

держали 0,01 м. NaCl при pH = 2,5 и находились в равновесии с КМ. Стрелками обозначены моменты внесения микродоз CuCl₂ в донорный раствор. В момент 1 создавалась концентрация CuCl₂ в донорном растворе 0,01 мкм; 2 — 2 мкм; 3 — 0,02 мм; 4 — 8 мм и 5 — 0,06 м.

Из рис. 3 видно, что поток Cu²⁺-ионов через КМ не зависит от концентрации c_{Cu} в донорном растворе и несколько уменьшается лишь при c_{Cu} = 0,06 м, после насыщения мембранный медью. Эти опыты свидетельствуют о переносе меди через КМ при кислых pH по механизму Cu²⁺ — H⁺-сопряженной диффузии.

Учитывая высокую скорость переноса меди через КМ и высокую избирательность этих мембран, можно предположить, что они найдут свое практическое применение в массообменных устройствах.

Автор глубоко признателен А. Р. Рудман, Б. А. Горелику, Н. А. Венгеровой, А. Л. Иорданскому, Н. М. Кочергинскому, И. С. Осаку и Б. С. Эльцефону за ценные советы и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 118.
2. Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1891.
3. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
4. Кабанов Н. М., Хван А. М., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. № 7. С. 535.
5. Бромберг Л. Е., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1994.
6. Bromberg L. E. // J. Membr. Sci. in press
7. Кабанов В. А., Зезин А. В. // Soviet Sci. Rev. Sect. B. 1982. V. 4. P. 207.
8. Букетов Е. А., Угорец М. З., Ахметов К. М. Дегидратация гидроокисей металлов в щелочных растворах. Гидроокись меди. Алма-Ата, 1971. 161 с.
9. Гельфрих Ф. Иониты. 1962. 490 с.

Межотраслевой научно-инженерный центр
по экологическому приборостроению
в области изучения охраны и рационального
использования природных ресурсов

Поступила в редакцию 19.03.90

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. В. В. Зуев, И. Г. Денисов, С. С. Скороходов

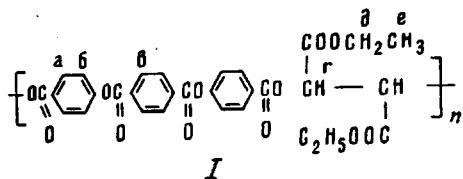
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ РАЗВЯЗОК ФРАГМЕНТЫ (R, R)-ВИННОЙ КИСЛОТЫ

Синтезирован ряд ЖК-полиэфиров и сополиэфиров с мезогенными группами в основной цепи, содержащих в качестве связующих фрагменты (Д)-диэтилтартрата и 1,10-декандиола, а в качестве мезогенных фрагментов — терефталоил-бис-4-оксибензоат. Исследованы их хироптические свойства в растворе.

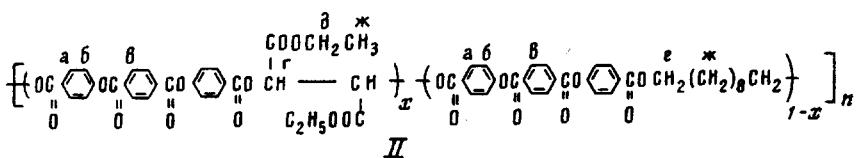
Синтез ЖК-полимеров, содержащих оптически активные фрагменты, привлекает возможность получить системы со смектической C* фазой, а следовательно, потенциальных сегнетоэлектриков, важных в техническом отношении [1]. Кроме того, хиральный фрагмент можно использовать в качестве метки при исследовании надмолекулярной структуры ЖК-полимеров [2]. Выбор хиральных связующих в значительной мере ограничен веществами природного происхождения. Одними из самых доступных являются производные (R, R)-винной кислоты, которые применяют,

например, в качестве индуцирующих спираль добавок при получении холестерических смесей низкомолекулярных жидкких кристаллов [3]. Для синтеза полиэфиров в качестве мономера-диола был использован (Д)-диэтилтартрат, как карбоксильный мономер — терефталоил-бис-4-оксибензоилхлорид.

Полимеры I и II синтезировали методом низкотемпературной акцепторной поликонденсации в растворе по методике, описанной в работе [4], с выходом 85—90%. Исходные мономеры получали по методике [5]. Полимеры охарактеризованы данными элементного анализа и ПМР-спектроскопии (для растворов в CDCl_3 с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта, прибор «JEOL C60L» (60 МГц). M_n находили методом ИТЭК на приборе «Hitachi — Perkin — Elmer» (модель 115). Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре типа Уббелоде, температуры фазовых переходов — на нагревательном столике «Боэтиус» с поляризационным микроскопом. Оптическое вращение определяли на спектрополяриметре «Pepol-60» (Великобритания). Спектры УФ и кругового дихроизма (ЖД) записывали на приборах «Spekord UV-VIS» и «Mark III» (Франция).



Полиэфир I не образует анизотропного расплава. Отсутствие мезофазы у полиэфира I можно связывать как с наличием в связке объемных заместителей, так и с неблагоприятной взаимной конфигурацией гидроксильных групп в (R,R)-диэтилтартрате, что препятствует параллельному расположению мезогенных фрагментов [6]. Обычным приемом при введении оптически активных фрагментов в ЖК-системы является синтез сополимеров [2]. Был получен набор сополиэфиров II, ряд из которых обладает ЖК-свойствами в широком интервале температур (табл. 1). Однако в отличие от полиэфира I, растворимого в хлороформе, большинство сополиэфиров II растворимы лишь в смеси хлороформ — трифтормукусная кислота.



Хотя выход сополиэфиров II близок к количественному, все же важно подтвердить, что их состав соответствует соотношению компонентов в реакционной смеси. Это было сделано с помощью ПМР-спектроскопии по соотношению интенсивности сигналов *d* и *e* (табл. 2).

Были исследованы хироптические свойства полимеров I и II. Удельное вращение полиэфира I $[\alpha]_D^{22} = +13,0^\circ$ (4,44 мг/мл в хлороформе), а сополиэфира II ($x = 0,5$) $[\alpha]_D^{22} = -27,8^\circ$ (12,1 мг/мл в хлороформе).

При получении полимеров из хиральных мономеров важно удостовериться, что в процессе синтеза не происходит рацемизация. Для этого в условиях, аналогичных процессу получения полиэфиров I и II, был синтезирован O_1, O_2 -дibenzoилдиэтилтартрат III. При исследовании реакционной смеси методом ТСХ не был обнаружен какой-либо иной стереоизомер III, кроме (R,R), так что можно утверждать, что сколько-нибудь значительной рецемизации в процессе синтеза полимеров не происходит.

Таблица 1

Свойства полиэфиров I и II

Полимер	$[\eta]$ ($\text{CH}_3\text{Cl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$, 25°), дл/г	\bar{M}_n	$T_{\text{пл}}$	T_i^*
I II: $x=0,66$ $x=0,50$ $x=0,33$ $x=0,25$	0,18 *	2500	125	Не ЖК
	0,19	2650	110	То же
	0,24	—	140	165
	0,25	—	180	285
	0,31	—	200	295

* В CHCl_3 .Примечание. $T_{\text{пл}}$ и T_i — температуры плавления и изотропизации соответственно.

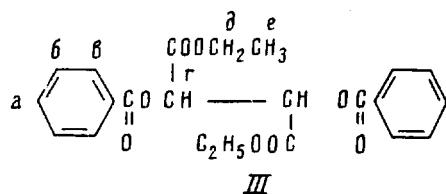
Таблица 2

Химические сдвиги атомов полиэфиров I–III

Полимер	Значение хим. сдвигов (δ , м. д.) для атомов						
	а	б	в	г	д	е	ж
I	8,20д	7,36д	8,43с	6,08м	4,35т	1,30д	—
II ($x=0,5$)	8,25д	7,40д	8,35с	6,00м	4,25м	4,00м	1,23–1,55м
III	7,70т	7,59т	8,17д	6,10–6,12м	4,19–4,35м	1,20т	—

Примечание. Мультиплетность сигналов: с — синглет, д — дублет, т — триплет, м — мультиплет.

Синтез полиэфиров II методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации (метод позволяет получить полимеры существенно более высокой ММ [5]) приводит к сплошным системам.



На рис. 1 и 2 приведены КД и УФ-спектры полиэфиров I и II ($x = 0,5$) и модельного соединения II. Видно, что УФ- и КД-спектры полимера I почти не зависят от растворителя, а величина КД сополиэфиров II пропорциональна доле оптически активной компоненты. Ранее было показано, что заметные изменения в спектре КД, связанные с конформационными переходами при смене растворителя, наблюдаются лишь для сополиэфиров, обладающих ЖК-свойствами [2]. В данном случае подобные исследования невозможны из-за плохой растворимости ЖК-сополиэфиров II.

Сополиэфиры II образуют присущие полимерам с мезогенными группами в основной цепи нехарактеристические текстуры, так что без рентгеноструктурных исследований невозможно определить тип наблюдаемой мезофазы. Однако, как показывает сравнение с низкомолекулярными ЖК-соединениями, производными D-винной кислоты [7], они являются весьма перспективными для поиска сегнетоэлектрических свойств.

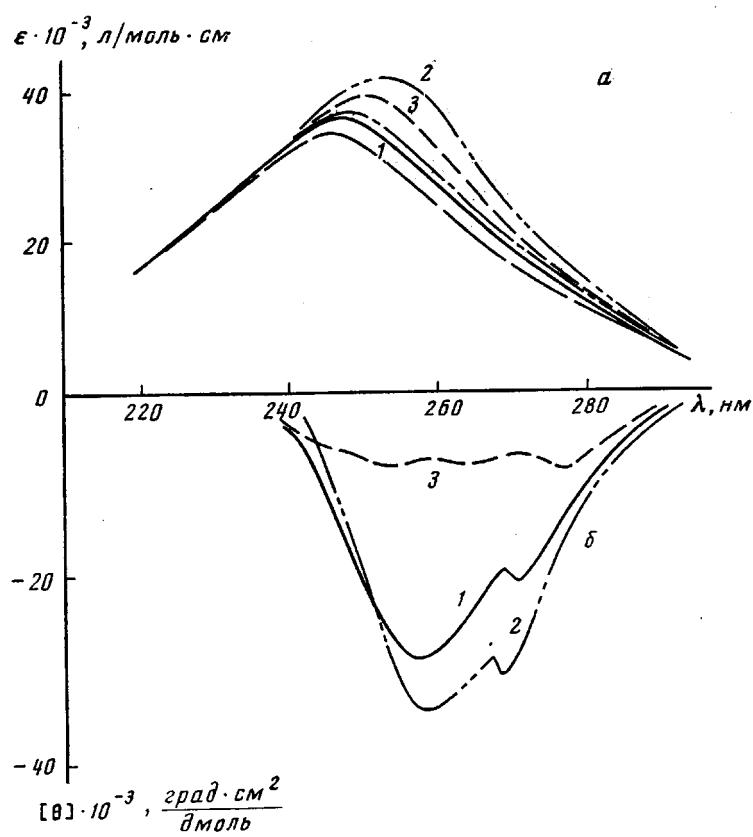


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и КД (б) полиэфира I в диоксане (1) и в хлороформе (2) и сополиэфира II ($x = 0.5$) в хлороформе (3)

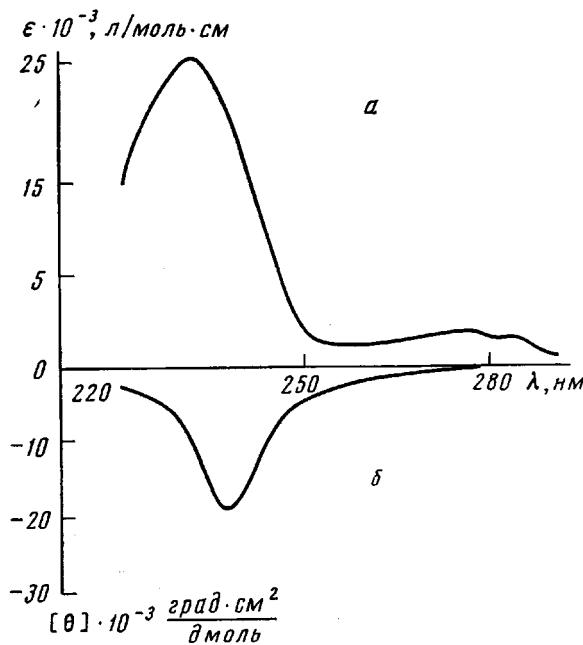


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и КД (б) модельного соединения III в диоксане

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibaev V. P., Kozlovsky M. V., Beresnev L. A., Blinov L. M., Plate N. A. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 2. P. 299.
2. Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1534.
3. Кондратьева Р. В., Галатина А. И., Завгороднёва Л. П., Краморенко Н. Л. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Т. 1. Чернигов, 1988. С. 56.
4. Зуев В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.
5. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
6. Stouten P. Ph. D. Thesis. Utrecht, 1989. 137 p.
7. Ujije S., Iimura K. // Chem. Letters. 1989. № 12. P. 2217.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.03.90

УДК 541.64 : 547.553.1

© 1990 г. Л. А. Лайус, Т. И. Жукова

ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИД НА ОСНОВЕ ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Исследовано влияние трифенилfosфата на механические свойства и термостабильность полииамида на основе пиromеллитового диангидрида и диаминодифенилметана (близкого по структуре к полипиромеллитимиду (на основе диаминодифенилового эфира), но обладающего пониженной термостабильностью. В исследуемом случае стабилизирующий эффект не наблюдается, хотя некоторое влияние трифенилfosфата на механические свойства сохраняется. Различие влияния трифенилfosфата на разные полииамиды объяснено с позиций предложенного ранее механизма действия этой добавки на свойства полииамидов.

В работе [1] были описаны синтез и некоторые свойства ПИ на основе 4,4'-диаминодифенилметана. Особый интерес в этой группе представляет соответствующий полипиромеллитимид (ПМ-М), так как оба мономера — диангидрид пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилметан — производятся промышленностью и вполне доступны для использования. Как показали исследования, основной недостаток пленок из ПМ-М заключается в их пониженной термостабильности по сравнению с выпускаемой промышленностью полипиромеллитимидной пленкой ПМ, в диаминной компоненте которой используют диаминодифениловый эфир.

Известно [2], что термическую стабильность полииамидов во многих случаях удается повысить с помощью добавок в растворы полиамидокислот фосфорорганических соединений, в частности трифенилfosфата (ТФФ), который не только повышает термостабильность, но и благоприятно влияет на механические свойства ПИ-пленок. В этой связи представляло интерес выяснить, как добавки ТФФ сказываются на свойствах ПМ-М.

Для выяснения поставленного вопроса были синтезированы растворы полиамидокислот (ПАК) с добавками 20 мол. % ТФФ и без него. Растворы фильтровали и поливом на стеклянную пластину с последующей сушкой готовили пленки ПАК, которые затем методом термоциклизации превращали в ПИ. Определение механических свойств пленок проводили на микрообразцах, представлявших собой полоски пленок шириной 1 мм с длиной рабочей части 15 мм. Толщина пленок 30—50 мкм.

Первоначально готовили растворы ПАК с концентрацией 12,5% по обычной методике [3]. Однако пленки из таких растворов формуются не