

Под действием УФ-облучения и монохроматического света (405 нм) сополимер ТБСМ – АХА легко переходит в нерастворимую форму.

Результаты ИК-спектроскопического исследования тонких полимерных пленок сополимера (Sn 26,1% и Cl 4,8%) на различных стадиях облучения показывают, что в спектрах происходят изменения относительных интенсивностей характерных полос поглощения. Наблюдается уменьшение относительных интенсивностей полос поглощения связей Sn–C₄H₉, C=O и C–O–C и увеличение групп Sn–O и –COOSnR₃ (рис. 2).

Квантовый выход фотосшивания сополимера Φ_c определяли по уменьшению оптической плотности полосы поглощения метиленовой группы бутильного заместителя при атоме олова в области 2855 см⁻¹, являющейся наиболее чувствительной к свету (405 нм) и легко подвергающейся фотоокислению. При толщине пленки 18 мкм, времени экспонирования 30 с, интенсивности света $1,377 \cdot 10^{-10}$ Эйнштейн · с⁻¹ Φ_c составляет 0,62 моль/Эйнштейн.

Таким образом, пентакоординационное состояние атома олова играет существенную роль в реакциях образования и фотопревращения макромолекул; эта роль заключается в подавлении аллильного резонанса и структурировании сополимера ТБСМ – АХА под действием УФ-облучения и монохроматического света, что позволяет использовать его в качестве основы для создания фоточувствительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 3, p. 1.
2. Хэм Д. Сополимеризация/Под ред. Кабанова В. А. М.: Химия, 1971. 616 с.
3. Рзаев З. М., Меджакова Л. Б., Мамедова С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 111.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию:
20.VIII.1985.

УДК 541.64 : 542.952

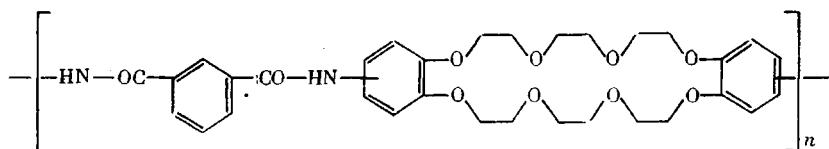
ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРА ДИБЕНЗО-(24)-КРАУН-8

Романова М. С., Гусинская В. А., Николаева С. Н.,
Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н.

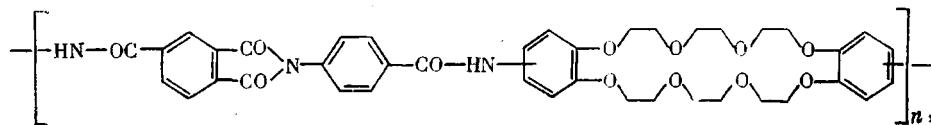
Ранее нами был получен ряд термостойких полимеров на основе краун-эфира дibenzo-(18)-краун-6, пленки которых имели хорошие прочностные свойства, но обладали сравнительно небольшими значениями относительного удлинения при разрыве (7,9–12,7%) и были нерастворимы в органических растворителях [1].

Представлялось целесообразным получить термостойкие полимеры, содержащие в своем составе 24-членный макроцикл – дibenzo-(24)-краун-8. Последний по способу синтеза и свойствам близок к дibenzo-(18)-краун-6, однако обладает большим по размеру и более гибким полиэфирным кольцом [2]. Действительно, пленки ПИ на основе диамина дibenzo-(24)-краун-8 и ряда диангидридов тетракарбоновых кислот отличаются более высокими значениями относительного удлинения при разрыве (36–135%) при сохранении прочностных характеристик и термостойкости на уровне ПИ на основе краун-эфира дibenzo-(18)-краун-6. Они также нерастворимы в органических растворителях [3]. При изучении влияния макроциклической структуры в основной цепи полимеров на их свойства были получены ПА, полиамидоимид и полиэфиримид на основе диамина дibenzo-(24)-краун-8. ПА и полиамидоимид в отличие от полимеров с

18-членным циклом в цепи растворимы и образуют пленки. Так, ПА на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты, содержащей в основной цепи 24-членный цикл



оказался растворимым при комнатной температуре в ДМФА, DMAA, DMSO, N-метилпирролидоне (МП), пиридине, *m*-крезоле. Характеристическая вязкость $[\eta]$ раствора ПА в МП при 293 К составляет 0,6 дL/g. Полиамидоимид, полученный на основе 4-хлорформил-N-*n*-хлорформилфенилфталимида



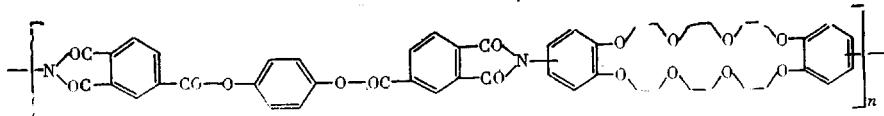
расторвим в амидных растворителях. Характеристическая вязкость раствора поламидоимида в МП при 293 К составляет 0,9–1,0 дL/g. Полиамидоимидные лаки в МП стабильны при хранении. Пленки ПА и поламидоимида окрашены соответственно в светло-коричневый и лимонный цвета. Как видно из таблицы, пленки прочны и эластичны. Полимеры при нагревании становятся пластичными.

Свойства изотропных пленок полимеров на основе краун-эфира дибензо-(24)-краун-8

Полимер	ε , %	σ , МПа	Т _{размягч} , К	E, ГПа
ПА	17	70,4	398	1,15
Полиамидоимид	50–70	100,0	403	3,20
Полиэфиримид	18	91,0	573	1,91

Примечание. ε — удлинение при разрыве; σ — прочность на разрыв; Т_{размягч} — температура размягчения; E — модуль упругости.

На основе диангидрида *n*-фенилен-бис-тримеллитата и диамина дибензо-(24)-краун-8 двухстадийным методом получен полиэфиримид



Характеристическая вязкость $[\eta]$ раствора полиэфирамидокислоты в ДМФА при 293 К составляет 0,7 дL/g. Пленка полиэфиримида желтого цвета, прочная, эластичная. Полимер растворим лишь в концентрированной H₂SO₄.

Термическая стабильность полученных полимеров находится на уровне известных полимеров этих типов.

Полимеры на основе диамина дибензо-(24)-краун-8 близки по термостойкости полимерам на основе дибензо-(18)-краун-6 и могут быть расположены в ряд: ПИ > полиэфиримид > полиамидоимид > ПА.

Исходные вещества. Диамин дибензо-(24)-краун-8 получен из дибензо-(24)-краун-8 по методике, описанной в работе [3] (т. пл. 403 К). Для синтеза полимеров были использованы дихлорангидрид изофталевой кислоты (т. пл. 316 К) (из гексана), 4-хлорформил-N-*n*-хлорформилфенилфталимида (т. пл. 446 К) / (из толуола),

диангидрид *n*-фенилен-бис-тримеллитата (т. пл. 547 К) (из уксусного ангидрида).

Синтез полимеров. Синтез ПА и полиамидоимида проводили в растворе МП в токе инертного газа при 258 К. Полимеры высаждали в воду, промывали этанолом, сушили в вакууме при 373 К. Из растворов полимеров в МП готовили пленки на стеклянной подложке. Пленки прогревали при ступенчатом подъеме температуры от 323 до 423 К в токе инертного газа.

На первой стадии синтеза полизэфиримида получали полизэфиримидокислоту в растворе ДМФА в токе инертного газа при 288 К. Пленки готовили из раствора полизэфиримидокислоты на стеклянной подложке. Циклизацию осуществляли нагреванием пленки в токе инертного газа при ступенчатом подъеме температуры от 403 до 553 К.

Физико-механические свойства полимеров определяли на приборе УМИВ [4]. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 15 град/мин.

Авторы благодарят сотрудников Новосибирского института органической химии СО АН СССР за предоставление для работы дибензо-(24)-краун-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 743.
2. Pedersen C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 26, p. 7017.
3. Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 428.
4. Рудаков А. П., Семенов Н. А. Механика полимеров, 1965, № 3, с. 155.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.VIII.1985

УДК 541.64 : 542(938+943) : 547.244

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ И ГИДРОЛИЗ РЕЗИТА НА ОСНОВЕ 1,2-бис-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-*o*-КАРБОРАНА

Родионов Ю. М., Данилов С. И.

Считают [1], что повышенная термоокислительная устойчивость карборановых полимеров (КБП) обусловлена сшивкой карборановых ядер плотной сеткой связей В–В, В–С и В–О [1]. Вместе с тем есть основания связывать эффект сохранения веса КБП с деструкцией карборанов до В₂O₃ и образованием защитной пленки [2].

Для выяснения роли В₂O₃ проводили термоокисление резита на основе 1,2-бис-(4-гидроксифенил)-*o*-карборана с промежуточным гидролизом для удаления водорастворимых продуктов.

По методике [3] получали резол из указанного диленола (*M*-420, метилольных групп 9%, т. размягч. 90–100°), который отверждали на воздухе по 2 ч при 160–180 и 230–250° до резита (ГКР) с содержанием бора 28,6%. Резит дробили до степени перетира 50 мкм по «клину». Термоокисление проводили нагреванием в тонком слое на воздухе 2 ч при 350±10° с последующим охлаждением, гидролизом (вода : этанол = 20 : 1 (по объему), 18–25°, 5 ч), центрифугированием и декантацией. В водной вытяжке определяли содержание H₃BO₃ (титрованием NaOH с маннитом), остаток высушивали и повторяли термоокисление и гидролиз. Результаты приведены в таблице. ГКР-1 и ГКР-5 – образцы ГКР после одной и пяти стадий термоокисления и гидролиза соответственно.

При гидролизе термоокисленных ГКР в течение 1–2 ч выделялся Н₂ (определен хроматографически), по-видимому, из-за гидролитического разложения бороганических продуктов деструкции *o*-карборановых ядер. Выделение Н₂ при гидролизе термоокисленного КБП в работе [4] связывали с амидоборанами, образующимися при переходе карборанов в дикарбаундекабораты под действием амидных групп. Генерацией дикарбаундекаборатов объясняли и образование H₃BO₃.