

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

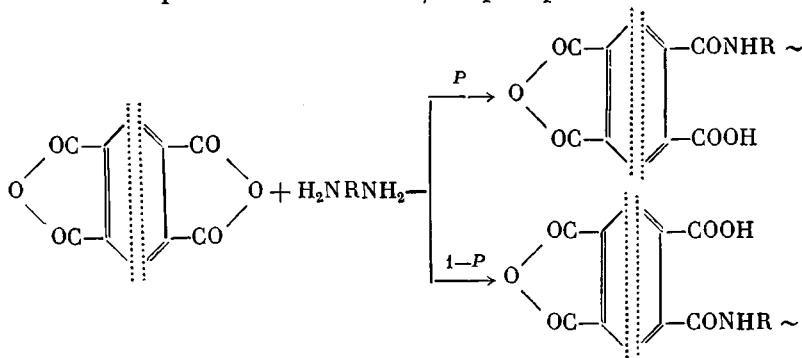
№ 11

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 543.422.23

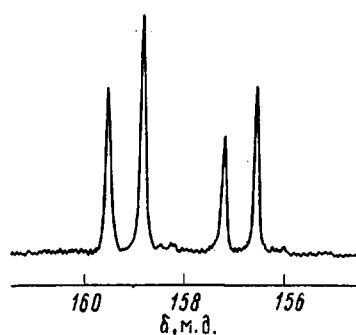
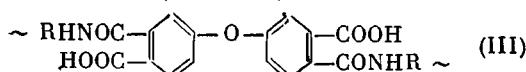
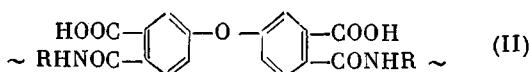
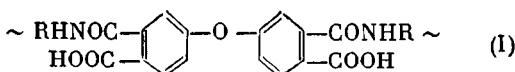
О РАСКРЫТИИ АНГИДРИДНОГО ЦИКЛА И ИЗОМЕРИИ В ЦЕПЯХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Раскрытие ангидридного цикла диангидридов тетракарбоновых кислот под действием аминов (или других нуклеофилов) может протекать по двум направлениям с вероятностью P и $1-P$, например



Это должно приводить к образованию в цепи полииамидокислот (ПАК) различных изомерных структур. Однако до настоящего времени не было подходов, позволивших бы оценить подобную разнозвенность ПАК, которая, безусловно, должна вносить определенный вклад в формирование комплекса физико-химических свойств этих полимеров и оказывать влияние на строение и свойства полиимидов на их основе [1–2].

Нам впервые удалось обнаружить такие изомерные структуры в цепи ПАК и количественно оценить их соотношение, используя для исследования метод ЯМР-¹³С-спектроскопии. Объектами исследования были амидокислоты, полученные реакцией при комнатной температуре диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида с анилинфлуореном (полимер) и анилином (модельное соединение) в среде N-метилпирролидона (МП) или ДМСО. В исследованных случаях возможны три изомерные структуры



Спектр ЯМР-¹³С (область 150–160 м.д.) раствора ди-N-фениламида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в ДМСО. Спектр снят на частоте 22,63 Мгц в режиме Фурье-преобразования с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами; число сканирований 32 000

В фрагменте I (или соответственно II) углеродные атомы бензольных колец, связанные с эфирным кислородом, эквивалентны и должны давать один пик в спектре ЯМР- ^{13}C ; в фрагменте III эти углеродные атомы неэквивалентны и должны давать два пика одинаковой интенсивности. В спектрах ЯМР- ^{13}C растворов ПАК (и модельного соединения) в области 155–160 м.д. наблюдается состоящий из 4 пиков сигнал ароматических атомов углерода, связанных с эфирным кислородом (рисунок). Пик с химическим сдвигом 158,8 м.д. принадлежит изомеру I, пик при 157,2 м.д.— изомеру II, два «внешних» пика при 159,5 и 156,5 м.д.— изомеру III. По площадям или интенсивностям этих четырех пиков удалось рассчитать содержание изомерных структур I, II и III и, приняв, что вероятность образования изомера I равна P^2 , изомера II— $(1-P)^2$, а изомера III— $2P(1-P)$, оценить значение P . Для модельного соединения, полученного в растворе ДМСО, соотношение I : II : III=0,34 : 0,17 : 0,49 и $P\simeq 0,6$. Указанные величины зависят от природы диангидрида, амина и растворителя. Для того же модельного соединения в МП I : II : III=0,47 : 0,10 : 0,43 и $P\simeq 0,7$, а для исследованной ПАК I : II : III=0,33 : 0,17 : 0,50 и $P\simeq 0,6$.

Таким образом, нами установлена и количественно оценена разновенность ПАК, полученных реакцией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов и показано, что в исследованном случае раскрытие ангидридного цикла протекает так, что полимерная цепь обогащена структурными фрагментами, содержащими карбоксильные группы в *пара*-положении к простой эфирной связи.

*С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев,
Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним,
Т. Н. Спирина, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина*

Поступило в редакцию
24 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
2. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.

УДК 541.64 : 539.2 : 542.61

АНОМАЛИИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МИЦЕЛЛ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При исследовании поведения блок-сополимеров стирола с бутадиеном ($M=29\,000$, 45 вес.% стирола) (СБ) в смесях перекрестно-селективных растворителей нами обнаружено, что с введением в мицеллярный раствор СБ в *n*-гексане (селективный растворитель для полибутадиенового блока) 20 об.% уксусноэтилового эфира (УЭЭ) — селективного растворителя для полистирольного блока — наблюдается резкое возрастание мутности исследуемой системы (рисунок, кривая 1) и потеря раствором термодинамической устойчивости. Добавление в раствор СБ УЭЭ приводит к росту параметра растворимости от 7,2 (для *n*-гексана) до 7,96 (для 40 об.% УЭЭ в смеси), что свидетельствует об улучшении качества растворителя для сополимера ($\delta_{\text{СВ}}=8,33$). Факт потери термодинамической устойчивости системы при улучшении термодинамического качества растворителя вызывает удивление. Поэтому в дальнейшем нами подробно исследована зависимость среднемицеллярных весов от состава смешанного растворителя (кривая 2). Установлено, что эта зависимость имеет немонотонный характер. Увеличение содержания УЭЭ в смеси до 20 об.% приводит к возрастианию среднемицеллярного веса. Дальнейшее увеличение содержания