

ло привести к разрушению межмолекулярных водородных связей и сохранению внутримолекулярных.

Различие конформаций алифатического и ароматического карбамоилкапролактама и различные формы водородной связи в них определяют различные свойства этих соединений.

Так растворимость II в неполярных растворителях гораздо хуже, чем у I, что косвенно подтверждает возможность образования межмолекулярных водородных связей.

Активирующая способность алифатического I в реакции анионной полимеризации капролактама выше, чем у ароматического II, что можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между NH-группой и карбонильной группой лактамного цикла. Водородная связь в I приводит к разрыванию гетероциклической N—C-связи. Вследствие этого облегчается нуклеофильная атака аниона капролактама в ходе полимеризации на атом углерода карбонильной группы лактамного цикла и раскрытию гетеро-связи. Это предположение и было высказано в работе [5] при объяснении различной активности сравниваемых активаторов. Не исключено, что ослабление реакционной способности II по сравнению с I может быть вызвано не только формами различных конформаций, но и пространственными затруднениями, связанными с наличием в II громоздкой дифенилметильной группировки. Однако мы не рассматриваем этот случай, поскольку атом углерода карбонильной группы, по которому идет нуклеофильная атака активной частицы — аниона лактама, отделен от фенильной группы цепочкой из трех атомов и можно предположить, что стерические факторы в данном случае не столь существенны.

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии выявлено, что алифатические и ароматические карбамоилкапролактамы имеют различную конформацию амидного фрагмента, которая приводит к различному характеру водородных связей. Это в свою очередь может объяснить большую активность алифатического карбамоилкапролактама по сравнению с ароматическим.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
12 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Малкин, В. Г. Фролов, А. Н. Иванова, З. С. Андрианова, Л. А. Алексеиченко, Высокомолек. соед., A21, 632, 1979.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 590.
3. Ю. А. Чиргадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», 1965, стр. 134.
4. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 209.
5. G. Falkenstein, H. Dörfel, Makromolek. Chem., 127, 34, 1969.

УДК 541.64:64:542.954

#### ПОЛИАМИДОИМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В СТРУКТУРЕ ФРАГМЕНТЫ ДИФЕНИЛОКСИДА И ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Котон М. М., Гусинская В. А., Светличный В. М.,  
Батракова Т. В., Ромашкова К. А., Кудрявцев В. В.,  
Смирнова В. Е., Иванова Т. В.

В работе исследованы ароматические полиамидиомиды, в структуру которых между фениленовыми ядрами введены в качестве «шарниров» атомы простого эфирного кислорода и сульфонные группы. Цель работы — установление характера влияния химической структуры полиамидоми-

дов, в состав повторяющихся звеньев которых указанные «шарниры» входят в различных комбинациях, на уровень основных свойств полимеров.

Известно, что уровень свойств полиимидов и родственных им полимеров во многом определяется наличием в повторяющемся звене «шарнирных» атомов или группировок атомов, обуславливающих возможности конформационных перестроек макроцепей [1]. В ряду полиамидоимидов показана вариация свойств в зависимости от числа и изомерии положения простых эфирных связей в хлорангидридном и аминном компоненте повторяющейся структурной единицы [2, 3]. В связи с проблемой улучшения переработки осуществлен синтез полиамидоимидов, содержащих в цепи фрагменты полиэфирсульфонов [4]. Целесообразно сопоставить свойства полиамидоимидов, в структуру которых остатки дифенилоксида и дифенилсульфона входят в других возможных комбинациях.

Полиамидоимиды получали низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидридов кислот, содержащих имидные циклы, и диаминов в N-метилпирролидоне. Выбранные для исследования полимеры представлены в таблице, причем полиамидоимиды I и VI приведены для сравнения.

Целесообразно сопоставить результаты, полученные для полиамидоимидов I и II, различающихся по виду «шарнира» между фениленовыми ядрами в аминном компоненте. Видно, что простой эфирный кислород обуславливает более высокий уровень характеристик полимеров (таблица), при этом наибольшие различия наблюдаются для разрывного удлинения  $\epsilon$  и температуры размягчения.

Простейшим способом введения в цепь полиамидоимидов фрагментов дифенилоксида и дифенилсульфона является сополиконденсация соответствующих диаминов. Полимер III (таблица) получен при эквимольном соотношении 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилсульфона в поликонденсационной системе. Этот полиамидоимид по уровню деформационно-прочностных характеристик занимает промежуточное положение между полимерами I и II, однако ему соответствует более низкая температура размягчения.

Особенностью структуры полиамидоимидов IV и V является то, что сульфонная группа присутствует только в хлорангидридном, а простая эфирная связь только в аминном компонентах повторяющегося звена. При этом полимеры IV и V отличаются тем, что в использованных дихлорангидридах сульфонная группа находится соответственно в остатке трикарбоновой кислоты и в радикале при имидном азоте. Полимеры IV и V сравнимы с полимером III по температуре размягчения, однако соответствующие им показатели деформационно-прочностных свойств ниже. В обсуждаемом плане, усложнение строения дихлорангидрида за счет введения фрагментов дифенилсульфона представляется нецелесообразным. Сопоставление данных для полимеров IV и VI показывает, что сульфонная группа в дихлорангидридном компоненте по сравнению с атомом эфирного кислорода обуславливает образование менее эластичных и более трудно размягчимых продуктов, т. е. проявляет себя как более жесткий «шарнир».

Интересную комбинацию гибкого и жесткого «шарниров» в цепях полиамидоимидов можно реализовать при использовании в качестве моноимидов изомерных 4,4'-бис-(аминофенокси)дифенилсульфонов (полимеры VII и VIII). Разрывное удлинение полиамидоимида VII выше, чем у полимера II, и по величине полимер VII сравним с сополимером III. Однако использование при синтезе полиамидоимидов 4,4'-бис-(4-аминофенокси)-дифенилсульфона обуславливает понижение температуры размягчения полимера по сравнению со случаем сополиконденсации с участием 4,4'-диаминодифенилового эфира и 4,4'-диаминодифенилсульфона. Величина этой характеристики резко падает в том случае, если атом азота амидной

## Свойства пленок полиамидоимидов

Образец	Компоненты повторяющегося звена полимеров		$\eta^*_{\text{пр.}}$ , $\text{дл/г}$	Проч- ность на разрыв $\sigma, \text{kГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3},$ $\text{kГ/см}^2$	$T^\circ$ раз- мягч.	$T^\circ$ начала дест- рукции
	хлорангидридный	аминный						
I [3]		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-n}$	3,2	1800	78	49	235	420
II		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-n}$	1,1	1350	38	38	192	400
III		равномольные количества $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-n}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-n}$	1,8	1500	60	40	177	400
IV		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-n}$	1,4	1100	42	29	183	380
V		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-n}$	0,9	1100	32	25	177	390
VI [2]		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-n}$	1,4	1800	82	46	137	420
VII		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4$	1,5	1350	60	34	165	420
VIII		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4$	1,0	1000	75	20	93	400

\* Вязкость определяли для 0,5%-ного раствора в ДМФ при 20°.

связи и атом кислорода эфирной связи выступают как мета-заместители в бензольном кольце (полимер VIII).

Представленные в работе данные позволяют сравнить полиамидоимиды, содержащие в структуре в качестве «шарниров» простые эфирные связи с теми, в которых атом кислорода присутствует вместе с сульфонной группой. При этом показано, что сочетание в исходных диаминах гибкого и жесткого «шарниров» ( $-O-$  и  $SO_2-$ ) приводит к тому, что температура размягчения полиамидоимидов заметно понижается при сохранении термостабильности и достаточно высоких значений деформационно-прочных свойств.

**Исходные вещества.** Использовали 4,4'-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфон (т. пл. 190–191°) и 4,4'-бис-(3-аминофенокси)дифенилсульфон (т. пл. 128–129°), полученные по методике работы [5], и 4,4'-диаминодифениловый эфир (т. пл. 190–191°), 4,4'-диаминодифенилсульфон (т. пл. 177–178°). Диамины очищали кристаллизацией. 4-Хлорформил-N-(*n*-хлорформилфенил)фталимид получали известным способом [3]; их константы соответствовали литературным. N-(*n*-хлорформилфенилимид 3,4-дикарбокси-4'-хлорформилдифенилсульфона (т. п. 214–215°). Найдено, %: N 2,96; Cl 14,75.  $C_{22}H_{14}O_6SNCI_2$ . Вычислено, %: N 2,86, Cl 14,55, 4-хлорформил-4'-(4-хлорформил-(*n*-N-фенил)фталимид)-дифенилсульфон (т. пл. 255–256°). Найдено, %: N 2,77; Cl 12,90.  $C_{28}H_{15}O_6SNCI_2$ . Вычислено, %: N 2,48; Cl 12,58. Эти два соединения получали аналогично методике работы [6].

**Синтез полиамидоимидов** и приготовление образцов пленок осуществляли известными способами [3]. Деформационно-прочностные характеристики и температуры размягчения снимали на образцах изотропных пленок на приборе УМИВ-3. Динамический ТГА проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 4,5 град/мин; за температуру начала деструкции принимали температуру начала потери массы.

Авторы выражают благодарность Г. С. Миронову за предоставленные мономеры.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. *M. M. Котон, В. кн. Химическая технология, свойства и применение пластмасс, Межвузовский сборник трудов, Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1978, стр. 46.*
2. *M. П. Розе, В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, К. М. Зилемелис, О. Я. Нейланд, Ж. прикл. химии, 50, 1661, 1977.*
3. *В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Высокомолек. соед., A18, 2684, 1976.*
4. *J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski, G. L. Brode, A. W. Bedwin, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 589, 1974.*
5. *G. L. Brode, J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski, A. W. Bedwin, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 575, 1974.*
6. *В. А. Гусинская, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2098.*

УДК 541.(64+24)

## О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИАРИЛАТА Ф-2

*Коршак Б. В., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.,  
Гладкова Е. А.*

Задача настоящего исследования заключалась в изучении влияния качества растворителя на молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных методом акцепторно-катализитической поликонденсации.