

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXX

1979

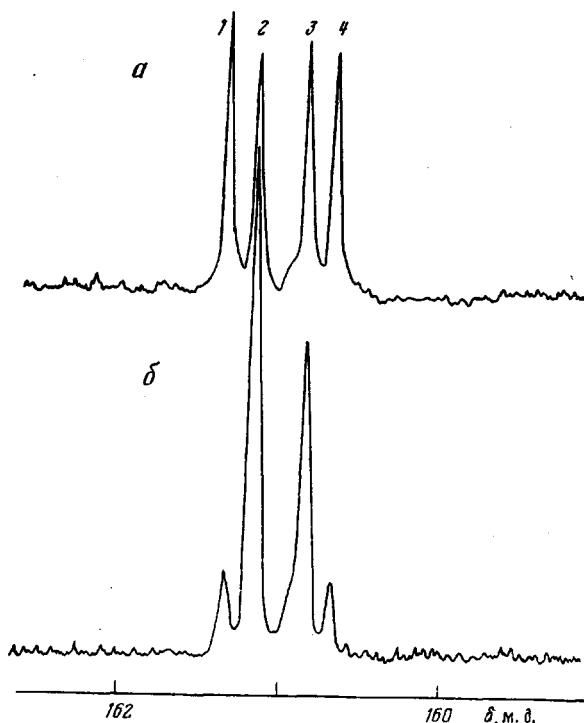
№ 12

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:542.954

ОБ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИИМИДАХ

Варьирование микроструктуры сополимеров является одним из наиболее эффективных способов модификации их свойств. Применительно к полииimidам, синтез которых протекает через промежуточное образование полиамидокислот (ПАК), этот вопрос имеет и большое научное значение, так как при ответе на него можно получить важную информацию об изменениях, которые происходят в ПАК при ее циклизации.

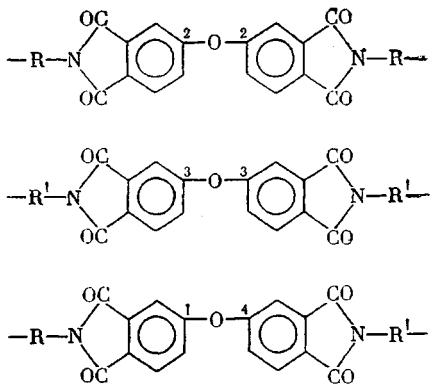


Спектры ЯМР $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (22,63 МГц) растворов сополиимидов на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида, анилинфлуорена и гексаметилендиамина в тетрахлорэтане

Сополиимиды получены в одну стадию в растворе при 190° (а); в две стадии с химической циклизацией при 20° (б). Показана область сигналов атомов углерода, связанных с эфирным кислородом (пояснения — в тексте)

Нами синтезированы смешанные арилалифатические полииимида на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида и двух диаминов — 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (анилинфлуорена) и гексаметилендиамина и показано, что в зависимости от способа и условий синтеза можно получать как статистические, так и блок-сополимеры. Для изучения микроструктуры сополимеров был использован метод ЯМР ^{13}C -спектр.

троскопии, который, как нами было установлено ранее [1], позволяет различать тонкие детали строения полигетероариленов. В спектре ЯМР ^{13}C указанного сополиимида сигнал атомов углерода интермономера, связанных с мостиковым эфирным кислородом, состоит из четырех пиков с химическими сдвигами 161,34; 161,15; 160,85 и 160,67 м.д. (рисунок). Сравнение со спектрами соответствующих гомополимеров и изменения площадей пиков при варьировании состава сополимеров показывают, что пики 2 и 3 отвечают гомотриадам, а пики 1 и 4 — гетеротриаде (R и R' — остатки анилинфлуорена и гексаметилендиамина, цифры в формулах соответствуют нумерации пиков на рисунке):



По площадям этих четырех пиков, используя известные формулы, можно рассчитать средние длины блоков сомономеров, состав и коэффициент нерегулярности цепи сополимера B (для статистического сополимера $B=1$, для блок-сополимера $1 > B > 0$).

Как нами было установлено, способ синтеза существенно влияет на распределение звеньев цепи сополиимида. Сополимеры, полученные одностадийной высокотемпературной полициклизацией [2], имеют статистическое распределение звеньев ($B \sim 1$) (рисунок, а), что обусловлено, по-видимому, обменными реакциями между аминогруппами и имидными циклами. При синтезе же сополимеров в две стадии, когда то или иное распределение звеньев закладывается на стадии образования ПАК, указанные обменные реакции при таких низких температурах, как комнатная, исключены; при циклизации под действием химических агентов, также протекающей в мягких условиях, образуется блок-сополиимид ($B = 0,3-0,4$) (рисунок, б). При термической имидизации той же ПАК в растворе или твердой фазе получается статистический сополимер, что, по-видимому, обусловлено протеканием наряду с циклизацией также деструкции ПАК с последующей высокотемпературной поликонденсацией и согласуется с развитыми нами ранее представлениями о механизме термической циклизации ПАК [3].

Алексеева С. Г., Виноградова С. В., Воробьев В. Д.,
 Выгодский Я. С., Ефимова Е. И., Коршак В. В.,
 Слоним И. Я., Танунина П. М., Урман Я. Г.

Поступило в редакцию
30 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спириня, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., Б18, 803, 1976.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., А12, 1987, 1970.
- П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед. А18, 1667, 1976.