

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

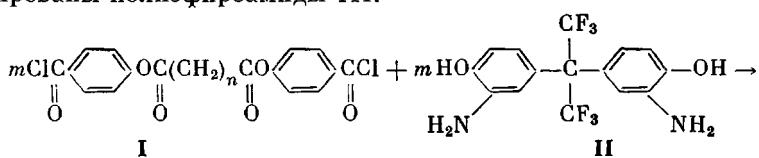
УДК 541.64:539.2

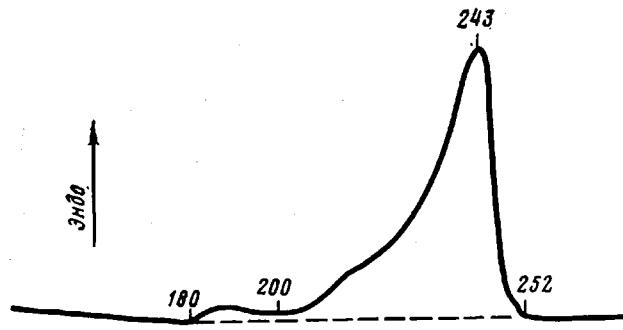
## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРОАМИДЫ С НЕЛИНЕЙНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ МЕЗОГЕННОГО ФРАГМЕНТА

Зуев В. В., Скороходов С. С.

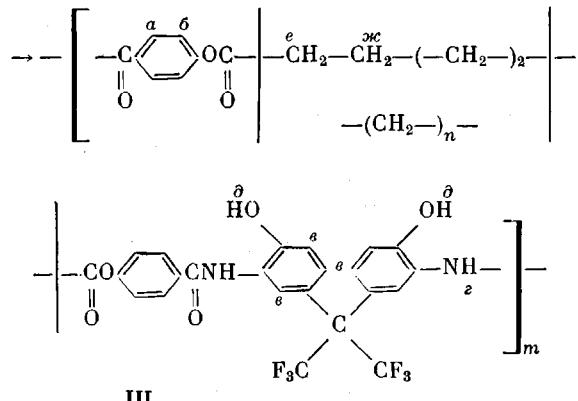
Развитие методов синтеза ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи позволяет надеяться путем комбинации различных заместителей в ароматических ядрах добиться ЖК-поведения алкиленароматических полимеров, у которых мезогенный фрагмент в традиционном понимании содержит значительное число *мета*-связанных 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.





Термограмма полиэфироамида III ( $n=6$ ). Скорость сканирования 8 К/мин.  $\Delta H=82$  Дж/г



Соединения I и II синтезировали по методикам [3, 4] соответственно. Полиэфироамиды III получали поликонденсацией в растворе N-метил-2-пирролидона по методике [5]. Синтезированные полимеры были охарактеризованы данными элементного анализа и спектроскопии ПМР (прибор «Jeol C60L» (60 МГц)). Спектр ПМР полимера III ( $n=4$ ) в ДМФА-д, с тетраметилсиликатом в качестве внутреннего стандарта ( $\delta$ , м. д.):  $a$  7,93  $\delta$ ;  $J=8,25$  Гц (4Н);  $b$  7,12  $\delta$ ;  $J=8,25$  Гц (4Н);  $c$  6,85–6,95  $\mu$  (3Н);  $e$  9,43  $c$  (2Н);  $\delta$  5,26  $c$  (2Н);  $e$  2,65  $c$  (4Н);  $\omega$  1,80  $c$  (4Н).

Характеристическую вязкость полимеров III определяли на вискозиметре типа Уббелоде, температуру фазовых переходов – на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом «Боэтиус» и микрокалориметре ДСМ-2М. Свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Полученные полиэфироамиды растворимы в обычных растворителях, а также в ДМСО. Все они имеют невысокие ММ, так что речь идет об олигомерных продуктах. Из-за невысоких ММ они мало кристалличны. Это проявляется в том, что на термограммах полимеров III пик плавле-

#### Свойства полиэфироамидов III

$n$	$[\eta]$ (ДМФА, 25°), дл/г	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{и}}$
2	0,09	160	242
3	0,08	210–215	265–270
4	0,08	240	280–285
5	0,08	90–95	230
6	0,09	180	243
7	0,08	110–115	190
8	0,09	180	240

Примечание.  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{и}}$  – температуры плавления и изотропизации соответственно. Температуры фазовых переходов определены на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом «Боэтиус».

ния выражен очень слабо. Типичная термограмма представлена на рисунке.

Все синтезированные полимеры III обладают широким интервалом существования ЖК-фазы. Они являются первым примером ЖК-алкиленароматических полимеров с мета-соединением ароматических ядер. Определение типа мезофазы затруднительно, так как полиэфирамиды III имеют нехарактеристические текстуры, типичные для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Otterholm B., Hilsson M., Lagerwall S. T., Skapp K. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. № 6. P. 757.
2. Sinta R., Gaudina R. A., Hinns R. A., Rogers H. G. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2374.
3. Bilibin A. Yu., Tencovtev A. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 2. S. 209.
4. Husk G. R., Cassidy P. E., Gembert K. L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1234.
5. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кузнецов И. П., Лайус Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. № 10. С. 2354.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.XI.1988

УДК 541.64:539.199

#### О СРЕДНЕМ РАССТОЯНИИ МЕЖДУ ОДНОТИПНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ПРОДУКТАХ ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Таршиш М. С., Засыпкин Д. В., Браудо Е. Е.

Информация о средних расстояниях между звеньями одного и того же вида в молекулах разнозвездных линейных полимеров может оказаться необходимой для описания их конформации и физико-химических свойств. Так, согласно ряду теорий [1–3], коллигативные и транспортные свойства линейных полиэлектролитов определяются линейной плотностью заряда, которая в свою очередь зависит лишь от валентности заряженных групп и проекции среднего расстояния между ними на ось симметрии макромолекулы.

Рассмотрим полимераналогичную реакцию превращения звеньев А в звенья В, причем степень конверсии  $\alpha < 1$ . Возможны следующие крайние случаи.

1. Предельно кооперативный процесс, когда превращение  $i$ -го звена влечет за собой с вероятностью, равной единице, превращения в  $i+1$ -м и в  $i-1$ -м звеньях. В этом случае новые звенья В будут возникать только по соседству с уже существующими.

2. Предельно антикооперативный процесс, в котором превращение в  $i$ -м звене исключает превращение в соседних звеньях. При этом звенья обоих типов будут распределены по цепи равномерно, и степень конверсии не может быть выше 0,5.

3. Реакция, в которой превращение в  $i$ -м звене не оказывает влияния на вероятность превращения в других звеньях, т. е. отсутствует статистическая связь между событиями — реакциями в различных звеньях цепи (кооперативные эффекты). В этом случае задача о среднем расстоянии между прореагировавшими звеньями может быть сформулирована следующим образом: имеется линейная цепь из  $n$  звеньев с шагом  $h$ , в ко-