+ 2,5% LiCl	NH ₂ COCl	0,35 0,38	ХТФК 0,25 DOB 0,2	1,5 0,84	—	—	—	0,51	0,56
	1 : 1,2										
ПМДА + ДАДФЭ	1 : 1	DMAA	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—
	1,25 : 1		(CO) ₂ O	0,50	ДАДФЭ 0,25	1,8	1,75	0,9	—	—	—
ДОБ + ПМДА	1 : 1	DMAA	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—

* Здесь и далее удельная вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл растворителя при 25° полученного разбавлением раствора после реакции диметилформамидом (в расчёте на 100%-ный выход полимера).

** Через 20 час. после добавления мономера к олигомеру.

Изменение соотношения мономеров в поликонденсации приводит, как известно, к изменению молекулярного веса получаемых полимеров. Таким образом, меняя соотношения $x:y$ и $m:n$, можно изменять длину блоков, т. е. количество звеньев в цепи блока.

Изменяя соотношение $x:n$ и соответственно $y:m$ при сохранении условия $x+m=y+n$, можно получать блок-сополимеры различного состава, т. е. с различным соотношением звеньев АБ : ВГ.

Все эти возможности были реализованы нами на примере поли(окси-карбокси)амидных блок-сополимеров (см. ниже).

Мы не выделяли олигомеры после их синтеза и блок-сополимеры получали смешением реакционных растворов олигомеров с разными концевыми группами. Эта методика работы упрощает процедуру приготовления блок-сополимеров. Однако следует иметь в виду, что растворы олигомеров содержат некоторые количества свободных мономеров (взятых в избытке при синтезе), и поэтому блок-сополимер, полученный из таких олигомеров, может быть «загрязнен» примесью гомополимера и блок-сополимера типа II.

Расчет по [10] показывает, что при избытках одного из мономеров 10 или 35 мол. % доля непрореагировавшего мономера составляет 0,9 и 7% соответственно (от начального количества избыточного мономера). В действительности вследствие относительно высокой скорости протекания реакции поликонденсации в растворе доля свободного мономера может увеличиться, как это было показано в [11].

Поэтому избыток одного из мономеров при синтезе олигомеров по описываемой методике не должен быть очень большим.

Весьма существенным моментом в описываемом синтезе блок-сополимеров является сохранение реакционноспособности олигомеров, которое зависит от природы концевых групп и применяемого растворителя. Например, олигомеры с концевыми аминогруппами сохраняют свою реакционноспособность в амидном растворителе, как мы установили, значительно дольше, чем олигомеры с хлорангидридными концевыми группами.

В табл. 1 показаны результаты исследования «живучести» различных полиамидных олигомеров. Живучесть олигомеров мы оценивали сравнени-

ем значений удельной вязкости η_{ud} растворов полимеров, полученных поликонденсацией олигомеров с соответствующим мономером при эквимолярном соотношении реагирующих концевых групп, и полимеров, полученных поликонденсацией стехиометрических количеств тех же мономеров.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что олигомер с концевыми аминогруппами через 3 часа после получения сохраняет реакционноспособность ($\eta_{ud} = 1,3$), близкую к реакционноспособности мономерного диамина ($\eta_{ud} = 1,4$), в то время как олигомерный дихлорангидрид уже через 5 мин. после получения резко уменьшает свою реакционноспособность. Олигомер с концевыми ангидридными группами «живет» в растворе в течение 5—10 мин. ($\eta_{ud} = 1,8$), и уже через 15 мин. его реакционноспособность заметно падает.

Быстрое понижение реакционной способности олигомерных дихлорангидридов затрудняет их применение в синтезе блок-сополимеров, так как нужно проводить синтез немедленно после смешения мономеров, участвующих в создании олигомерного дихлорангидрида. По-видимому, уменьшение реакционной способности этих олигомеров связано с взаимодействием их концевых хлорангидридных групп с амидным растворителем.

Тем не менее данные табл. 1 показывают возможность получения блок-сополиамидов типа I при взаимодействии олигомерных диаминов и диангидридов, а также возможность получения различных комбинаций блок-сополиамидов типа II «сшиванием» олигомерных блоков различными бифункциональными мономерами.

Первые попытки создания блок-сополиамидов, однако, оказались не вполне удачными. При смешении реакционных растворов олигомеров на основе 3,3'-диоксибензидина и терефталилхлорида (при избытке ДОБ) и 4,4'-диаминодифенилового эфира и пиromеллитового диангидрида (при соотвествующем избытке ПМДА) были достигнуты значения η_{ud} образующегося блок-сополимера не выше 0,7—0,8, причем из растворов таких сополимеров не удалось получить пленок, вероятно, вследствие значительного содержания низкомолекулярных продуктов.

При реакции названного выше олигомерного диамина с пиromеллитовым диангидридом также был получен лишь низкомолекулярный полимер ($\eta_{ud} = 0,54$).

Причина столь резкого подавления процесса поликонденсации олигомерного диамина с диангидридом оказалась во влиянии на этот процесс хлористого водорода, образующегося при получении олигомерного диамина (из дихлорангидрида) и связывающегося с ДМАА.

Так, если до прибавления аддукта ДМАА·HCl удельная вязкость раствора полиамидокислоты* составляла 1,18, то после его введения η_{ud} изменилась следующим образом: через 20 мин.—1,14; 3 часа — 1,09; 4 часа — 1,05; 23 часа — 0,81.

Таблица 2
Поликонденсация олигомерного диамина с ПМДА в присутствии ТЭА *

Количество ТЭА, мл (ммоль)	Прирост прибавления ТЭА **	Мольное соотношение ТЭА : ХТФК	η_{ud}
0,257 (1,86)	1	1 : 1	1,48
0,386 (2,79)	1	1,5 : 1	0,20
0,129 (0,93)	1	0,5 : 1	0,45
0,257 (1,86)	2	1 : 1	0,20
0,516 (3,72)	2	2 : 1	0,20
0	—	—	0,54

* К раствору ДОБ 0,5017 г (2,32 ммоль) в 10 мл ДМАА, содержащего 2,5% хлористого лития, прибавляли ХТФК 0,3768 г (1,86 ммоль). Через 5 мин. после растворения ХТФК в полученному раствору олигомерного диамина добавляли ПМДА 0,1012 г (0,16 ммоль).

** 1 — ТЭА добавлен к раствору ДОБ перед введением ХТФК, затем добавлен ПМДА; 2 — ТЭА добавлен после введения ХТФК, затем добавлен ПМДА.

* Условия поликонденсации: ДАДФЭ — 0,4624 г (2,31 ммоль), ПМДА — 0,5043 г (2,31 ммоль), ДМАА — 10 мл, 20°. Аддукт ДМАА·HCl 0,625 г (4,62 ммоль) добавлен через 5 мин. после введения ПМДА.

Удельная вязкость в процессе поликонденсации диангидридного олигомера с ДАДФЭ в присутствии аддукта ДМАА·HCl изменялась после дополнительного введения ДАДФЭ* следующим образом: через 5 мин.— 0,46; 30 мин.— 0,5; 1 час — 0,55; 2 часа — 0,62; 19 час.— 0,67.

Сопоставление результатов, приведенных выше, показывает, что хлористый водород препятствует образованию высокомолекулярного полимера при взаимодействии диангидрида с диамином и является причиной потери реакционноспособности ПМДА и олигомерного диангидрида при их реакции с олигомерным диамином. Это, вероятно, связано с тем, что присутст-

Таблица 3

Поли(окси-карбокси)амидные блок-сополимеры

Обозначение полимера	Мономеры, г (ммоль)		Мольное соотношение мономеров при синтезе олигомерных диамина и диангидрида	Мономеры, г (ммоль)		Другие компоненты поликонденсации, общее количество			Соотношение окси- и карбокси-амидных звеньев в полимере	$\eta_{уд}$			
	ДОБ	ХТФК		ПМДА	ДАДФЭ	ТЭА ДМАА LiCl							
						мл (ммоль)	мл	г					
I	0,5017 (2,32)	0,4239 (2,09)	1,11 : 1	0,5060 (2,32)	0,4181 (2,09)	0,578 (4,18)	20	0,25	1 : 1	1,1			
II	0,5017 (2,32)	0,3768 (1,86)	1,25 : 1	0,5060 (2,32)	0,3716 (1,86)	0,516 (3,72)	20	0,25	1 : 1	1,2			
III	0,6768 (3,13)	0,4710 (2,32)	1,35 : 1	0,6827 (3,13)	0,4645 (2,32)	0,644 (4,64)	20	0,25	1 : 1	1,2			
IV	0,7525 (3,48)	0,4710 (2,32)	1,5 : 1	0,7590 (3,48)	0,4645 (2,32)	0,644 (4,64)	20	0,25	1 : 1	1,0			
V	0,8109 (3,750)	0,6853 (3,375)	*	0,2454 (1,125)	0,1502 (0,750)	0,573 (4,125)	20	0,37	4,5 : 1	1,1			

* В полимере V соотношение ДОБ : ХТФК = 1,11 : 1; ПМДА : ДАДФЭ = 1,5 : 1.

вие HCl приводит к частичному превращению ангидридных групп в хлорангидридные, которые «гибнут» в амидном растворителе.

При добавлении триэтиламина (ТЭА) в реакционный раствор олигомерного диамина удается ликвидировать вредное действие HCl. Реакция с пиromеллитовым диангидридом в этом случае протекает нормально и приводит к образованию полимера с $\eta_{уд} = 1,48$. Однако, как следует из данных табл. 2, крайне важным оказывается порядок прибавления ТЭА и его количество. Полимер высокого молекулярного веса удается получить только тогда, когда ТЭА вводят перед проведением поликонденсации и, таким образом, обеспечивают его участие в реакции образования олигомерного диамина (а не вводят после образования последнего). Эта особенность влияния порядка введения ТЭА требует дальнейшего изучения.

Для того чтобы получить высокомолекулярный блок-сополимер из олигомерных диамина и диангидрида, триэтиламин нужно вводить не только в олигомерный диамин, но и в олигомерный диангидрид (полиамиド-кислоту), причем в последний — после его образования, так как присутствие свободного ТЭА препятствует поликонденсации диангидридов с диаминами [4]. Необходимость введения ТЭА в олигомерную полиамидокислоту связана, по-видимому, с нейтрализацией последней, препятствуя-

* Олигомер получен при реакции ДАДФЭ 0,4580 г (2,29 ммоль) с ПМДА 0,6237 г (2,84 ммоль) в ДМАА (13 мл). Через 5 мин. после растворения ПМДА к олигомеру добавлено 0,7051 г (5,68 ммоль) аддукта ДМАА · HCl в виде суспензии в 2 мл ДМАА и через 5 мин. после этого добавлено 0,1139 г (0,55 ммоль) ДАДФЭ.

щей выделению свободного HCl из раствора олигомерного диамина, содержащего солянокислый триэтиламин.

Характеристики синтезированных в найденных таким образом условиях поли(окси-карбокси)амидных блок-сополимеров приведены в табл. 3. Они отличаются как величиной окси- и карбоксиамидных блоков при соотношении разных звеньев 1 : 1 (полимеры I—IV), так и соотношением окси- и карбоксиамидных звеньев (полимер V) и имеют строение, показанное на стр. 995.

Из реакционных растворов этих блок-сополимеров были получены прозрачные пленки.

Таблица 4

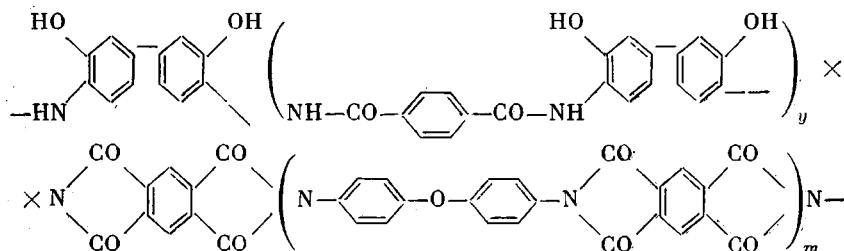
Механические свойства пленок из поли(бензоксазолимидных) блок-сополимеров

Полимеры *	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²		Относительное удлинение при разрыве, %		Модуль упругости при растяжении E · 10 ⁻³ кГ/см ²
	при 20°	при 300°	при 20°	при 300°	
Ia	1600	770	20	8	31
IIa	1700	800	12	12	33
IIIa	1700	800	16	16	30
IVa	1600	740	15	16	27
Va	1300	530	4	3	—
ПБ-Т **	1200	—	4	—	—
«H-film» ***	1700	700	70	120	28
Смесь гомополимеров ****	1200	600	8	6	36

* Полимеры Ia — Va получены из соответствующих по обозначению полимеров табл. 3. ** Из работы [12]. *** Из работы [13].

**** Пленка получена из раствора, представляющего собой смесь растворов полiamидокислоты ($\eta_{уд} = 3,0$) и полиоксамида ($\eta_{уд} = 3,5$), при эквимолярном соотношении полимеров и зациклизована в режиме циклизации блок-сополимеров.

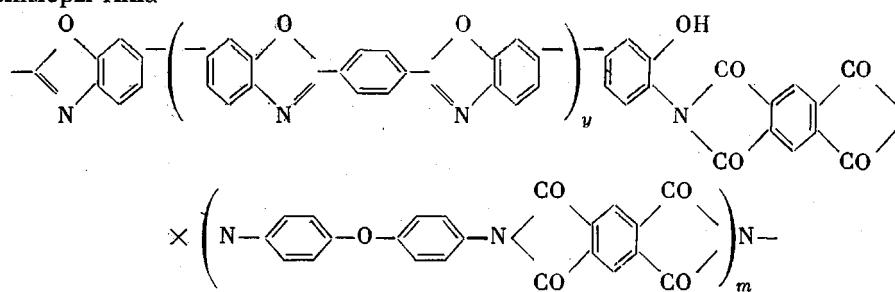
При нагревании до 200° карбоксиамидные звенья поли(окси-карбокси)амидных блок-сополимеров превращаются в имидные циклы [4]. Оксамиидные звенья при этой температуре практически не циклизуются [12]. Таким образом, в этих условиях образуются поли(оксиамид-имидные) блок-сополимеры со строением элементарного звена



В ИК-спектрах пленок этих блок-сополимеров наблюдаются полосы поглощения, характерные как для полимидного [4], так и для полиоксиамидного [12] гомополимеров.

При нагревании поли(оксиамид-имидных) блок-сополимеров до 400° происходит дальнейшее их превращение — оксиамидные звенья циклизуются в бензоксазольные и образуются поли(бензоксазол-имидные) сопо-

лимеры типа



ИК-спектры таких сополимеров имеют полосы поглощения, характерные для полиимидного и полибензоксазольного [12] гомополимеров, и практически не содержат полос поглощения амидной группы.

Результаты механических испытаний пленок из поли(бензоксазолимидных) блок-сополимеров приведены в табл. 4. Для сравнения указаны механические свойства соответствующих гомополимеров — полиимидной пленки «H-film» [13] и пленки из полибензоксазола на основе ДОБ и ХТФК (полимер ПБ-Т [12]). Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что прочность пленок из блок-сополимеров как при 20, так и при 300° примерно такая же, как полиимидной пленки, а удлинение при разрыве хотя и ниже, чем у полиимидной пленки, но существенно больше, чем у пленки из полимера ПБ-Т.

Были также синтезированы полиоксиамидные и полибензоксазольные блок-сополимеры типа II сшиванием олигомерных диаминов, полученных поликонденсацией ДОБ и ХТФК, изофтальилхлоридом. Эти блок-сополимеры и свойства полибензоксазольных пленок, полученных из них, приведены в табл. 5. Для сравнения там же приведены свойства пленок полибензоксазольных гомополимеров. Данные, приведенные в табл. 5, показывают, что свойства полибензоксазола ПБ-Т резко улучшаются при введении в макромолекулу небольшого количества *m*-фениленовых звеньев.

Описанный способ синтеза блок-сополимеров, как показывают приведенные примеры, позволяет в широких пределах изменять строение жесткоцепных полимеров и открывает новые возможности модификации их свойств.

Экспериментальная часть

3,3'-Диоксибензидин получали по [12], т. пл. 292° (разл.). Найдено, %: С 66,66; Н 5,56; N 13,01. C₁₂H₁₂N₂O₂. Вычислено, %: С 66,65; Н 5,59; N 12,95.

4,4'-Диаминоцифениловый эфир перекристаллизовывали из этианола с последующей возгонкой при 150°/1 мм, т. пл. 190,5°.

Пиромеллитовый диангидрид кипятили 2 часа с 10-кратным количеством свежеперегнанного уксусного ангидрида, промывали бензолом и сушили при 130°/1 мм, т. пл. 286°.

Дихлорангидриды изофтальевой кислоты, т. пл. 44,5–45°; терефталевой кислоты, т. пл. 81,5–82°.

N,N-Диметилацетамид дважды перегоняли над CaH₂ и хранили над CaH₂; перед поликонденсацией перегоняли над свежим CaH₂; т. кип. 165–165,5°.

N-Метил-2-пирролидон очищали аналогично DMAA; т. кип. 94°/19 мм.

Прибор для получения блок-сополимеров:

1 — разбивалка, 2 — резиновая трубка, 3 — разбиваемая перегородка, 4 — нормальные шлифы 14,5; 5 — шлиф 45 мм

Триэтиламин выдерживали несколько суток над натрием, кипятили над натрием, перегоняли над изофтальилхлоридом и хранили над натрием; т. кип. 89,8–90°.

Аддукт DMAA·HCl получали, как описано в [14].

Получение поли(окси-карбоксамидных) блок-сополимеров. Блок-сополимеры получали в приборе, показанном на рисунке. Перемешивание

осуществляли вибратором. Приведено описание синтеза блок-сополиамида I (табл. 3). Остальные полимеры этого типа получены аналогично, дозировка компонентов сополиконденсации показана в табл. 3.

Синтез проводят при 20° в атмосфере аргона. К перемешиваемому в одной части реактора раствору 0,5017 г (2,32 ммоль) ДОБ в 7 мл ДМАА, содержащего 2,5% хлористого лития, добавляют 0,289 мл (2,09 ммоль) ТЭА и затем 0,4239 г (2,09 ммоль) ХТФК (соотношение ДОБ : ХТФК = 1,11 : 1), после чего приливают еще 3 мл ДМАА, содержащего 2,5% хлористого лития. В другой части реактора готовят раствор 0,4181 г (2,09 ммоль) ДАДФЭ в 7 мл ДМАА, к раствору присыпают при перемешивании 0,5060 г (2,32 ммоль) ПМДА (соотношение ДАДФЭ : ПМДА = 1 : 1,11), затем еще 3 мл ДМАА и после растворения ПМДА — 0,289 мл ТЭА. Через 5 мин. стеклянную перегородку, разделяющую растворы двух олигомеров, разбивают, растворы смешивают и перемешивание продолжают еще в течение 2 час.

Таблица 5

Полиоксиамидные блок-сополимеры и полибензоксазолы из них

Олигомерный диамин		Добавлено изофталилхлорида (ХИФК), моль	η_{UD} полиоксиамида	Мольное соотношение ХТФК : ХИФК	Свойства пленки полибензоксазола	
мономеры	мольное соотношение мономеров				предел прочности при растяжении, кГ/см ²	относительное удлинение, %
ДОБ : ХТФК	1,11 : 1	0,11	0,95	9 : 1	Хрупкая	9,5
	1,25 : 1	0,25	1,7	4 : 1		
	1,5 : 1	0,5	0,97	2 : 1		
	1 : 1	—	1,1	—		
ДОБ : ХИФК	1 : 1	—	1,2	—	1600	7

Раствор блок-сополимера отфильтровывают от солянокислого ТЭА и при ~80° в течение 1 часа формуют на стеклянной подложке прозрачные пленки.

Из части раствора полимер осаждают водой, промывают водой до отсутствия Cl в полимере (проба Бейльштейна), затем спиртом, эфиром и высушивают в вакууме. Найдено, %: С 65,88; Н 3,64. ($C_{42}H_{28}N_4O_{11}$)_n. Вычислено, %: С 65,95; Н 3,69.

Получение поли(оксиамид-имидных) блок-сополимеров. Пленки полиоксиамидных блок-сополимеров, указанных в табл. 3, нагревают при 200°/10⁻² мм в течение 1 часа, затем отмывают водой от хлористого лития и остатков хлоридратов ТЭА и высушивают. Найдено, %: С 68,12; Н 3,35. ($C_{42}H_{24}N_4O_9$)_n. Вычислено, %: С 69,24; Н 3,32.

Полученные таким образом пленки из полимеров I и II (табл. 3) имеют предел прочности при растяжении 1500 кГ/см², относительное удлинение 10–14%. Такие же свойства пленки имеют, если вначале пленки из полиоксиамидных блок-сополимеров отмыть водой, а затем циклизовать при 200°/10⁻² мм в течение 1 часа.

Получение поли(бензоксазол-имидных) блок-сополимеров. Пленки поли(оксиамид-имидных) блок-сополимеров, полученные, как описано выше, нагревают последовательно при 300 и 400° в вакууме ~10⁻² мм в течение 1 часа при каждой температуре. Свойства пленок приведены в табл. 4.

Для полимера, полученного из I (табл. 3), найдено, %: С 72,92; Н 3,25; Н 8,00. ($C_{42}H_{10}N_4O_7$)_n. Вычислено, %: С 72,78; Н 2,91; Н 8,00.

Получение полиоксиамидных и полибензоксазольных блок-сополимеров. Получение полиоксиамидных блок-сополимеров проводят при 20° в атмосфере аргона в трехгорной колбе, снабженной механической мешалкой. Например, к перемешиваемому раствору 0,5017 г (2,32 ммоль) ДОБ в 7 мл ДМАА, содержащего 2,5% LiCl, добавляют 0,3768 г (1,86 ммоль) ХТФК (соотношение ДОБ : ХТФК = 1,25 : 1). Через 5 мин. добавляют 0,0942 г (0,46 ммоль) ХИФК и перемешивание продолжают 2 часа.

Пленки из раствора полимера, отлитые на стеклянные пластинки, предварительно высушивают при 80° в течение 1 часа, затем отмывают водой от LiCl и нагревают последовательно при 300 и 400° в вакууме ~10⁻² мм в течение 1 часа при каждой температуре.

Аналогично получают другие блок-сополимеры этого ряда. Свойства полимеров приведены в табл. 5.

Выводы

1. Описан новый способ синтеза блок-сополимеров, основанный на использовании необратимой реакции поликонденсации в растворе олигомеров с различными концевыми функциональными группами. Олигомеры получены также необратимой поликонденсацией мономеров в растворе при неэквимолярном их соотношении.

2. Указанным способом получены различные полиамидные и полигетероциклические блок-сополимеры.

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

Поступила в редакцию
18 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Берлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 95.
2. М. Шварц, Химия и технол. полимеров, 1965, № 3, 39.
3. Т. Лисси, Химия и технол. полимеров, 1964, № 8, 75.
4. G. M. Bower, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
5. H. Sato, K. Sato, Makromolek. Chem., 102, 105, 1967.
6. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 491.
7. D. J. Lyman, S. Lupjung, J. Polymer Sci., 40, 407, 1959.
8. S. H. Merrill, J. Polymer Sci., 55, 343, 1961.
9. R. Riches, Polymer, 9, 103, 1968.
10. C. E. Бреслер, Б. Й. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965, стр. 493.
11. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 181, 1964.
12. В. С. Якубович, Диссертация, 1968.
13. C. E. Sroog, A. E. Endrey, S. V. Abramov, et al., J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
14. D. Cook, Canad. J. Chem., 42, 2721, 1964.

THE SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS FROM AROMATIC POLYAMIDES AND POLYHETEROCYCLIC COMPOUNDS

A. Ya. Yakubovich, A. N. Flerova, V. S. Yakubovich

Summary

A new method of synthesizing block-copolymers based on the low temperature solution polycondensation of oligomers with different functional end groups is described. Oligomers were also synthesized by solution polycondensation of non-stoichiometric monomer ratios. Different polyamide and polyheterocyclic block copolymers were synthesized using this method.