

чина отрезков диметилсилоксановой цепи между последними меньше, чем при их блочном расположении, второй фактор может обуславливать меньшие потери в массе статистического сополимера (рисунок, а).

Иное положение при расположении фенильных групп в боковом обрамлении цепей. В этом случае замедление процесса циклической деполимеризации под влиянием фенильных заместителей происходит только за счет ингибирования окисления боковых групп. Поэтому при блочном расположении фенильных боковых групп потери в массе не больше, чем при статистическом (рисунок, б). При окислении полимера, содержащего блоки на основе фенилсилоксановой смолы, потери в массе даже значительно меньше, чем при окислении статистического сополимера (рисунок, в). Это объясняется в основном тем, что блоки этого типа создают пространственные затруднения для развития процесса циклической деполимеризации.

Таким образом, направление по синтезу полимеров с блочным расположением фенильных групп следует считать перспективным для создания материалов с повышенной термостойкостью.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 X 1979

Литература

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 327.
2. Химия и технология кремнийорганических эластомеров, под ред. В. О. Рейхсфельда, «Химия», 1973, стр. 176.
3. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1978, № 1, 24.
4. В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Свойства кислородсодержащих соединений кремния, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1974, стр. 108.
5. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Т. Е. Горюхова, С. Б. Долгоплоск, Кремнийорганические соединения, труды совещания, вып. 4, НИИТЭХим, Москва, 1966, стр. 18.

УДК 541.64 : 542.954

ПАРА-МЕТА-ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Денисов В. М., Цаповецкий М. И., Бессонов М. И.,
Кольцов А. И., Котон М. М., Хачатуров А. С.,
Щербакова Л. М.

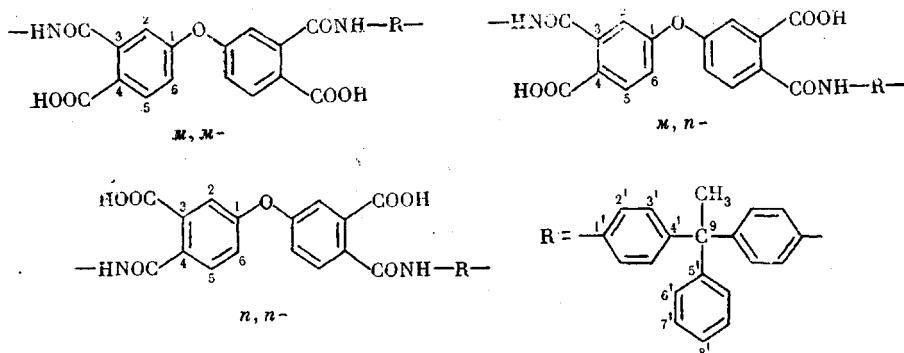
При получении полиимидов реакцией термической циклодегидратации полиамидокислот (ПАК) на поздних стадиях процесса наблюдается уменьшение скорости имидизации [1]. Одной из причин этого может быть наличие в цепях ПАК звеньев, в которых протекание реакции дегидратации затруднено из-за неудобной конфигурации реагирующих группировок, например вследствие изомерного присоединения амидных групп [2]. Действительно, такие изомеры обнаружены экспериментально, и для некоторых ПАК определен *пара*-*мета*-изомерный состав [3, 4].

Мы поставили своей целью проследить по спектрам ЯМР ^{13}C за изменением содержания *пара*- и *мета*-изомерных амидокислотных звеньев в течение имидизации и таким образом сопоставить склонность этих изомеров к циклизации.

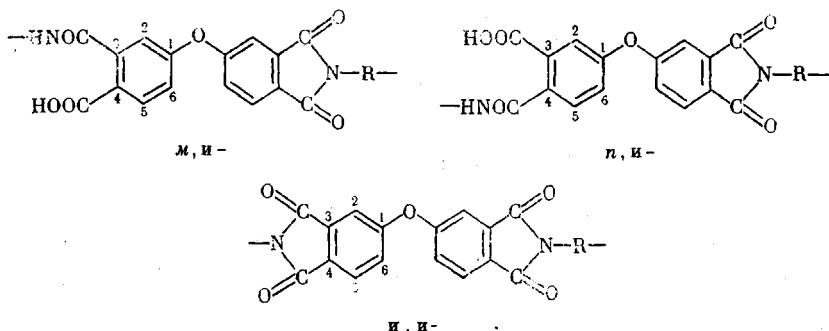
Для изучения выбрана ПАК, полученная поликонденсацией диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида с *bis*-(*n*-аминофенил)метилфенилметаном.

в ДМФ. Термическую имидизацию пленок ПАК проводили на воздухе при 160°. ИК-спектры снимали на пленках толщиной 10–12 мкм на спектрометре UR-10. Степень циклизации определяли по полосам 720 и 1780 см⁻¹. Для получения спектров ЯМР ¹³C пленки растворяли в ДМФ-D₇ (концентрация 5–7 вес. %). Спектры сняты на спектрометре Bruker HX-270 (рабочая частота 67,88 МГц) при комнатной температуре в режиме фурье-преобразования с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия ¹H-¹³C. Вводили задержку между импульсами 6 с; число накоплений 1500–2000.

Исходная ПАК содержит звенья, различающиеся положением амидных групп



В течение прогревания появляются звенья



Наиболее информативным в спектрах ЯМР ¹³C является сигнал углеродного атома C-1, так как на его химический сдвиг влияют заместители не только «своего», нумерованного бензольного кольца, но и другого, через кислородный мостиковый атом (табл. 1). Сигналы большинства ос-

Таблица 1
Химические сдвиги сигналов атома C-1 для исходной ПАК и в течение прогревания ее пленки при 160°

Время прогревания, мин	Доля имида *, %	Химические сдвиги (δ , ppm) изомерных структур диангидридной компоненты **						
		m, m-	m, n-	n, m-	n, n-	m, ii-	n, ii-	i, ii-
0	0	159,21	159,72	157,05	157,54	—	—	—
2,5	35 (40)	159,22	159,72	157,09	157,55	158,82	156,67	—
10	77 (80)	—	—	—	—	158,86	156,69	161,94
45	85 (95)	—	—	—	—	—	—	161,94

* По данным ИК- и (в скобках) ЯМР ¹³C-спектроскопии.

** Сигналы C-1 изомерных структур и, ii- и i, m- (по нашим оценкам должны быть соответственно 162,8 и 162,3 δ) замаскированы сигналом атома CDO растворителя.

тальных атомов углерода также сильно смещаются при образовании имидных циклов (табл. 2). При этом интенсивность сигналов амидокислотных фрагментов в течение прогревания падает, а образующихся имидных — возрастает. С увеличением степени имидизации изменяется окружение диаминного фрагмента: в исходной ПАК — с обеих сторон амидные группы ($a-R-a$), затем появляются имидные циклы ($a-R-i$), в конечном поли-

Таблица 2

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C растворов
ПАК и полиимида

Углеродный атом	Химический сдвиг, м.д	
	ПАК	полиимид
C-2	(<i>m</i>) 118,77 * (<i>n</i>) 120,60 *	114,46
C-3	(<i>m</i>) 142,66 (<i>n</i>) 133,57	131,03
C-4	(<i>m</i>) 126,04 * (<i>n</i>) 135,86 *	125,64
C-5	(<i>m</i>) 133,13 (<i>n</i>) 130,87	128,64
C-6	(<i>m</i>) ~120 ** (<i>n</i>) 122,57 *	114,46
C-1'	138,37 ***	135,40
C-2'	119,70	127,16
C-3'	129,36	129,66
C-4' ****	144,90	149,26
C-5' ****	150,01	149,15
C-6'	129,10	129,15
C-7'	128,48	128,82
C-8'	126,53	126,58

* Сигнал расщеплен на две компоненты с интенсивностями $\sim 2:3$ вследствие изомерии другого кольца диангидридного фрагмента.

** Сигнал перекрывается с более интенсивным от C-2'.

*** Сигнал двухкомпонентный вследствие изомерии положения амидной связи.

**** На промежуточных стадиях циклизации появляются дополнительные сигналы от фрагментов $a-R-i$.

Таблица 3

Химические сдвиги сигналов атома C-9 при термической циклизации ПАК

Время прогревания, мин	Химические сдвиги изомерных структур диаминной компоненты		
	$a-R-a$	$a-R-i$	$i-R-i$
0	52,36	—	—
1,5	52,40	52,74	—
2,5	52,40	52,74	53,06
10	—	52,76	53,09
45	—	—	53,10

имида — с обеих сторон имидные структуры ($i-R-i$). Это проявляется в химическом сдвиге сигнала атома C-9 (табл. 3), а также C-4' и C-5'.

Сравнивая интенсивности сигналов, отвечающих изомерным незакрепленным амидокислотным звеньям на разных стадиях завершенности процесса, мы нашли, что относительное содержание *пара*- и *мета*-изомеров

остается близким к начальному, а если бы происходила преиущественная циклизация одной из изомерных форм, наблюдалось бы обогащение оставшихся амидокислотных звеньев другим изомером. В исходной ПАК содержание изомеров совпадает с найденным ранее для других ПАК на основе диангидрида тетракарбоксифенилоксида [4] (*m, m* – 40%; *m, n* – 45%; *n, n* – 15%); в целом соотношение *пара*:*мета* составляет 0,38 : 0,62). В течение имидизации, даже на стадии, когда амидные группы остаются только в структурах *m*- и *n*-*и*, по-прежнему отношение *пара*:*мета* сохраняется ~0,4 : 0,6. Таким образом можно заключить, что *пара*- и *мета*-изомерные звенья ПАК обладают одинаковой склонностью к участию в реакции термической циклодегидратации и наблюдаемое замедление имидизации не связано с изомерным составом исходной ПАК.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 X 1979

Литература

1. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
2. И. С. Милевская, Н. В. Лукашева, А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A21, 1302, 1979.
3. С. Г. Алексеева, С. В. Виноградова, В. Д. Воробьев, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, И. Я. Слоним, Т. Н. Спиринна, Я. Г. Урман, Л. И. Чудина, Высокомолек. соед., B18, 803, 1976.
4. В. М. Денисов, В. М. Светличный, В. А. Зубков, А. И. Колыцов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A21, 1498, 1979.

УДК 541.64:542.934

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Литвинов И. А., Артамонова С. Д., Николаев Г. М.,
Аксенов С. И., Кеппен В. А., Жук Д. С.

В работе [1] приведены данные о синтезе и некоторых свойствах кристаллического линейного полиэтиленимина (КЛПЭИ) и показано, что физико-механические и физико-химические свойства КЛПЭИ значительно отличаются от свойств аморфного линейного полиэтиленимина (АЛПЭИ), содержащего в структуре полимерной цепи 2–3% разветвлений [2]. Так, несмотря на малую степень разветвления, АЛПЭИ в безводном состоянии аморфен, в то время как КЛПЭИ высококристалличен и плавится при 69°. КЛПЭИ в сравнении с АЛПЭИ обладает большей плотностью и прочностью.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования гидратации КЛПЭИ с молекулярной массой 40 000 методами ЯМР-спинового эха и рентгенографического анализа. Условия высушиивания, увлажнения и гомогенизации образцов аналогичны условиям, приведенным в работе [3]. Прежде всего было установлено, что в безводном КЛПЭИ наблюдается резонанс от протонов с единичным временем спин-спиновой релаксации T_2 , соответствующим протонам CH_2 -групп цепи. Сложная кривая спада спинового эха от протонов безводного АЛПЭИ [4] разлагается на два компонента, отличающихся на порядок по T_2 и соответственно по подвижности протонов (протоны амино- и CH_2 -групп).

При гидратации АЛПЭИ начинает кристаллизоваться лишь при вве-