

ЛИТЕРАТУРА

1. Kipert K. A., Soszynska H., Pislewsky N. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1355.
2. Дебердеев Р. Я., Стоянов О. В., Светлаков Н. В., Полянский А. А., Шмакова О. П., Губанов Э. Ф., Кашаев Р. С. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1983, № 6, с. 19.
3. Стоянов О. В., Дебердеев Р. Я., Шмакова О. П., Светлаков Н. В. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 380.
4. Андрианов Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974. 234 с.
5. Wunsch K., Kohlmann G. Plast. und Kautschuk., 1966, № 5, S. 258.
6. Кашаев Р. С., Прокопьев В. П., Дебердеев Р. Я., Валеев И. И., Стоянов О. В., Шмакова О. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 115.
7. Иржак В. И., Розенберг Ю. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
8. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10.III.1986

УДК 541.64:547.51

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИАНГИДРИДОВ ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР МЕЗОМОРФНОГО ТИПА

Жубанов Б. А., Соломин В. А., Лях Е. Н., Чердабаев А. Ш.

При ассоциации олигомеров в структуры мезоморфного типа могут создаваться условия, благоприятствующие дальнейшему росту цепей в условиях полимеризации [1]. Возможность активации поликонденсации за счет организации реакционной среды в мезофазу не изучена.

Исследование особенностей фазового поведения растворов полiamидокислоты (ПАК) на основе малоактивного диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты в диоксане позволило установить условия их существования в мезоморфном состоянии. Способность изученных растворов к образованию мезофазы в интервале 50–70° зависела от молекулярной массы и степени имидизации ПАК. В опытах использовали ПАК с содержанием имидных циклов 9 (ПАК-1) и 50% (ПАК-2).

Фазовый анализ растворов ПАК проводили по наступлению точки помутнения и опалесценции при определенной концентрации полимера и температуре раствора.

Растворы ПАК-1 в диоксане были гомогенны при 20°. При нагревании 25%-ных растворов до 50° наблюдали помутнение системы. Уменьшение концентрации полимера приводило к повышению температуры помутнения: 5%-ные растворы ПАК-1 становились непрозрачными при 78°. Увеличение температуры на 1–2° выше точки помутнения вызывало исчезновение непрозрачной фазы и образование прозрачных гомогенных растворов. Следует отметить, что при обратимом понижении температуры гетерогенных систем ниже точки помутнения до 20° для всех изученных концентраций просветления растворов олигомерной ПАК-1 не наблюдалось. Растворы ПАК-2 существовали в мезоморфном состоянии в более широком температурном интервале по сравнению с ПАК-1. Так, 15%-ные растворы ПАК-2 были мезоморфны в интервале 20–80°.

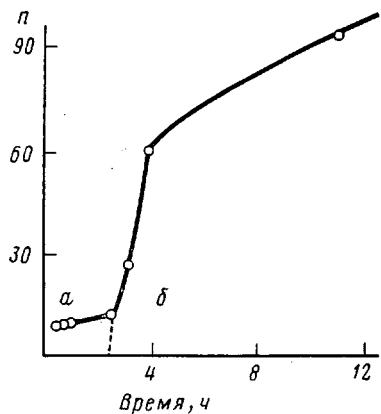


Рис. 1

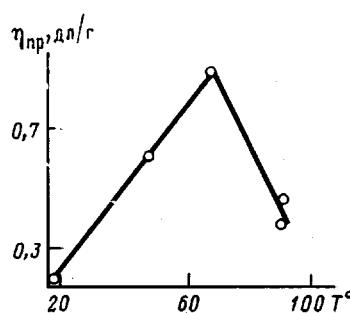


Рис. 2

Рис. 1. Изменение в процессе синтеза степени полимеризации ПАК (n).
а — область изотропного раствора, б — мезоморфного

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости высажденной ПАК от температуры реакции диангидрида трициклодецентратракарбоновой кислоты с диаминодифенилоксидом в диоксане

В результате увеличения температуры растворов на 1–2° выше точки помутнения исчезала непрозрачная фаза и образовывались изотропные растворы. При выдерживании таких растворов низкомолекулярной ПАК в диоксане при 100° высокомолекулярный полимер не получался, хотя степень имидизации амидокислотных фрагментов несколько возрастила. Понижение температуры растворов до 60° способствовало возникновению мезоморфных структур. В этих условиях наблюдали интенсивный рост поликонденсационных цепей ПАК, степень полимеризации увеличивалась от 7 до 90 (рис. 1), вязкость от 0,1 до 1,0 дL/g. Увеличение степени полимеризации выше 90 приводило к постепенному высаждению полимера вследствие потери растворимости. Полученные в таких условиях прозрачные полимерные стекла деполяризовали плоскополяризованный дневной свет.

Исследование дифракции рентгеновых лучей растворами ПАК ниже и выше температуры помутнения показало наличие широкой области рассеяния в интервале $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$. Во всех изученных случаях рентгенограммы идентичны. Рентгеноструктурный анализ образцов ПАК в точке помутнения, проведенный при малых углах рассеяния $4^\circ < 2\theta < 11^\circ$, позволил оценить размеры появляющихся в данных условиях надмолекулярных образований (таблица).

Характеристики надмолекулярных образований в точке помутнения раствора ПАК в диоксане

Направление расположения центров рассеяния	Радиус инерции R (размерность надмолекулярных образований, Å)	Среднее расстояние между макромолекулами, Å
x	246	4,5
y	238	4,0
z	212	4,5

Принимая размеры отдельных олигомерных молекул ПАК близкими к 20 Å, можно предположить, что надмолекулярные образования в точке помутнения и опалесценции возникают при ассоциации порядка 10^5 макромолекул за счет появления водородных связей между амидными и карбоксигруппами. Известна способность таких групп в макромолеку-

лах полиамидокислот к межмолекулярной ассоциации и к сольватации растворителями. По-видимому, с увеличением концентрации полимера и температуры раствора устойчивость ассоциатов растворителя с полимером уменьшается и в растворе образуются в основном полимерполимерные ассоциаты. Возникновение подобных структур предполагает не очень высокую степень структурирования макромолекул. При этом могут создаваться условия, способствующие дальнейшему росту полимерных цепей.

Несспособность концевых групп олигомерной ПАК в изотропных растворах к дальнейшему взаимодействию с образованием высокомолекулярных полимеров (рис. 2) может быть связана с потерей реакционной способности за счет специфической сольватации растворителем [2]. При переходе гомогенных растворов ПАК в мезоморфное состояние происходит ассоциация олигомерных молекул с вытеснением растворителя из объема агрегатов таких надмолекулярных образований [3], что, по-видимому, является причиной дальнейшего роста макромолекул по концевым группам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981, с. 134.
2. Жубанов Б. А., Калякин Н. В., Мессерле П. Е., Соломин В. А., Любченко Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 666.
3. Orwoll R. A., St. Clair T. L., Dobbs K. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981, v. 19, № 9, p. 1385.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
18.III.1986

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИАСПАРАГИНИМИДОВ

Могнонов Д. М., Раднаева Л. Д., Базарон Л. У., Ерж Б. В.

Интенсивные исследования в области синтеза полимеров реакцией нуклеофильного присоединения по кратным связям бис-малеимидов представляет значительный интерес с точки зрения хороших эксплуатационных показателей этих полимеров [1, 2] и возможности их переработки в изделия современными промышленными методами без выделения летучих компонентов.

Ранее [3] были синтезированы новые N,N'-бис-малеимиды на основе серо- и кислородсодержащих полиядерных ароматических диаминов. Представлялось целесообразным использовать полученные соединения и исходные диамины в реакции миграционной сополимеризации. Учитывая их высокие температуры плавления, синтез линейных полиаспаратинимидов осуществляли в растворе в *m*-крезоле

