

**ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ КРАУН-ЭФИРОВ  
И ДИАНГИДРИДОВ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Котон М. М., Романова М. С., Николаева С. Н.,  
Цаповецкий М. И., Черница Б. В.

Ранее была доказана принципиальная возможность получения термостойких полимеров на основе макроциклических соединений — краун-эфиров [1–3]. Представлялось целесообразным расширить ряд полимеров, содержащих краун-эфиры в основной цепи. В настоящей работе описаны полииимида на основе *цис*- и *транс*-диаминов дибензо-(18)-краун-6, диамина дибензо-(24)-краун-8 и диангидридов 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой и 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой кислот.

Синтез ПИ проводили двустадийным методом [4]. Приведенная вязкость растворов образующихся на первой стадии полиамидокислот (ПАК) в ДМФА при 293 К составила 0,51–1,10 дL/g. Из растворов ПАК были приготовлены прочные, эластичные, окрашенные в светло-желтый цвет, растворимые в ДМФА пленки. Полученные после термической имидизации ПИ были растворимы лишь в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Как видно из таблицы, пленки ПИ на основе диамина дибензо-(24)-краун-8 имеют лучшее относительное удлинение при разрыве и более низкую температу-

**Свойства изотропных пленок ПИ на основе диаминов краун-эфиров**

Диамин	Диангидрид кислоты	$\eta_{\text{пр.}}$ , дL/g	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$T_{\text{размгч.}}$ , К
<i>транс</i> -Диамин дибензо-(18)-краун-6	3,3',4,4'-Дифенилтетракар- боновой	0,65	1,6	80,0	628
Диамин дибензо-(24)-краун-8	3,3',4,4'-Дифенилтетракар- боновой	0,51	11,0	65,5	515
<i>цис</i> -Диамин дибензо-(18)-краун-6	3,3',4,4'-Бензофенонтетра- карбоновой	0,69	6,3	95,7	543
<i>транс</i> -Диамин дибензо-(18)-краун-6	3,3',4,4'-Бензофенонтетра- карбоновой	1,10	11,0	151,0	548
Диамин дибензо-(24)-краун-8	3,3',4,4'-Бензофенонтетра- карбоновой	0,80	15,0	106,6	485
Диамин дибензо-(24)-краун-8	2,3,5,6-Пиридинтетракар- боновой	0,60	14,0	95,5	543

Примечание.  $\varepsilon$  — удлинение при разрыве;  $\eta_{\text{пр.}}$  — приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ПАК в ДМФА при 293 К;  $\sigma$  — прочность на разрыв;  $T_{\text{размгч.}}$  — температура размягчения полимеров.

ру размягчения, чем пленки ПИ на основе диаминов дибензо-(18)-краун-6. Аналогичное улучшение физико-механических свойств пленок ПИ при замене в основной цепи полимера 18-членного цикла на больший и более гибкий 24-членный цикл наблюдали и ранее, при получении ПИ на основе диангидридов пиromеллитовой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот и диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-эфира резорцина [2].

ПИ на основе *цис*-диамина дибензо-(18)-краун-6 и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *цис*- и *транс*-диаминов дибензо-(18)-краун-6 и диангидрида 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой кислоты представляли собой порошки. Следует отметить, что ПИ на основе *цис*-диамина дибензо-(18)-краун-6 труднее образуют пленки, чем ПИ на основе его *транс*-изомера и дибензо-(24)-краун-8.

**Термическая стабильность полученных ПИ на уровне известных ПИ.** Методом ИК-спектроскопии в DMAA при 298 К была изучена кинетика

ацилирования диаминов краун-эфиров диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой кислоты [5]. Константа скорости ацилирования  $k$  для наименее реакционноспособного транс-диамина дибензо-(18)-краун-6 составила 3,5 л/моль·с. Реакционная способность цис-диамина дибензо-(18)-краун-6 и диамина дибензо-(24)-краун-8 одинакова ( $k=6,2$  л/моль·с) и превышает реакционную способность широко используемого в синтезе ПИ 4,4'-диаминодифенилового эфира ( $k=4,8$  л/моль·с [5]).

**Исходные вещества.** Дибензо-(18)-краун-6 — продукт Черкасского завода химреактивов им. 25 съезда КПСС; дибензо-(24)-краун-8 — продукт Новосибирского института органической химии СО АН ССР.

Диамины краун-эфиров получены по методике, описанной в работах [1, 2]. Т. пл. цис- и транс-диаминов дибензо-(18)-краун-6 и диамина дибензо-(24)-краун-8 — 452, 469 и 403 К соответственно. Для синтеза ПИ были использованы диангидриды кислот 3,3',4,4'-бензофенонитетракарбоновой (т. пл. 498,5 К), 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой (т. пл. 571 К) [4], 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой (т. пл. 557 К) [6]. Все диангидриды тетракарбоновых кислот очищены сублимацией. Синтез ПИ проводили по известной методике [4]. Циклизацию ПАК осуществляли нагреванием пленок на стеклянной подложке в токе инертного газа при ступенчатом подъеме температуры от 353 до 523 К.

Физико-механические свойства полимеров определяли на приборе УМИВ [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова М. С., Киселева Т. М., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 743.
2. Котон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 4288.
3. Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Флоринский Ф. С., Киселева Т. М., Волкова М. С., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 90.
4. Адррова Н. А., Котон М. М., Москвина Е. М. Докл. АН ССР, 1965, т. 165, № 5, с. 1069.
5. Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Адррова Н. А., Котон М. М. Журн. орган. химии, 1974, т. 10, № 9, с. 1896.
6. Котон М. М., Киселева Т. М., Жукова Т. И., Николаева С. Н., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1736.
7. Рудаков А. П., Семенов Н. А. Механика полимеров, 1965, № 3, с. 155.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН ССР

Поступила в редакцию  
14.IV.1986

УДК 541.64:532.72:546.56

#### МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ ИОНОВ МЕДИ В КАРБОКСИЛЬНЫХ ИОНООБМЕННИКАХ, НАХОДЯЩИХСЯ В ВОДОРОДНОЙ ФОРМЕ

Эфендиев А. А., Карагедов С. С., Попков Ю. М.,  
Ибрагимов Ч. Ш., Шахтахтинская А. Т.

Механизм и кинетика сорбции комплексообразующими ионообменниками изучены мало, а имеющиеся немногочисленные работы противоречивы. Авторы работ [1–3] считают, что кинетика таких процессов определяется скоростью химической реакции сорбируемых ионов с комплексообразующими функциональными группами сорбента; в работах [4, 5] высказывается мнение, что процессы ионного обмена, сопровождающиеся комплексообразованием в фазе ионита, лимитируются внутренней диффузией. В работе [6] авторы указывают, что экспериментальные данные не описываются уравнениями внутридиффузионной, внешнедиффузионной или химической кинетики.

В большинстве случаев внутренняя диффузия при ионном обмене описывается уравнениями, основанными на квазигомогенной модели сорбента. Это не всегда правомерно, поскольку структура реальных ионообменников, даже гелевых, может существенно отличаться от гомогенной. Так,