

1,3,4-оксидаизолов показывает, что, независимо от строения элементарных звеньев, все эти полимеры начинают разлагаться в температурном интервале 300—350°. Влияние длины метиленовой цепочки сказывается в том, что с увеличением ее растет скорость разложения полимера и глубина деструкции. Это находится в согласии с данными Коршака с сотр. [8], изучавших деструкцию фенолоформальдегидных смол, содержащих полиметиленовые цепочки разной длины.

Сопоставление термомеханических и термогравиметрических кривых этих полимеров показало, что некоторые жирноароматические поли-1,3,4-оксидаизолы переходят в вязко-текущее состояние задолго до разложения. Эти полимеры могут перерабатываться в изделия из расплава. Кроме того, жирноароматические поли-1,3,4-оксидаизолы, содержащие *m*-фениленовые остатки, и остатки *n,n'*-дифенилоксида, растворимы в муравьиной и трифтормукусной кислоте, что обуславливает возможность переработки их в изделия из растворов.

Выводы

1. Методом двухстадийной полигетероциклизации синтезирован ряд жирноароматических поли-1,3,4-оксидаизолов.
2. Показано, что жирноароматические полигидразиды циклизуются в более мягких условиях, чем полностью ароматические полигидразиды.
3. Показано, что длина метиленовой цепочки в полимерной цепи не отражается на температуре начала разложения, но определяет скорость и глубину процесса деструкции.
4. Некоторые из синтезированных полимеров могут перерабатываться в изделия как из расплава, так и из раствора.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 726.
2. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
3. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., А9, 87, 1967.
4. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дубова, Высокомолек. соед., А9, 1369, 1967.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 1, 1473, 1959.
6. A. H. Frazer, I. M. Sarason, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1649, 1966.
7. T. Unishi, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., A3, 3191, 1965.
8. В. А. Сергеев, Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1965, № 8, 9.

УДК 66.095.26 : 678.55

НАПРАВЛЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ИГОЛЬЧАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ТРИОКСАНА

B. C. Рыскин, A. И. Слуцкер, Aл. Aл. Берлин

В настоящее время все более развивается изучение и использование полимеризации в твердой фазе. Один из частных случаев такой полимеризации, когда блок мономера является монокристаллом, представляет особый интерес. В этом случае полимерные цепи растут по определенным кристаллографическим направлениям мономерного кристалла и в результате может получаться кристалл полимера [1]. Полученные таким способом (который можно назвать «способом направленной полимеризации») кри-

сталлические полимеры обладают важной особенностью: в них отсутствует складчатая конформация полимерных молекул [2]. Складчатая конформация, как известно, характерна для полимерных кристаллов, выращенных из растворов или расплавов [3—5]. В кристаллах, полученных методом направленной полимеризации, макромолекулы оказываются распрымленными на всю их длину. Это является результатом специфических условий образования макромолекул и их агрегаций [6]. Распрымленность макромолекул вдоль оси ориентации полимерного кристалла приводит к интересным физическим свойствам такого объекта. В частности, механическая прочность таких объектов может достигать очень высоких значений, намного превосходя прочность ориентированных волокон, полученных методом вытяжки [2]. Таким образом, полимерные объекты, получаемые методом направленной полимеризации, представляют серьезный интерес как в практическом отношении (являясь высокопрочными), так и в научном (позволяя, например, нагружать полимеры до близких к теоретическим напряжениям и при этом следить за поведением макромолекул различными физическими методами: ИК-спектроскопии, ЭПР и т. д.).

До сих пор, как правило, полимеризация велась в монокристаллических блоках мономера, выращенных обычными способами в кристаллизаторах. Эти блоки были кусками с линейными размерами порядка миллиметров и после проведения полимеризации могли быть расщеплены на игольчатые образования — кристаллики полимера сечением от нескольких до десятков микрон. Неизбежные дефекты в мономерном кристалле, очевидно, приводили к дефектам и в полимерных объектах, что вызывало очень сильный разброс, например, в их прочности [2].

Ранее было уже указано [2, 7], что представляется интересным в качестве исходного мономерного кристалла взять игольчатые кристаллы («усы»), которые, вырастая из газовой (паровой) фазы в процессе возгонки триоксана, обладают весьма высоким совершенством строения [7, 8]. Сама «одномерность» таких исходных мономерных объектов представляется весьма привлекательной для получения игольчатых же высокоориентированных полимерных объектов.

Первые же опыты, где твердофазная полимеризация инициировалась в триоксане облучением, показали осуществимость такой ситуации. Однако тут же обнаружились и трудности. Дело в том, что игольчатые кристаллы мономера представляют собой образования, длиной до десятков сантиметров, а толщиной от нескольких до десятков микрон, т. е. они характеризуются большим отношением поверхности к объему. Радикационная постполимеризация триоксана протекает при температурах, близких к температуре плавления мономера. Это приводит к интенсивному испарению молекул мономера с поверхности блока, что оказывается особенно губительным для мономерных игольчатых кристаллов вследствие их большой относительной поверхности. В итоге практически не удается сохранить эти усы, если не применять специальных мер к затормаживанию испарения.

В упомянутых выше первых опытах было использовано покрывание усов тонкой пленкой какого-либо полимера, нанесенного из раствора *. Однако такое покрывание мономера повышало его дефектность и получающиеся полимерные усы оказывались несовершенными.

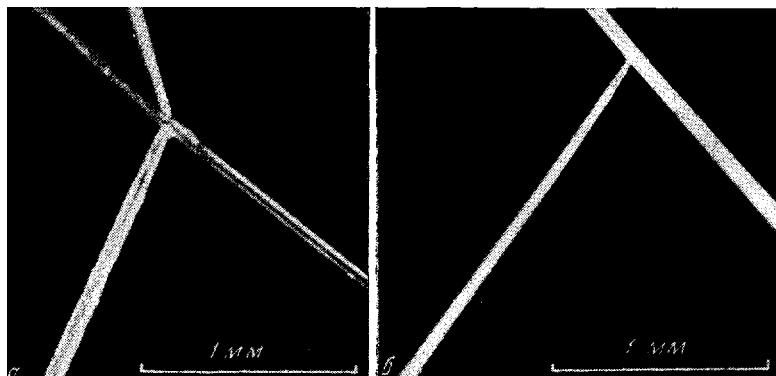
В настоящей работе излагается другой способ, приведший к получению более совершенных игольчатых полимерных кристаллов.

Игольчатые мономерные кристаллы можно заполимеризовать и отличным от радиационного методом. Если их поместить в атмосферу соответствующего катализатора, то можно осуществить полимеризацию при невысоких температурах [9, 10]. Однако получающийся в этом случае полимер обладает низким молекулярным весом, что обуславливает его низкие механические свойства. Мы применили комбинированный каталитически-

* Данные опыты выполнены в МГУ В. С. Пшежецким.

радиационный способ: исходные мономерные усы вначале выдерживали в атмосфере катализатора до создания на их поверхности «полимерной рубашки», препятствующей испарению мономера, а затем проводили цикл радиационной пост-полимеризации.

Объектом служил очищенный триоксан. Игольчатые кристаллы триоксана выращивали в реакционном сосуде в два этапа: возгонкой мономера при атмосферном давлении из паровой фазы быстро выращивали игольчатые кристаллы; затем реакционный сосуд присоединяли к вакуумной установке и откачивали до $\sim 10^{-1}$ тор, после чего повторяли возгонку мономе-



Фотография игольчатых кристаллов («усов») триоксана (а) и полиглиоксана (полиоксиметилен) (б)

ра, при которой происходил рост игольчатых кристаллов триоксана, по-видимому, благодаря сохранившимся зародышам. Такая двухэтапная процедура выращивания игольчатых кристаллов триоксана требовалась для предотвращения взаимодействия катализатора с влагой воздуха. Непосредственное же выращивание в вакууме таких кристаллов затруднительно. Фотография получающихся игольчатых монокристаллов представлена на рисунке, а. Средний поперечный размер этих игольчатых кристаллов составил ~ 100 мк. Затем в реакционный сосуд вводили пары катализатора (SnCl_4) при 25°. Свидетельством прохождения полимеризации на поверхности мономерных усов служило помутнение поверхности (до этого прозрачной). Затем производили облучение объектов на кобальтовом γ -источнике *. Облучение проводили при комнатной температуре дозой 0,25 Мрад при мощности дозы 0,5 Мрад/час. Облученные объекты нагревали до 55° в течение 3 час., после чего выдерживали в вакууме при комнатной температуре для удаления остатков мономера. В результате были получены полимерные усы, сохраняющие размеры (длину до нескольких см и диаметр в ~ 100 мк) исходных мономерных усов. Фотография полимерных усов представлена на рисунке, б.

Для сопоставления была осуществлена чисто катализитическая полимеризация игольчатых кристаллов в температурных условиях, аналогичных предыдущему опыту. Результаты показывают, что получающиеся полимерные образования после удаления остатков мономера легко расчленяются в поперечном направлении. Это, возможно, происходит потому, что сердцевина этих объектов не заполимеризовалась.

Предварительные исследования полимерных усов, полученных катализитически-радиационным способом, показали, что полученные объекты облашают высоким совершенством строения.

* Авторы признательны А. Н. Пономареву и И. М. Баркалову за содействие при проведении облучения.

Мы полагаем, что дальнейшее усовершенствование катализитически-радиационного метода полимеризации (определение оптимальных режимов полимеризации, соответствующие размеры мономерных «усов» и т. д.) приведут к надежному способу получения высококачественных полимерных игольчатых кристаллов.

Авторы искренне признательны С. Н. Журкову за внимание к работе и дискуссию, а также Э. Ф. Олейнику и И. М. Баркалову за полезные советы и помощь.

Выводы

Найден способ проведения полимеризации триоксана в игольчатых кристаллах, выращенных возгонкой из газовой фазы. Примененный комбинированный катализитически-радиационный способ позволяет предотвратить испарение мономерных игл при температурах пост-полимеризации после инициирующего облучения.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okamura, K. Hayashi, J. Kitanishi, J. Polymer Sci., **58**, 925, 1962.
2. A. I. Slutzker, A. E. Grakov, B. S. Pshchedzkiy, Физика твердого тела, **6**, 456, 1964.
3. A. Keller, Polymer, **3**, 393, 1962.
4. R. Hosemann, Polymer, **3**, 349, 1962.
5. P. H. Geil, J. Polymer Sci., **44**, 449, 1960.
6. Ал. Ал. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **161**, 373, 1965.
7. Физика и химия твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1967.
8. J. H. Robertson, Acta Cryst., **13**, 1078, 1960.
9. S. Okamura, I. Higashimura, T. Takeda, Makromolek. Chem., **51**, 217, 1962; Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 115.
10. Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **8**, 1905, 1966.

УДК 678.675

ПОЛИ-[АРОИЛЕН-бис-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ] НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПЕРИЛЕН-3,4,9,10-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 3,3'-ДИАМИНОБЕНЗИДИНА

Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин

Используя для синтеза поли-[ароилен-бис-бензимидазолов] ароматические диангидриды с конденсированными циклами [1, 2], мы преследовали цель получить полупроводниковые полимеры, обладающие значительной склонностью к ароматизации при тепловых воздействиях.

В работе [3] было показано, что для индивидуальных углеводородов с системой сопряжения существует симбатная зависимость между энергией активации темновой проводимости и энергией возбуждения в бирадикальное состояние, определяемой в общем случае количеством конденсированных циклов, для которых формально нельзя написать бензоидную структуру. Аналогичная зависимость, по-видимому, существует между энергией возбуждения и способностью ароматических соединений переходить в графитоподобную структуру.