полимеров [1], и существенно не изменяется для различных полиамидокислот и полиамидов.

Как видно из рис. 2, для всех исследованных растворов полимеров, способных проявлять специфические взаимодействия, экспериментальное значение c_0 лежит ниже, чем для растворов широко изученного ПС [1]. Обращает на себя внимание тот факт, что по мере увеличения структурной жесткости полимерной цепи (при увеличении статистического сегмента Куна от 30 Å для ПМ [3] до 250 Å для ПАБИ [9]) наблюдается тенденция к уменьшению c_0 при данной ММ. Прослеживается также влияние на c_0 термодинамического качества растворителя, оцениваемого величиной A_2 (рис. 1). В растворах фрагментарно жесткой ПМ при переходе от ДМФА к ДМАА, затем к ДМСО и α-метилпирролидону, в которых значение A_2 меньше [3], наблюдается уменьшение c_0. Однако из сопоставления аналогичных зависимостей c_0 от ММ для растворов различных, но близких по химической структуре полимеров, а именно ПМ и ПМ-ПФ [3], а также ПАБИ и ПАБИ-ПМ следует, что с увеличением A_2 значение c_0 несколько уменьшается при данной ММ.

Таким образом, роль сильных межмолекулярных взаимодействий проявляется уже в области весьма разбавленных растворов. При этом для таких систем пороговая концентрация c_0, при которой нарушается аддитивность вкладов в светорассеяние флуктуаций поляризуемости раствора, существенно меньше, чем для обычных гибкоцепных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Эскин В. Е., Барановская И. А.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
2. *Эскин В. Е., Барановская И. А.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
3. *Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 532.
4. *Kallistov O. V., Svetlov Ju. E., Silinskaya I. G., Sklizkova V. P., Kudriavtsev V. V., Koton M. M.* Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 12, p. 1103.
5. *Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 968.
6. *Кузнецова Г. Б., Каллистов О. В., Калинина Н. А., Славина З. Н. Широкова Л. Г., Карчмарчик О. С., Перепелкин К. Е., Сидорович А. В.* Хим. волокна, 1984, № 4, с. 28.
7. *Калашников Б. О., Эфрос Л. С., Воронцов Г. Н., Фельдблюм Н. Б., Стрелец Б. Х., Гельмонт М. М.* Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 3, с. 232.
8. *Павлов Г. М., Козлов А. Н., Якопсон С. М., Усова С. В., Эфрос Л. С.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 30.
9. *Виговская М. Г., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Астапенко Э. П., Новаковский В. Б., Бушин С. В., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1967.
10. *Каллистов О. В.* Завод. лаб., 1972, т. 38, № 6, с. 711.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14.IV.1986

УДК 541.64:542.954

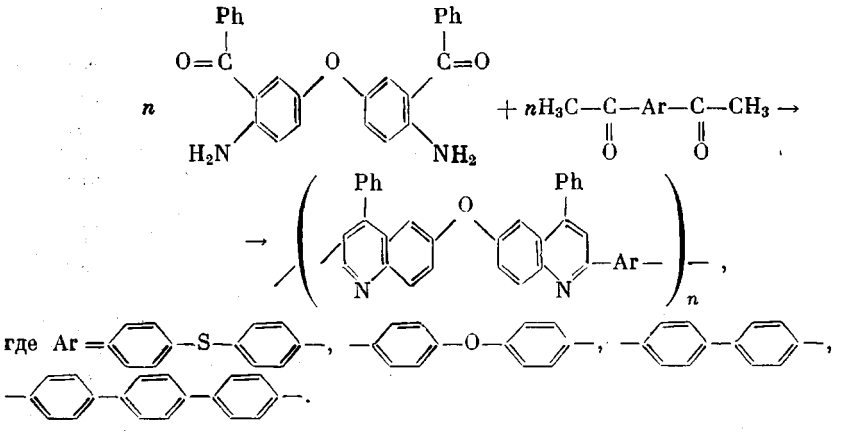
СИНТЕЗ ПОЛИХИНОЛИНОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Баулина Т. В., Зарубкина Е. Н., Михайлов В. Н., Перепечкина Е. П., Орлов В. Ю., Красовская Г. Г.

Полихинолины (ПХ) известны как термостойкие полигетероарилены, обладающие хорошими механическими свойствами. В результате довольно большого структурного разнообразия применяемых мономеров и соответственно свойств ПХ разделяют на три основные группы: полужесткие,

жесткие и кардовые. Все виды ПХ получают по реакции Фридлендера высокотемпературной поликонденсацией *бис-о*-аминокетонов с ароматическими диацетильными соединениями [1].

В настоящей работе для получения ПХ использовали 3,3′-дибензоил-4-4′-диаминодифенилоксид и ряд диацетильных соединений. Синтез осуществляли в среде P_2O_5 : *м*-крезол по схеме

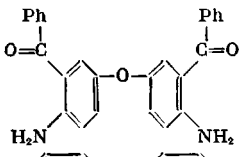
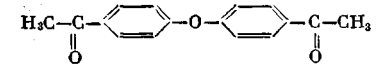
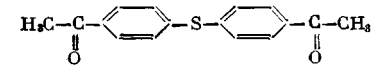
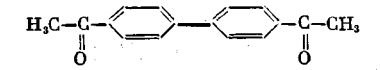
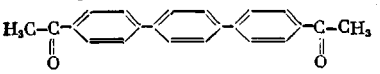


где Ar =

3,3′-Дибензоил-4,4′-диаминодифенилоксид получен по известной схеме из 4,4′-диниртодифенилоксида и фенилацетонитрила с последующим восстановлением *бис*-бензоксазола до *бис*-аминокетона [2]. Диацетильные соединения синтезированы по реакции Фриделя – Крафтса из соответствующих ароматических углеводородов. По данным элементного анализа, содержание элементов в синтезированных мономерах соответствовало теоретическому (табл. 1).

Таблица 1

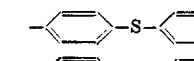
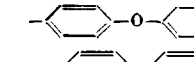
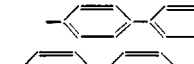
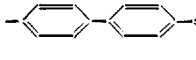
Мономеры, использованные в синтезе ПХ

Химическое строение мономера	$T_{пл}$, °C	Элементный состав, %							
		вычислено				найдено			
		C	H	N	S	C	H	N	S
	154—156	76,45	4,94	6,86	—	76,49	4,99	6,83	—
	101—103	75,58	5,55	—	—	75,59	5,56	—	—
	89—90	71,10	5,07	—	11,84	70,46	5,07	—	12,50
	195—196	80,65	4,92	—	—	80,57	5,82	—	—
	283—284	84,05	5,76	—	—	84,00	5,73	—	—

Синтез ПХ проводили по описанной методике [3] нагреванием в смеси P_2O_5: *м*-крезол (1 : 3) эквимольных количеств 3,3′-дибензоил-4,4′-диаминодифенилоксида и диацетильного соединения при 140° в течение 20 ч. Реакционный раствор после охлаждения выливали в смесь этанола с триэтиламином (10 : 1), полимер отфильтровывали и экстрагировали в такой же смеси в течение 20 ч, промывали этанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Выход полимера составлял 85–95%.

Таблица 2

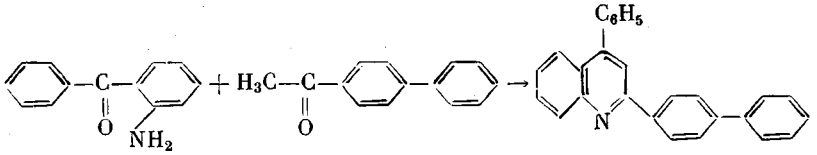
Свойства ПХ на основе 3,3′-дибензоил-4,4′-диаминодифенилоксида и ряда диацетильных соединений $H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

—Ar—	$\eta_л^*$	Растворимость **			
		м-крезол	H_2SO_4	HCOOH	$CHCl_3$
	1,06	р	р	р	р
	1,88	р	р	р	ч. р
	2,41	ч. р	ч. р	р	ч. р
	4,20	ч. р	ч. р	р	н. р

* Вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл *м*-крезола.
** р — растворим, ч. р — частично растворим, н. р — нерастворим.

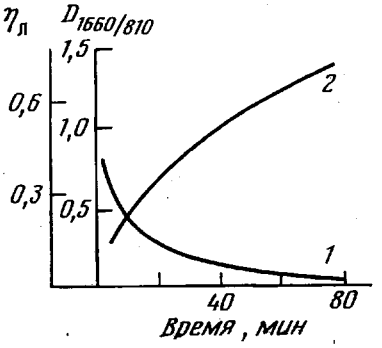
Реакцию поликонденсации при синтезе ПХ контролировали методом ИК-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения в области 1660 $см^{-1}$, характерной для группы C=O в диацетильных соединениях, и соответственно по увеличению полосы поглощения в области 1580 $см^{-1}$, характерной для группы —C=N— в хинолиновом цикле. Почти полное расходование диацетильного соединения происходит за 60—80 мин, при этом логарифмическая вязкость полимера увеличивается до 0,7—0,8 (рисунок).

Для подтверждения химического строения полученных полимеров было синтезировано модельное соединение конденсацией 2-аминофенилкетона с ацетилдифенилом по схеме



Идентичность химического строения модельного соединения и синтезированных полимеров установлена методом ИК-спектроскопии.

При исследовании основных условий синтеза ПХ было установлено, что повышение температуры реакции выше 140° и увеличение продолжительности реакции не приводят к повышению ММ полимера. ПХ с большей ММ получены при проведении поликонденсации в смеси P_2O_5: *м*-крезол; синтез в пирофосфорной кислоте приводит к получению «сшитых» структур, вероятно, вследствие конденсации ацетильных групп с образованием 1,3,5-замещенных бензольных ядер [4]. Оптимальная концентрация мономеров в растворе 0,2—0,3 моль/л. Однако для ПХ на основе диацетилдифенила и диацетилтерфенила лучшие результаты получены при постепенном разбавлении реакционной массы *м*-крезолом до концентрации мономеров в растворе 0,10—0,15 моль/л.



Расходование 4,4′-диацетилдифенилоксида (*1*) и рост ММ полимера (*2*)

Таким образом, в найденных оптимальных условиях синтезирован ряд ПХ, свойства которых представлены в табл. 2.

Полученные ПХ аморфны и, по данным термогравиметрического анализа, при нагревании на воздухе со скоростью 9 град/мин температура начала разложения ПХ находится в области 520—580° в зависимости от химической структуры полимера.

ПХ, содержащие «шарнирные» группы (—O, —S—), растворимы при комнатной температуре в хлороформе, серной кислоте, *м*-крезоле. Введение «жестких» фрагментов в состав полимеров приводит к повышению вязкости и понижению растворимости. Однако все ПХ хорошо растворимы в муравьиной кислоте и образуют в ней стабильные прозрачные растворы, из которых поливом на стеклянную пластину и испарением растворителя получали прозрачные, эластичные пленки с прочностью 140—160 МПа.

Все ПХ образуют вязкие растворы с концентрацией 10—30 вес.% в смеси хлороформ: муравьиная кислота; эти растворы были использованы для получения нитей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stille J. K.* Macromolecules, 1981, v. 14, № 2, p. 870.
2. *Norris S. O., Stille J. K.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 496.
3. *Sybert P. D., Beever W. H., Stille J. K.* Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 493.
4. *Moore H. W., Shyder H. R.* J. Organ. Chem., 1963, v. 28, № 2, p. 535.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию 15.IV.1986

УДК 541.64:542.954

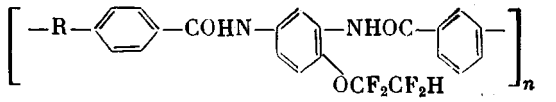
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДОИМИДЫ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ И ПОЛИФТОРАЛКОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Шелудько Е. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. Н., Азоян С. А.

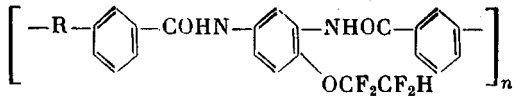
Полиамидоимиды (**ПАИ**) применяют в качестве термостойких электроизоляционных материалов, связующих при производстве стеклопластиков и других композиций, покрытий и т. д. [1].

Фторсодержащие ПАИ изучены сравнительно мало [2]. С целью получения ПАИ, сочетающих негорючесть, тепло- и морозостойкость с растворимостью в амидных растворителях, были синтезированы полимеры с трифторметильными и тетрафторэтоксильными группами.

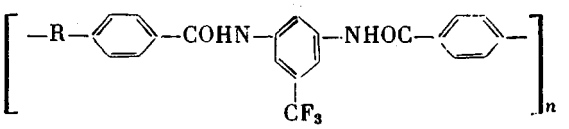
Строение элементарных звеньев ПАИ приведено ниже.



I



II



III