

Таким образом, барийорганические соединения отличаются весьма своеобразным поведением, сочетая характерную для лития высокую способность к 1,4-полимеризации бутадиена с низкой склонностью к сольватации, присущей щелочным металлам с большим ионным радиусом.

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

Поступила в редакцию
20 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Арест-Якубович, Л. Н. Москаленко, Высокомолек. соед., **A13**, 1241, 1971.
 2. Р. В. Басова, В. Н. Свиридович, Е. Е. Малкера, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, **212**, 1131, 1973.
 3. В. I. Nakhamovich, R. V. Basova, A. A. Arrest-Yakubovich, J. Macromol. Sci., **A9**, 575, 1975.
 4. А. Р. Гантмахер, В сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 173.
 5. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **3**, 1003, 1961.
 6. Ю. Л. Спирик, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **146**, 368, 1962.
 7. I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569, 1961.
 8. I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci., **42**, 299, 1960.
 9. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловьев, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **149**, 1067, 1963.

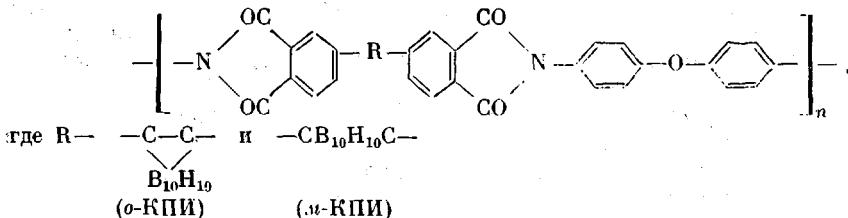
УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ С ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ

**В. С. Воищев, Т. А. Бурцева, О. В. Воищева,
П. М. Валецкий, В. В. Коршак**

Введение в макромолекулы полиимидов дифенил-*o*- и *m*-карборановых фрагментов существенно влияет на их свойства, в частности на температуры размягчения, растворимость и термостойкость [1]. Одной из отличительных особенностей карборансодержащих полиимидов (ПИ) является их хорошая растворимость в аprotонных диполярных растворителях, хлорированных углеводородах, диоксане, тетрагидрофуране и других, из растворов которых они образуют прочные пленки. Электрические свойства этих полимеров ранее не исследовались. В этой связи представлялось интересным изучение электропроводности и диэлектрических свойств карборансодержащих ПИ в широком интервале температур для сравнения их с соответствующими свойствами уже известных ПИ и для углубления понимания электронных явлений, происходящих в исследуемых системах, а также характера их молекулярной подвижности.

В настоящей работе изучены свойства карборансодержащих ПИ с элементарными звеньями следующего строения:



Полимеры синтезировали по описанной ранее методике [1]. Образцы пленок толщиной 18–20 мкм получали поливом из растворов полимеров в тетрахлорэтане. Перед испытанием пленки прогревали 30 мин. при 350° и остаточном давлении 10⁻³ тор.

Методики определения удельной объемной электропроводности γ_v , диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ описаны ранее [2–5].

На рис. 1 показаны температурные зависимости $\lg \gamma_v$ для *o*- и *m*-КПИ, а также для сравнения для полициромеллитимидной (ПМ) пленки. На кривых зависимости $\lg \gamma_v \sim 1/T$ наблюдаются перегибы при температурах T_p , соответствующих температурам размягчения T_p полимеров, определенным из термомеханических кривых (таблица). В области T_p наблюдается характерное для полигетероариленов увеличение термической энергии активации процесса электропроводности $E_2 > E_1$. Величины удвоенной энергии активации процесса электропроводности $2E_1$, определенной в интервале 180° – T_p для *o*- и *m*-КПИ, совпадают с энергией длинноволнового края оптического поглощения $E_{\text{опт}}$ в пределах ошибки измерения, что позволяет говорить о собственной проводимости полимеров в этой области температур, т. е. о механизме электропроводности, определяемом их собственным энергетическим спектром. Карборансодержащие ПИ характеризуются весьма низкой электропроводностью, причем при 190° γ_v для *m*-КПИ и ПМ-пленок практически совпадают. ПИ с *o*-карборановыми фрагментами в цепи обладают несколько большей электропроводностью по сравнению с *m*-карборансодержащими ПИ во всем исследуемом интервале температур.

Важно отметить, что возрастание электропроводности при переходе от *m*-КПИ к *o*-КПИ сопровождается снижением энергии активации процесса электропроводности, что характерно для полигетероариленов в области собственной проводимости [3, 4]. Согласно работе [6], ПИ можно считать своеобразным видом комплексов с переносом заряда, в которых донорные (остатки диаминов) и акцепторные (остатки ароматических диангидридов) единицы чередуются в полимерной цепи. Поэтому изменение электрических параметров при переходе от *m*-КПИ к *o*-КПИ, на наш взгляд, может быть обусловлено усилением обменного электронного взаимодействия между соответствующими донорными и акцепторными фрагментами макроцепей.

Таким образом, можно считать экспериментально установленным фактом, что электропроводность карборансодержащих ПИ в области 180° – T_p является собственной и определяется строением карборанового ядра.

Известно [7, 8], что π-сопряжение карборанового ядра с бензольным кольцом практически отсутствует, что позволяет считать возможным вращение вокруг связи $C_{\text{карб}} - C_{\text{ар}}$. При этом заторможенность вращения должна определяться характером включения карборанового ядра в элементарное звено. В связи с этим были изучены релаксационные процессы карборансодержащих ПИ, что позволило более глубоко понять особенности движений различных кинетических единиц ПИ.

На рис. 2 приведены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' для *o*-КПИ и *m*-КПИ и ПИ на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. В области 160–180°

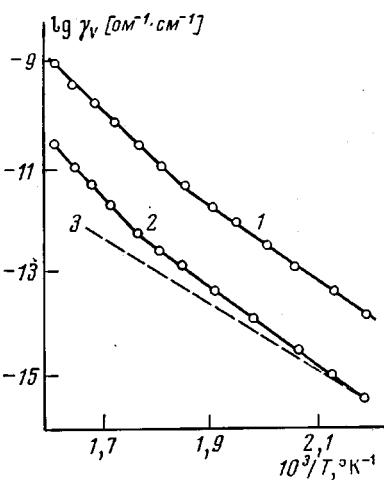


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности образцов *o*-КПИ (1), *m*-КПИ (2) и ПМ (3)

наблюдаются широкие максимумы релаксационных диэлектрических потерь для трех полимеров. Подобный релаксационный процесс для упомянутого выше полимера без карборана наблюдали в работах [9, 10], однако мнения различных авторов по поводу происхождения этого процесса рас-

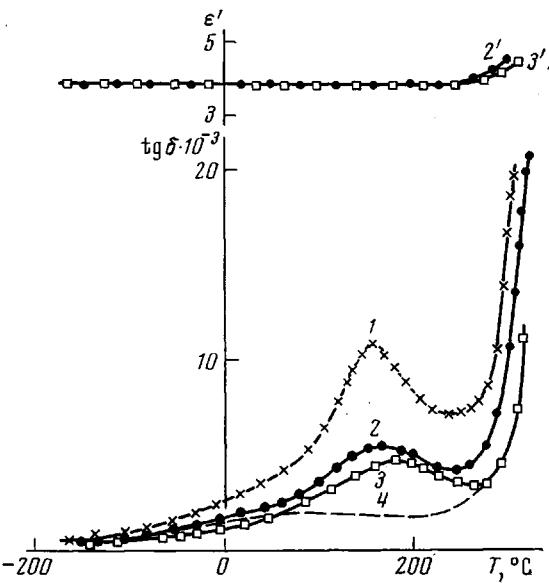


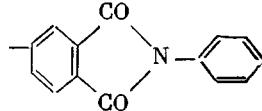
Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (1-4) и ϵ' ($2'$, $3'$) ДФО (1), m -КПИ (2, $2'$), о-КПИ ($3'$) и ПМ (4)

ходятся. Одни связывают наблюдаемый $\operatorname{tg} \delta$ с оставшимися концевыми незациклизованными группами, другие — с вращательными движениями дифенилоксидных групп. Сравнивая температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПИ, имеющих два гибких элемента в элементарном звене: полимер, получен-

Электрофизические параметры полипимидов с 1,2 и 1,7-дифенилкарборановыми фрагментами в цепи

Структурная формула элементарного звена ПИ	Шифр	Термическая энергия активации процесса электропроводности, eV		$E_{\text{опт}}$, эВ	$T_{\text{п.}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{р.}}$, $^{\circ}\text{C}$	Диэлектрические показатели при 23° C и частоте $\sim 10^6 \text{ Гц}$	
		E_1	E_2				ϵ' $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-3}$	
<chem>*N(OC(=O)c1ccc(cc1)C(*)C(=O)Oc2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)OC(=O)c4ccc(cc4)C(*)C(=O)Oc5ccc(cc5)-c6ccc(cc6)N(*)C(=O)c7ccc(cc7)C(*)C(=O)Oc8ccc(cc8)-c9ccc(cc9)N(*)C(=O)c1ccc(cc1)C(*)C(=O)Oc10ccc(cc10)-c11ccc(cc11)N(*)C(=O)c12ccc(cc12)C(*)C(=O)Oc13ccc(cc13)-c14ccc(cc14)N(*)C(=O)c15ccc(cc15)C(*)C(=O)Oc16ccc(cc16)-c17ccc(cc17)N(*)C(=O)c18ccc(cc18)C(*)C(=O)Oc19ccc(cc19)-c20ccc(cc20)N(*)C(=O)c21ccc(cc21)C(*)C(=O)Oc22ccc(cc22)-c23ccc(cc23)N(*)C(=O)c24ccc(cc24)C(*)C(=O)Oc25ccc(cc25)-c26ccc(cc26)N(*)C(=O)c27ccc(cc27)C(*)C(=O)Oc28ccc(cc28)-c29ccc(cc29)N(*)C(=O)c30ccc(cc30)C(*)C(=O)Oc31ccc(cc31)-c32ccc(cc32)N(*)C(=O)c33ccc(cc33)C(*)C(=O)Oc34ccc(cc34)-c35ccc(cc35)N(*)C(=O)c36ccc(cc36)C(*)C(=O)Oc37ccc(cc37)-c38ccc(cc38)N(*)C(=O)c39ccc(cc39)C(*)C(=O)Oc40ccc(cc40)-c41ccc(cc41)N(*)C(=O)c42ccc(cc42)C(*)C(=O)Oc43ccc(cc43)-c44ccc(cc44)N(*)C(=O)c45ccc(cc45)C(*)C(=O)Oc46ccc(cc46)-c47ccc(cc47)N(*)C(=O)c48ccc(cc48)C(*)C(=O)Oc49ccc(cc49)-c50ccc(cc50)N(*)C(=O)c51ccc(cc51)C(*)C(=O)Oc52ccc(cc52)-c53ccc(cc53)N(*)C(=O)c54ccc(cc54)C(*)C(=O)Oc55ccc(cc55)-c56ccc(cc56)N(*)C(=O)c57ccc(cc57)C(*)C(=O)Oc58ccc(cc58)-c59ccc(cc59)N(*)C(=O)c60ccc(cc60)C(*)C(=O)Oc61ccc(cc61)-c62ccc(cc62)N(*)C(=O)c63ccc(cc63)C(*)C(=O)Oc64ccc(cc64)-c65ccc(cc65)N(*)C(=O)c66ccc(cc66)C(*)C(=O)Oc67ccc(cc67)-c68ccc(cc68)N(*)C(=O)c69ccc(cc69)C(*)C(=O)Oc70ccc(cc70)-c71ccc(cc71)N(*)C(=O)c72ccc(cc72)C(*)C(=O)Oc73ccc(cc73)-c74ccc(cc74)N(*)C(=O)c75ccc(cc75)C(*)C(=O)Oc76ccc(cc76)-c77ccc(cc77)N(*)C(=O)c78ccc(cc78)C(*)C(=O)Oc79ccc(cc79)-c80ccc(cc80)N(*)C(=O)c81ccc(cc81)C(*)C(=O)Oc82ccc(cc82)-c83ccc(cc83)N(*)C(=O)c84ccc(cc84)C(*)C(=O)Oc85ccc(cc85)-c86ccc(cc86)N(*)C(=O)c87ccc(cc87)C(*)C(=O)Oc88ccc(cc88)-c89ccc(cc89)N(*)C(=O)c90ccc(cc90)C(*)C(=O)Oc91ccc(cc91)-c92ccc(cc92)N(*)C(=O)c93ccc(cc93)C(*)C(=O)Oc94ccc(cc94)-c95ccc(cc95)N(*)C(=O)c96ccc(cc96)C(*)C(=O)Oc97ccc(cc97)-c98ccc(cc98)N(*)C(=O)c99ccc(cc99)C(*)C(=O)Oc100ccc(cc100)-c101ccc(cc101)N(*)C(=O)c102ccc(cc102)C(*)C(=O)Oc103ccc(cc103)-c104ccc(cc104)N(*)C(=O)c105ccc(cc105)C(*)C(=O)Oc106ccc(cc106)-c107ccc(cc107)N(*)C(=O)c108ccc(cc108)C(*)C(=O)Oc109ccc(cc109)-c110ccc(cc110)N(*)C(=O)c111ccc(cc111)C(*)C(=O)Oc112ccc(cc112)-c113ccc(cc113)N(*)C(=O)c114ccc(cc114)C(*)C(=O)Oc115ccc(cc115)-c116ccc(cc116)N(*)C(=O)c117ccc(cc117)C(*)C(=O)Oc118ccc(cc118)-c119ccc(cc119)N(*)C(=O)c120ccc(cc120)C(*)C(=O)Oc121ccc(cc121)-c122ccc(cc122)N(*)C(=O)c123ccc(cc123)C(*)C(=O)Oc124ccc(cc124)-c125ccc(cc125)N(*)C(=O)c126ccc(cc126)C(*)C(=O)Oc127ccc(cc127)-c128ccc(cc128)N(*)C(=O)c129ccc(cc129)C(*)C(=O)Oc130ccc(cc130)-c131ccc(cc131)N(*)C(=O)c132ccc(cc132)C(*)C(=O)Oc133ccc(cc133)-c134ccc(cc134)N(*)C(=O)c135ccc(cc135)C(*)C(=O)Oc136ccc(cc136)-c137ccc(cc137)N(*)C(=O)c138ccc(cc138)C(*)C(=O)Oc139ccc(cc139)-c140ccc(cc140)N(*)C(=O)c141ccc(cc141)C(*)C(=O)Oc142ccc(cc142)-c143ccc(cc143)N(*)C(=O)c144ccc(cc144)C(*)C(=O)Oc145ccc(cc145)-c146ccc(cc146)N(*)C(=O)c147ccc(cc147)C(*)C(=O)Oc148ccc(cc148)-c149ccc(cc149)N(*)C(=O)c150ccc(cc150)C(*)C(=O)Oc151ccc(cc151)-c152ccc(cc152)N(*)C(=O)c153ccc(cc153)C(*)C(=O)Oc154ccc(cc154)-c155ccc(cc155)N(*)C(=O)c156ccc(cc156)C(*)C(=O)Oc157ccc(cc157)-c158ccc(cc158)N(*)C(=O)c159ccc(cc159)C(*)C(=O)Oc160ccc(cc160)-c161ccc(cc161)N(*)C(=O)c162ccc(cc162)C(*)C(=O)Oc163ccc(cc163)-c164ccc(cc164)N(*)C(=O)c165ccc(cc165)C(*)C(=O)Oc166ccc(cc166)-c167ccc(cc167)N(*)C(=O)c168ccc(cc168)C(*)C(=O)Oc169ccc(cc169)-c170ccc(cc170)N(*)C(=O)c171ccc(cc171)C(*)C(=O)Oc172ccc(cc172)-c173ccc(cc173)N(*)C(=O)c174ccc(cc174)C(*)C(=O)Oc175ccc(cc175)-c176ccc(cc176)N(*)C(=O)c177ccc(cc177)C(*)C(=O)Oc178ccc(cc178)-c179ccc(cc179)N(*)C(=O)c180ccc(cc180)C(*)C(=O)Oc181ccc(cc181)-c182ccc(cc182)N(*)C(=O)c183ccc(cc183)C(*)C(=O)Oc184ccc(cc184)-c185ccc(cc185)N(*)C(=O)c186ccc(cc186)C(*)C(=O)Oc187ccc(cc187)-c188ccc(cc188)N(*)C(=O)c189ccc(cc189)C(*)C(=O)Oc190ccc(cc190)-c191ccc(cc191)N(*)C(=O)c192ccc(cc192)C(*)C(=O)Oc193ccc(cc193)-c194ccc(cc194)N(*)C(=O)c195ccc(cc195)C(*)C(=O)Oc196ccc(cc196)-c197ccc(cc197)N(*)C(=O)c198ccc(cc198)C(*)C(=O)Oc199ccc(cc199)-c200ccc(cc200)N(*)C(=O)c201ccc(cc201)C(*)C(=O)Oc202ccc(cc202)-c203ccc(cc203)N(*)C(=O)c204ccc(cc204)C(*)C(=O)Oc205ccc(cc205)-c206ccc(cc206)N(*)C(=O)c207ccc(cc207)C(*)C(=O)Oc208ccc(cc208)-c209ccc(cc209)N(*)C(=O)c210ccc(cc210)C(*)C(=O)Oc211ccc(cc211)-c212ccc(cc212)N(*)C(=O)c213ccc(cc213)C(*)C(=O)Oc214ccc(cc214)-c215ccc(cc215)N(*)C(=O)c216ccc(cc216)C(*)C(=O)Oc217ccc(cc217)-c218ccc(cc218)N(*)C(=O)c219ccc(cc219)C(*)C(=O)Oc220ccc(cc220)-c221ccc(cc221)N(*)C(=O)c222ccc(cc222)C(*)C(=O)Oc223ccc(cc223)-c224ccc(cc224)N(*)C(=O)c225ccc(cc225)C(*)C(=O)Oc226ccc(cc226)-c227ccc(cc227)N(*)C(=O)c228ccc(cc228)C(*)C(=O)Oc229ccc(cc229)-c230ccc(cc230)N(*)C(=O)c231ccc(cc231)C(*)C(=O)Oc232ccc(cc232)-c233ccc(cc233)N(*)C(=O)c234ccc(cc234)C(*)C(=O)Oc235ccc(cc235)-c236ccc(cc236)N(*)C(=O)c237ccc(cc237)C(*)C(=O)Oc238ccc(cc238)-c239ccc(cc239)N(*)C(=O)c240ccc(cc240)C(*)C(=O)Oc241ccc(cc241)-c242ccc(cc242)N(*)C(=O)c243ccc(cc243)C(*)C(=O)Oc244ccc(cc244)-c245ccc(cc245)N(*)C(=O)c246ccc(cc246)C(*)C(=O)Oc247ccc(cc247)-c248ccc(cc248)N(*)C(=O)c249ccc(cc249)C(*)C(=O)Oc250ccc(cc250)-c251ccc(cc251)N(*)C(=O)c252ccc(cc252)C(*)C(=O)Oc253ccc(cc253)-c254ccc(cc254)N(*)C(=O)c255ccc(cc255)C(*)C(=O)Oc256ccc(cc256)-c257ccc(cc257)N(*)C(=O)c258ccc(cc258)C(*)C(=O)Oc259ccc(cc259)-c260ccc(cc260)N(*)C(=O)c261ccc(cc261)C(*)C(=O)Oc262ccc(cc262)-c263ccc(cc263)N(*)C(=O)c264ccc(cc264)C(*)C(=O)Oc265ccc(cc265)-c266ccc(cc266)N(*)C(=O)c267ccc(cc267)C(*)C(=O)Oc268ccc(cc268)-c269ccc(cc269)N(*)C(=O)c270ccc(cc270)C(*)C(=O)Oc271ccc(cc271)-c272ccc(cc272)N(*)C(=O)c273ccc(cc273)C(*)C(=O)Oc274ccc(cc274)-c275ccc(cc275)N(*)C(=O)c276ccc(cc276)C(*)C(=O)Oc277ccc(cc277)-c278ccc(cc278)N(*)C(=O)c279ccc(cc279)C(*)C(=O)Oc280ccc(cc280)-c281ccc(cc281)N(*)C(=O)c282ccc(cc282)C(*)C(=O)Oc283ccc(cc283)-c284ccc(cc284)N(*)C(=O)c285ccc(cc285)C(*)C(=O)Oc286ccc(cc286)-c287ccc(cc287)N(*)C(=O)c288ccc(cc288)C(*)C(=O)Oc289ccc(cc289)-c290ccc(cc290)N(*)C(=O)c291ccc(cc291)C(*)C(=O)Oc292ccc(cc292)-c293ccc(cc293)N(*)C(=O)c294ccc(cc294)C(*)C(=O)Oc295ccc(cc295)-c296ccc(cc296)N(*)C(=O)c297ccc(cc297)C(*)C(=O)Oc298ccc(cc298)-c299ccc(cc299)N(*)C(=O)c299ccc(cc299)C(*)C(=O)Oc300ccc(cc300)-c301ccc(cc301)N(*)C(=O)c302ccc(cc302)C(*)C(=O)Oc303ccc(cc303)-c304ccc(cc304)N(*)C(=O)c305ccc(cc305)C(*)C(=O)Oc306ccc(cc306)-c307ccc(cc307)N(*)C(=O)c308ccc(cc308)C(*)C(=O)Oc309ccc(cc309)-c310ccc(cc310)N(*)C(=O)c311ccc(cc311)C(*)C(=O)Oc312ccc(cc312)-c313ccc(cc313)N(*)C(=O)c314ccc(cc314)C(*)C(=O)Oc315ccc(cc315)-c316ccc(cc316)N(*)C(=O)c317ccc(cc317)C(*)C(=O)Oc318ccc(cc318)-c319ccc(cc319)N(*)C(=O)c320ccc(cc320)C(*)C(=O)Oc321ccc(cc321)-c322ccc(cc322)N(*)C(=O)c323ccc(cc323)C(*)C(=O)Oc324ccc(cc324)-c325ccc(cc325)N(*)C(=O)c326ccc(cc326)C(*)C(=O)Oc327ccc(cc327)-c328ccc(cc328)N(*)C(=O)c329ccc(cc329)C(*)C(=O)Oc330ccc(cc330)-c331ccc(cc331)N(*)C(=O)c332ccc(cc332)C(*)C(=O)Oc333ccc(cc333)-c334ccc(cc334)N(*)C(=O)c335ccc(cc335)C(*)C(=O)Oc336ccc(cc336)-c337ccc(cc337)N(*)C(=O)c338ccc(cc338)C(*)C(=O)Oc339ccc(cc339)-c340ccc(cc340)N(*)C(=O)c341ccc(cc341)C(*)C(=O)Oc342ccc(cc342)-c343ccc(cc343)N(*)C(=O)c344ccc(cc344)C(*)C(=O)Oc345ccc(cc345)-c346ccc(cc346)N(*)C(=O)c347ccc(cc347)C(*)C(=O)Oc348ccc(cc348)-c349ccc(cc349)N(*)C(=O)c350ccc(cc350)C(*)C(=O)Oc351ccc(cc351)-c352ccc(cc352)N(*)C(=O)c353ccc(cc353)C(*)C(=O)Oc354ccc(cc354)-c355ccc(cc355)N(*)C(=O)c356ccc(cc356)C(*)C(=O)Oc357ccc(cc357)-c358ccc(cc358)N(*)C(=O)c359ccc(cc359)C(*)C(=O)Oc360ccc(cc360)-c361ccc(cc361)N(*)C(=O)c362ccc(cc362)C(*)C(=O)Oc363ccc(cc363)-c364ccc(cc364)N(*)C(=O)c365ccc(cc365)C(*)C(=O)Oc366ccc(cc366)-c367ccc(cc367)N(*)C(=O)c368ccc(cc368)C(*)C(=O)Oc369ccc(cc369)-c370ccc(cc370)N(*)C(=O)c371ccc(cc371)C(*)C(=O)Oc372ccc(cc372)-c373ccc(cc373)N(*)C(=O)c374ccc(cc374)C(*)C(=O)Oc375ccc(cc375)-c376ccc(cc376)N(*)C(=O)c377ccc(cc377)C(*)C(=O)Oc378ccc(cc378)-c379ccc(cc379)N(*)C(=O)c380ccc(cc380)C(*)C(=O)Oc381ccc(cc381)-c382ccc(cc382)N(*)C(=O)c383ccc(cc383)C(*)C(=O)Oc384ccc(cc384)-c385ccc(cc385)N(*)C(=O)c386ccc(cc386)C(*)C(=O)Oc387ccc(cc387)-c388ccc(cc388)N(*)C(=O)c389ccc(cc389)C(*)C(=O)Oc390ccc(cc390)-c391ccc(cc391)N(*)C(=O)c392ccc(cc392)C(*)C(=O)Oc393ccc(cc393)-c394ccc(cc394)N(*)C(=O)c395ccc(cc395)C(*)C(=O)Oc396ccc(cc396)-c397ccc(cc397)N(*)C(=O)c398ccc(cc398)C(*)C(=O)Oc399ccc(cc399)-c400ccc(cc400)N(*)C(=O)c401ccc(cc401)C(*)C(=O)Oc402ccc(cc402)-c403ccc(cc403)N(*)C(=O)c404ccc(cc404)C(*)C(=O)Oc405ccc(cc405)-c406ccc(cc406)N(*)C(=O)c407ccc(cc407)C(*)C(=O)Oc408ccc(cc408)-c409ccc(cc409)N(*)C(=O)c410ccc(cc410)C(*)C(=O)Oc411ccc(cc411)-c412ccc(cc412)N(*)C(=O)c413ccc(cc413)C(*)C(=O)Oc414ccc(cc414)-c415ccc(cc415)N(*)C(=O)c416ccc(cc416)C(*)C(=O)Oc417ccc(cc417)-c418ccc(cc418)N(*)C(=O)c419ccc(cc419)C(*)C(=O)Oc420ccc(cc420)-c421ccc(cc421)N(*)C(=O)c422ccc(cc422)C(*)C(=O)Oc423ccc(cc423)-c424ccc(cc424)N(*)C(=O)c425ccc(cc425)C(*)C(=O)Oc426ccc(cc426)-c427ccc(cc427)N(*)C(=O)c428ccc(cc428)C(*)C(=O)Oc429ccc(cc429)-c430ccc(cc430)N(*)C(=O)c431ccc(cc431)C(*)C(=O)Oc432ccc(cc432)-c433ccc(cc433)N(*)C(=O)c434ccc(cc434)C(*)C(=O)Oc435ccc(cc435)-c436ccc(cc436)N(*)C(=O)c437ccc(cc437)C(*)C(=O)Oc438ccc(cc438)-c439ccc(cc439)N(*)C(=O)c440ccc(cc440)C(*)C(=O)Oc441ccc(cc441)-c442ccc(cc442)N(*)C(=O)c443ccc(cc443)C(*)C(=O)Oc444ccc(cc444)-c445ccc(cc445)N(*)C(=O)c446ccc(cc446)C(*)C(=O)Oc447ccc(cc447)-c448ccc(cc448)N(*)C(=O)c449ccc(cc449)C(*)C(=O)Oc450ccc(cc450)-c451ccc(cc451)N(*)C(=O)c452ccc(cc452)C(*)C(=O)Oc453ccc(cc453)-c454ccc(cc454)N(*)C(=O)c455ccc(cc455)C(*)C(=O)Oc456ccc(cc456)-c457ccc(cc457)N(*)C(=O)c458ccc(cc458)C(*)C(=O)Oc459ccc(cc459)-c460ccc(cc460)N(*)C(=O)c461ccc(cc461)C(*)C(=O)Oc462ccc(cc462)-c463ccc(cc463)N(*)C(=O)c464ccc(cc464)C(*)C(=O)Oc465ccc(cc465)-c466ccc(cc466)N(*)C(=O)c467ccc(cc467)C(*)C(=O)Oc468ccc(cc468)-c469ccc(cc469)N(*)C(=O)c470ccc(cc470)C(*)C(=O)Oc471ccc(cc471)-c472ccc(cc472)N(*)C(=O)c473ccc(cc473)C(*)C(=O)Oc474ccc(cc474)-c475ccc(cc475)N(*)C(=O)c476ccc(cc476)C(*)C(=O)Oc477ccc(cc477)-c478ccc(cc478)N(*)C(=O)c479ccc(cc479)C(*)C(=O)Oc480ccc(cc480)-c481ccc(cc481)N(*)C(=O)c482ccc(cc482)C(*)C(=O)Oc483ccc(cc483)-c484ccc(cc484)N(*)C(=O)c485ccc(cc485)C(*)C(=O)Oc486ccc(cc486)-c487ccc(cc487)N(*)C(=O)c488ccc(cc488)C(*)C(=O)Oc489ccc(cc489)-c490ccc(cc490)N(*)C(=O)c491ccc(cc491)C(*)C(=O)Oc492ccc(cc492)-c493ccc(cc493)N(*)C(=O)c494ccc(cc494)C(*)C(=O)Oc495ccc(cc495)-c496ccc(cc496)N(*)C(=O)c497ccc(cc497)C(*)C(=O)Oc498ccc(cc498)-c499ccc(cc499)N(*)C(=O)c500ccc(cc500)C(*)C(=O)Oc501ccc(cc501)-c502ccc(cc502)N(*)C(=O)c503ccc(cc503)C(*)C(=O)Oc504ccc(cc504)-c505ccc(cc505)N(*)C(=O)c506ccc(cc506)C(*)C(=O)Oc507ccc(cc507)-c508ccc(cc508)N(*)C(=O)c509ccc(cc509)C(*)C(=O)Oc510ccc(cc510)-c511ccc(cc511)N(*)C(=O)c512ccc(cc512)C(*)C(=O)Oc513ccc(cc513)-c514ccc(cc514)N(*)C(=O)c515ccc(cc515)C(*)C(=O)Oc516ccc(cc516)-c517ccc(cc517)N(*)C(=O)c518ccc(cc518)C(*)C(=O)Oc519ccc(cc519)-c520ccc(cc520)N(*)C(=O)c521ccc(cc521)C(*)C(=O)Oc522ccc(cc522)-c523ccc(cc523)N(*)C(=O)c524ccc(cc524)C(*)C(=O)Oc525ccc(cc525)-c526ccc(cc526)N(*)C(=O)c527ccc(cc527)C(*)C(=O)Oc528ccc(cc528)-c529ccc(cc529)N(*)C(=O)c530ccc(cc530)C(*)C(=O)Oc531ccc(cc531)-c532ccc(cc532)N(*)C(=O)c533ccc(cc533)C(*)C(=O)Oc534ccc(cc534)-c535ccc(cc535)N(*)C(=O)c536ccc(cc536)C(*)C(=O)Oc537ccc(cc537)-c538ccc(cc538)N(*)C(=O)c539ccc(cc539)C(*)C(=O)Oc540ccc(cc540)-c541ccc(cc541)N(*)C(=O)c542ccc(cc542)C(*)C(=O)Oc543ccc(cc543)-c544ccc(cc544)N(*)C(=O)c545ccc(cc545)C(*)C(=O)Oc546ccc(cc546)-c547ccc(cc547)N(*)C(=O)c548ccc(cc548)C(*)C(=O)Oc549ccc(cc549)-c550ccc(cc550)N(*)C(=O)c551ccc(cc551)C(*)C(=O)Oc552ccc(cc552)-c553ccc(cc553)N(*)C(=O)c554ccc(cc554)C(*)C(=O)Oc555ccc(cc555)-c556ccc(cc556)N(*)C(=O)c557ccc(cc557)C(*)C(=O)Oc558ccc(cc558)-c559ccc(cc559)N(*)C(=O)c560ccc(cc560)C(*)C(=O)Oc561ccc(cc561)-c562ccc(cc562)N(*)C(=O)c563ccc(cc563)C(*)C(=O)Oc564ccc(cc564)-c565ccc(cc565)N(*)C(=O)c566ccc(cc566)C(*)C(=O)Oc567ccc(cc567)-c568ccc(cc568)N(*)C(=O)c569ccc(cc569)C(*)C(=O)Oc570ccc(cc570)-c571ccc(cc571)N(*)C(=O)c572ccc(cc572)C(*)C(=O)Oc573ccc(cc573)-c574ccc(cc574)N(*)C(=O)c575ccc(cc575)C(*)C(=O)Oc576ccc(cc576)-c577ccc(cc577)N(*)C(=O)c578ccc(cc578)C(*)C(=O)Oc579ccc(cc579)-c580ccc(cc580)N(*)C(=O)c581ccc(cc581)C(*)C(=O)Oc582ccc(cc582)-c583ccc(cc583)N(*)C(=O)c584ccc(cc584)C(*)C(=O)Oc585ccc(cc585)-c586ccc(cc586)N(*)C(=O)c587ccc(cc587)C(*)C(=O)Oc588ccc(cc588)-c589ccc(cc589)N(*)C(=O)c590ccc(cc590)C(*)C(=O)Oc591ccc(cc591)-c592ccc(cc592)N(*)C(=O)c593ccc(cc593)C(*)C(=O)Oc594ccc(cc594)-c595ccc(cc595)N(*)C(=O)c596ccc(cc596)C(*)C(=O)Oc597ccc(cc597)-c598ccc(cc598)N(*)C(=O)c599ccc(cc599)C(*)C(=O)Oc600ccc(cc600)-c601ccc(cc601)N(*)C(=O)c602ccc(cc602)C(*)C(=O)Oc603ccc(cc603)-c604ccc(cc604)N(*)C(=O)c605ccc(cc605)C(*)C(=O)Oc606ccc(cc606)-c607ccc(cc607)N(*)C(=O)c608ccc(cc608)C(*)C(=O)Oc609ccc(cc609)-c610ccc(cc610)N(*)C(=O)c611ccc(cc611)C(*)C(=O)Oc612ccc(cc612)-c613ccc(cc613)N(*)C(=O)c614ccc(cc614)C(*)C(=O)Oc615ccc(cc615)-c616ccc(cc616)N(*)C(=O)c617ccc(cc617)C(*)C(=O)Oc618ccc(cc618)-c619ccc(cc619)N(*)C(=O)c620ccc(cc620)C(*)C(=O)Oc621ccc(cc621)-c622ccc(cc622)N(*)C(=O)c623ccc(cc623)C(*)C(=O)Oc624ccc(cc624)-c625ccc(cc625)N(*)C(=O)c626ccc(cc626)C(*)C(=O)Oc627ccc(cc627)-c628ccc(cc628)N(*)C(=O)c629ccc(cc629)C(*)C(=O)Oc630ccc(cc630)-c631ccc(cc631)N(*)C(=O)c632ccc(cc632)C(*)C(=O)Oc633ccc(cc633)-c634ccc(cc634)N(*)C(=O)c635ccc(cc635)C(*)C(=O)Oc636ccc(cc636)-c637ccc(cc637)N(*)C(=O)c638ccc(cc638)C(*)C(=O)Oc639ccc(cc639)-c640ccc(cc640)N(*)C(=O)c641ccc(cc641)C(*)C(=O)Oc642ccc(cc642)-c643ccc(cc643)N(*)C(=O)c644ccc(cc644)C(*)C(=O)Oc645ccc(cc645)-c646ccc(cc646)N(*)C(=O)c647ccc(cc647)C(*)C(=O)Oc648ccc(cc648)-c649ccc(cc649)N(*)C(=O)c650ccc(cc650)C(*)C(=O)Oc651ccc(cc651)-c652ccc(cc652)N(*)C(=O)c653ccc(cc653)C(*)C(=O)Oc654ccc(cc654)-c655ccc(cc655)N(*)C(=O)c656ccc(cc656)C(*)C(=O)Oc657ccc(cc657)-c658ccc(cc658)N(*)C(=O)c659ccc(cc659)C(*)C(=O)Oc660ccc(cc660)-c661ccc(cc661)N(*)C(=O)c662ccc(cc662)C(*)C(=O)Oc663ccc(cc663)-c664ccc(cc664)N(*)C(=O)c665ccc(cc665)C(*)C(=O)Oc666ccc(cc666)-c667ccc(cc667)N(*)C(=O)c668ccc(cc668)C(*)C(=O)Oc669ccc(cc669)-c670ccc(cc670)N(*)C(=O)c671ccc(cc671)C(*)C(=O)Oc672ccc(cc672)-c673ccc(cc673)N(*)C(=O)c674ccc(cc674)C(*)C(=O)Oc675ccc(cc675)-c676ccc(cc676)N(*)C(=O)c677ccc(cc677)C(*)C(=O)Oc678ccc(cc678)-c679ccc(cc679)N(*)C(=O)c680ccc(cc680)C(*)C(=O)Oc681ccc(cc681)-c682ccc(cc682)N(*)C(=O)c683ccc(cc683)C(*)C(=O)Oc684ccc(cc684)-c685ccc(cc685)N(*)C(=O)c686ccc(cc686)C(*)C(=O)Oc687ccc(cc687)-c688ccc(cc688)N(*)C(=O)c689ccc(cc689)C(*)C(=O)Oc690ccc(cc690)-c691ccc(cc691)N(*)C(=O)c692ccc(cc692)C(*)C(=O)Oc693ccc(cc693)-c694ccc(cc694)N(*)C(=O)c695ccc(cc695)C(*)C(=O)Oc696ccc(cc696)-c697ccc(cc697)N(*)C(=O)c698ccc(cc698)C(*)C(=O)Oc699ccc(cc699)-c700ccc(cc700)N(*)C(=O)c701ccc(cc701)C(*)C(=O)Oc702ccc(cc702)-c703ccc(cc703)N(*)C(=O)c704ccc(cc704)C(*)C(=O)Oc705ccc(cc705)-c706ccc(cc706)N(*)C(=O)c707ccc(cc707)C(*)C(=O)Oc708ccc(cc708)-c709ccc(cc709)N(*)C(=O)c710ccc(cc710)C(*)C(=O)Oc711ccc(cc711)-c712ccc(cc712)N(*)C(=O)c713ccc(cc713)C(*)C(=O)Oc714ccc(cc714)-c715ccc(cc715)N(*)C(=O)c716ccc(cc716)C(*)C(=O)Oc717ccc(cc717)-c718ccc(cc718)N(*)C(=O)c719ccc(cc719)C(*)C(=O)Oc720ccc(cc720)-c721ccc(cc721)N(*)C(=O)c722ccc(cc722)C(*)C(=O)Oc723ccc(cc723)-c724ccc(cc724)N(*)C(=O)c725ccc(cc725)C(*)C(=O)Oc726ccc(cc726)-c727ccc(cc727)N(*)C(=O)c728ccc(cc728)C(*)C(=O)Oc729ccc(cc729)-c730ccc(cc730)N(*)C(=O)c731ccc(cc731)C(*)C(=O)Oc732ccc(cc732)-c733ccc(cc733)N(*)C(=O)c734ccc(cc734)C(*)C(=O)Oc735ccc(cc735)-c736ccc(cc736)N(*)C(=O)c737ccc(cc737)C(*)C(=O)Oc738ccc(cc738)-c739ccc(cc739)</chem>								

ный на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и ди- ϵ -минодифенилоксида, *o*-КПИ, *m*-КПИ с полипиromелитимидной пленкой, у которой имеется один гибкий элемент (эфирный кислород в диаминном компоненте), а также учитывая ранее опубликованные данные [4], можно заключить, что наблюдаемый релаксационный процесс для *o*- и *m*-КПИ связан с колебаниями гетероциклических фрагментов



относительно связей C_{ap} — карборан — C_{ap} и C_{ap} —O— C_{ap} , а для ПИ, содержащего только дифенилоксидные фрагменты, с колебаниями относительно связей C_{ap} —O— C_{ap} . В ряду ПИ с дифенилоксидными группами (ДФО), *m*-КПИ и *o*-КПИ наблюдается смещение температур максимума $tg \delta$ в сторону больших значений — 160, 165, 180° соответственно, и уменьшение интенсивности релаксационного пика. При этом энергия активации поляризации возрастает в этом ряду с 32 до 37 и 43 ккал/моль, что, очевидно, обусловлено увеличением внутримолекулярных барьеров торможения. В связи с этим наблюдаемый релаксационный процесс можно отнести к внутримолекулярному.

Резкое увеличение $tg \delta$ для всех полимеров в области температур, соответствующих температурам размягчения, происходит, видимо, за счет роста потерь проводимости.

Дизэлектрическая проницаемость исследуемых *m*- и *o*-КПИ одинакова, практически не изменяется в интервале — 170–270° и по численным значениям близка к ПИ, не содержащим карборана.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. А. Бурцева, П. М. Валецкий, В. И. Станко, М. С. Клебанов, Высокомолек. соед., А17, 959, 1975.
2. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Т. А. Гордина, Высокомолек. соед., Б15, 361, 1973.
3. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, О. В. Колников, В. С. Якубович, Б. В. Котов, Высокомолек. соед., Б15, 775, 1973.
4. В. С. Воищев, О. В. Колников, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
5. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, В. С. Якубович, И. Ф. Гайнулин, Пласт. массы, 1973, № 9, 44.
6. Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б15, 378, 1973.
7. Л. А. Лейтус, Л. Е. Виноградова, В. М. Калинин, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 259.
8. T. F. Koetzle, W. N. Lipscomb, Inorgan. Chem., 9, 2743, 1970.
9. Т. И. Борисова, М. М. Бессонов, А. П. Рудаков, Синтез, структура и свойства полимида, «Наука», 1970, стр. 94.
10. В. В. Сурова, Г. А. Лущекин, М. Н. Емельянова, Е. Г. Шкурова, Материалы Всесоюзной конференции «Физика дизэлектриков и перспективы ее развития», т. 2, 1973, стр. 102.

УДК 541.64:539.199:546.65

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ КАРБОНОВЫХ ПОЛИКИСЛОТ

**Е. В. Ануфрьева, Р. А. Громова, Е. В. Кондратьева,
В. Д. Паутов, Т. В. Шевелева**

Известно, что ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) способны к образованию координационных связей с группами C=O молекул [1]. Весьма удобным объектом для обнаружения и изучения этого взаимодействия являются полимерные цепи с карбоксильными группами. Возникновение координационных связей между ионами редкоземельных элементов и