

0,0041 и 0,014 моль/кг, а полученные прямыми измерениями – 0,0037 и 0,012 моль/кг.

Найденная зависимость [Z] от ММ добавок позволяет установить распределение концентрации центров сорбции по содержащемуся в них свободному объему.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 6. С. 1377.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 471.
3. Pace R. G., Datyner A. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 1. P. 51.
4. Шатайт Я. И., Марьин А. П., Юшкевиччюте С. С., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 215.
5. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 6. С. 1409.
6. Гедрайтите Г. Б., Юшкевиччюте С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 514.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Каunasa  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
12.X.1988

УДК 541.64:542.954

#### О ПРИМЕНЕНИИ КРАУН-ЭФИРА В СИНТЕЗЕ ПОЛИИМИДОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Кравцова В. Д.,  
Кожабеков С. С., Кыдырбеков С. Л.

В последние годы возрастает интерес к макроциклическим олигоэфирам, оказывающим активирующее влияние на различные реакции. Эти соединения и их аналоги широко применяют для получения полиэфиров [1], серосодержащих термостойких полимеров – полисульфидов, полисульфонов, полисульфонатов [2, 3] и т. д.

В то же время практически отсутствуют сведения об использовании краун-эфиров в синтезе ПИ. В этой связи представляло интерес изучить влияние одного из представителей этого класса – дibenzo-18-краун-6 на процесс одностадийного синтеза ПИ на основе диангидрида трицикло-(4,2,2,0)<sup>2,5</sup>-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира в амидных растворителях.

Диангидрид трицикло-(4,2,2,0)<sup>2,5</sup>-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (фотоаддукт бензола и малеинового ангидрида) синтезировали по методике, описанной в работе [4]. Диаминодифениловый эфир, очищенный сублимацией в вакууме, имел т. пл. 459–461 К. Краун-эфир дibenzo-18-краун-6, перекристаллизованный из этилового спирта, имел т. пл. 443–445 К. ДМФА, ДМАА, метилпирролидон (МП) выдерживали в течение 1 сут над гидридом кальция, затем дважды перегоняли в вакууме.

ПИ синтезировали по методике, описанной в работе [4]. Вязкость 0,5%-ных растворов осажденных в процессе синтеза образцов полимера определяли в ДМФА в вискозиметре Уббелоде при 293 К. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 при комнатной температуре в кюветах из КВг согласно методике [5]. За ходом циклизации следили по изменению интенсивности полосы поглощения 1380 см<sup>-1</sup>. Степень имидизации определяли из отношения  $i = D/D_{573}$ , где  $D$  – оптическая плотность на характеристической полосе раствора полимера, подвернутого термообработке данной длительности при заданной температуре;  $D_{573}$  – оптическая плотность образца, прогретого при 573 К до прекращения процесса.

Ранее было показано, что ПИ на основе диангидридов алициклического строения и диаминов можно получать по реакции одностадийной по-

ликоиденсации в фенольных растворителях в присутствии различных катализаторов [4]. В амидных же растворителях в одну стадию ПИ алициклического строения с достаточно высокими вязкостными характеристиками не были получены.

На процесс образования ПИ наиболее существенное влияние оказывают природа растворителя, концентрация краун-эфира и мономеров, температура и продолжительность процесса, поэтому исследовали зависимость приведенной вязкости образующегося в ходе реакции полимера от перечисленных факторов. В качестве параметра оптимизации процесса была принята приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФА. При исследовании влияния природы амидного растворителя на протекание процесса оказалось, что полимер с более высокими вязкостными характеристиками, достигающими 1,35–1,40 дL/g, получается при проведении синтеза в DMAA; в МП и ДМФА полимер имеет более низкие значения  $\eta_{sp}$ , равные 1,2 и 0,8 дL/g соответственно. Кроме того, в ДМФА через 3,5–4,0 ч происходит выпадение полимера, что обусловлено уменьшением его растворимости. Поэтому дальнейшие исследования проводили в DMAA.

На рис. 1 приведены кривые изменения  $\eta_{sp}$  в присутствии краун-эфира от его концентрации и концентрации мономеров в растворе, температуры и продолжительности реакции. Видно, что зависимость  $\eta_{sp}$  от концентрации краун-эфира имеет экстремальный характер. Введение уже небольших количеств краун-эфира – 1 вес.% от содержания мономеров – приводит к повышению приведенной вязкости от 0,7 до 1,2 дL/g. Наибольшее значение  $\eta_{sp}$ , равное 1,40 дL/g, достигается при введении 2 вес.% краун-эфира. Дальнейшее увеличение количества дибензо-18-краун-6 влечет за собой некоторое понижение ММ, обусловленное, вероятно, ухудшением растворимости полимера в DMAA в присутствии краун-эфира.

Оптимальной концентрацией мономеров в растворе является 35 вес.%. Повышение их содержания до 45–50 вес.%, как видно из рис. 1, приводит к уменьшению приведенной вязкости, что связано со значительным возрастанием вязкости реакционного раствора и трудностью его перемешивания.

Существенное влияние на ММ образующегося в ходе реакции полимера оказывает температура синтеза. Как видно из рис. 1, с повышением температуры синтеза  $\eta_{sp}$  возрастает: если при 363 K значение вязкости составляет 1,0 дL/g, то при 378 K 1,40 дL/g. Дальнейшее повышение температуры до 410 K вызывает выпадение полимера. Наибольшее значение  $\eta_{sp}$  достигается за 5,0–5,5 ч при проведении процесса при 378 K. Далее через 7–8 ч наблюдается некоторое понижение вязкости.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что оптимальными условиями синтеза ПИ на основе аддукта бензола и диамино-дифенилоксида в присутствии дибензо-18-краун-6 являются температура 378 K, концентрация мономеров 35 вес.%, краун-эфира 2 вес.%, продолжительность 5,0–5,5 ч. Характеристическая вязкость ПИ, полученного в оптимальных условиях, составляет 1,3 дL/g. В аналогичных условиях в отсутствие краун-эфира вязкость ПИ вдвое ниже. Следовательно, использование краун-эфира способствует получению полимера с более высокой ММ. Краун-эфиры широко применяют в органической химии в реакциях нуклеофильного замещения, присоединения [1, 6] и т. д. Анализ имеющихся литературных данных и полученных нами некоторых результатов позволяет предположить, что краун-эфиры при образовании ПИ могут оказывать ускоряющее действие как на стадию ацилирования, так и на стадию имидизации.

При получении ПИ в амидных растворителях в одну стадию параллельно с увеличением значений  $\eta_{sp}$  растет и степень имидизации: через 3 ч степень имидизации, как видно из рис. 2, достигает 60%, через

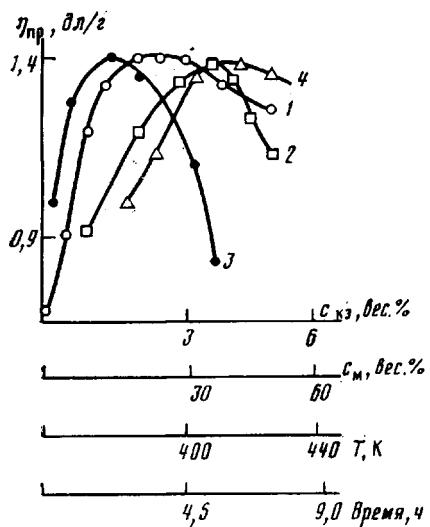


Рис. 1

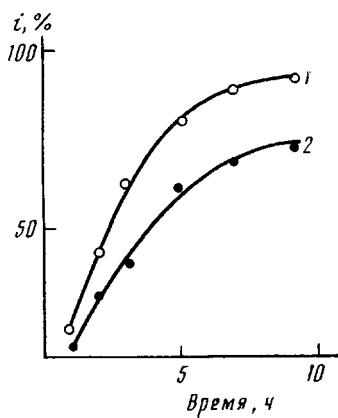


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора ПИ от концентрации краун-эфира  $c_{K3}$  (1), мономеров  $c_m$  (2), температуры (3) и продолжительности реакции (4)

Рис. 2. Изменение степени имидизации ПИ в процессе синтеза в присутствии 2 вес.% краун-эфира (1) и в отсутствие краун-эфира (2)

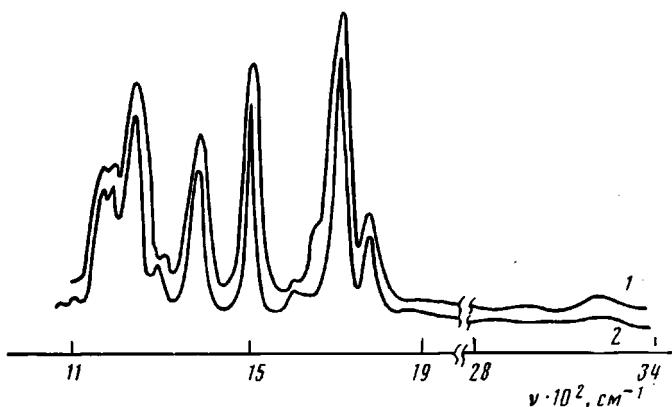


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПИ, полученного в ДМАА в присутствии 2 вес.% краун-эфира: 1 — образец из реакционного раствора; 2 — образец после дополнительной термообработки в вакууме в течение 0,3 ч в интервале температур 323—543 К

5,0 ч — 80%, через 7,0 ч — 90%. ПИ, полученный в отсутствие краун-эфира, имеет более низкие степени имидизации. На рис. 3 приведены ИК-спектры осажденных в процессе синтеза образцов полимера, полученного в присутствии краун-эфира. Как видно из рисунка, в спектре полимера содержатся полосы поглощения в области 1670, 1380, 1720—1780  $\text{см}^{-1}$ , характерные как для амидокислотных, так и для имидных фрагментов. С целью завершения процесса имидизации необходима кратковременная термообработка полимера в интервале температур 323—543 К в течение 0,3 ч.

ПИ, синтезированный в присутствии краун-эфира, имея достаточно высокие вязкостные характеристики, обладает хорошими пленкообразующими свойствами, растворим в амидных растворителях. Прочность на разрыв ПИ-пленок, полученных в присутствии краун-эфира, состав-

ляет 120–130 МПа, удлинение 25%. ПИ, полученный в отсутствие краун-эфира, имеет прочность на разрыв  $\approx$  80 МПа, удлинение 10–12%. Температурные характеристики ПИ, полученного в оптимальных условиях, находятся на уровне аналогичных характеристик полимера, полученного без краун-эфира: температура начала разложения на воздухе 648 К, 10%-ная потеря веса зарегистрирована при 663 К, 25% — при 735 К, 50% — при 853 К; для полимера, полученного в отсутствие краун-эфира, температуры начала разложения, 10-, 25- и 50%-ной потери массы составляют соответственно 645, 655, 731 и 848 К.

В заключение следует отметить, что в присутствии дibenзо-18-краун-6 в амидных растворителях в одну стадию получаются ПИ с улучшенными физико-механическими свойствами, что расширяет области применения полимеров на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот и диаминов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Медведь С. С., Белова Н. А., Грачева Л. И., Костенко Т. И. // Пласт. массы. 1986. № 3. С. 7.
- Ueda M., Sato A., Imai Y. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1979. V. 17. № 7. P. 2013.
- Ueda M., Kawaharasaki N., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1982. B. 3. № 12. S. 881.
- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 252 с.
- Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 211 с.
- Вебер В., Гекель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М., 1982. 327 с.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
20.X.1988

УДК 541.64:539.2

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРОАМИДЫ С НЕЛИНЕЙНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ МЕЗОГЕННОГО ФРАГМЕНТА

Зуев В. В., Скороходов С. С.

Развитие методов синтеза ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи позволяет надеяться путем комбинации различных заместителей в ароматических ядрах добиться ЖК-поведения алкиленароматических полимеров, у которых мезогенный фрагмент в традиционном понимании содержит значительное число *мета*-связанных ароматических ядер. Тем самым, возможно, будет значительно расширен круг алкиленароматических полимеров, перспективных с точки зрения поиска ЖК-состояния, так как до сих пор он ограничивался системами только с *пара*-связанными ароматическими кольцами.

В качестве заместителей нами были выбраны гидроксильная и трифторметильная группы, которые значительно стабилизируют ЖК-состояние как в низкомолекулярных, так и в полимерных системах [1, 2] и синтезированы полиэфирамиды III.

