

зовались гидроксильные группы, способные к ассоциации. Последним обстоятельством, по-видимому, можно объяснить раздвоение ЭПР-спектра метки в исходном каучуке на «быструю» и «медленную» составляющие при 23° (рисунок, а). В таблице представлены времена корреляции вращательной диффузии спин-метки τ_c в свободном каучуке и в каучуке, химически связанном с жесткой эпоксидной матрицей, полученной на основе эпоксиды ЭД-20 и метафенилендиамина, при различной температуре. При определении τ_c «медленной» составляющей использовали методы [1] и [2] для диффузионной модели «больших скачков» в области медленных движений. Спектр ЭПР-метки, присоединенной к каучуку в эпоксидной матрице, значительно медленнее размораживается при увеличении температуры, чем в свободном каучуке, причем раздвоение снимается у последнего уже при ~90°, тогда как спектр метки каучука, связанного с эпоксидной матрицей, размораживается сразу после прохождения температуры стеклования эпоксидного полимера, т. е. при ~165° (рисунок, б).

Зависимость времени корреляции от температуры

T, °C	$\tau_c \cdot 10^4$, сек	
	свободный каучук	каучук, припаянный к эпоксидной матрице
23	3,2	3,5
37	2,5	3,0
105	6,6	2,0
150	0,05	1,3
175	—	0,06

По-видимому, жесткая эпоксидная матрица уплотняет каучук, уменьшая гибкость его цепей. Следует отметить, что использование метода спиновой метки может служить еще одним методом определения температуры стеклования полимеров.

Авторы выражают благодарность А. Б. Шапиро за предоставление иминоксильного радикала, содержащего аминогруппу.

А. А. Дадали, В. И. Иржак, В. П. Волков,
В. И. Карцовник, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян

Поступило в редакцию
9 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman, A. U. Volkov, N. N. Korst, Chem. Phys. Letters, 12, 103, 1971.
2. S. A. Goldman, G. V. Bruno, J. H. Freed, J. Phys. Chem., 78, 1858, 1972.

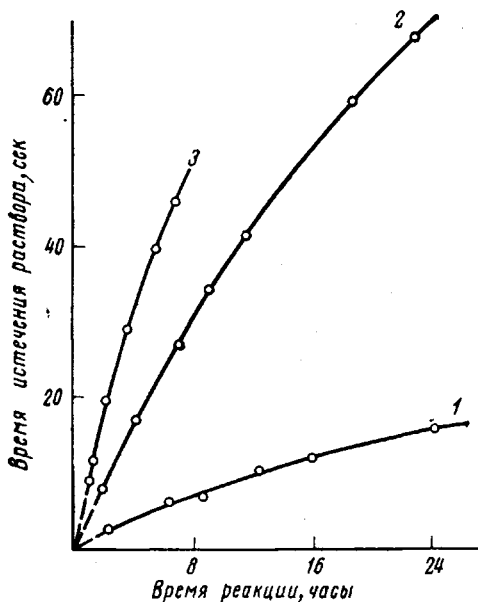
УДК 541.(64+128):542.954

О КАТАЛИЗЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Нами обнаружено, что карбоновые кислоты представляют собой эффективные катализаторы образования полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. Используя, например, в качестве катализатора бензойную кислоту при одностадийной полициклизации мало реакционноспособного диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена, удается за 1 час при 180° получить полиимид с $\bar{M}_w \sim 180\,000$ и количественным выходом. В отсутствие катализатора полимер такой же молекулярной массы образуется только при проведении реакции в течение 10–12 час. при той же

или более высокой температуре. Еще большее значение такой катализ приобретает при синтезе полиимидов с шестичленными имидными циклами; такие полимеры получают с высокой молекулярной массой только в присутствии кислых катализаторов (например, полиимиды на основе диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и малоосновных ароматических диаминов).

При этом карбоновые кислоты основное влияние оказывают на стадию образования амидокислоты, ускоряя раскрытие ангидридного цикла. Как показало изучение скорости образования полиамидокислоты при реакции диангида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилсульфона, в присутствии бензойной кислоты реакция идет значительно быстрее (рисунок).



Изменение во времени вязкости 20%-ного (по объему) раствора полиамидокислоты на основе диангида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилсульфона в N-метилпирролидоне при 25°:

1 — без добавок; 2 — в присутствии бензойной кислоты; 3 — в присутствии N-фенилфталаминовой кислоты. Мольное соотношение диангидрид : диамин : кислота = 1 : 1 : 2,5. Измерения проведены в вискозиметре Уббелодде, диаметр капилляра 1,8 мм, длина — 60 мм

Явление значительного ускорения реакции диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов под действием карбоновых кислот наводит на мысль о том, что таким катализатором могла бы быть и образующаяся на первом этапе реакции полиамидокислота. Хотя N-фенилфталаминовая кислота, моделирующая элементарное звено полиамидокислоты, оказывает примерно такой же каталитический эффект, как и бензойная кислота (рисунок, кривая 3), автокатализ при реакции образования полиамидокислоты пока обнаружить не удалось. Возможно, это обусловлено высокой полярностью растворителей, обычно используемых при синтезе полиамидокислоты, высокой жесткостью ее цепей или малой доступностью карбоксильных групп полиамидокислоты вследствие пространственных препятствий.

С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Чурочкина,
В. В. Коршак

Поступило в редакцию
22 VII 1976