

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. Grinov, 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

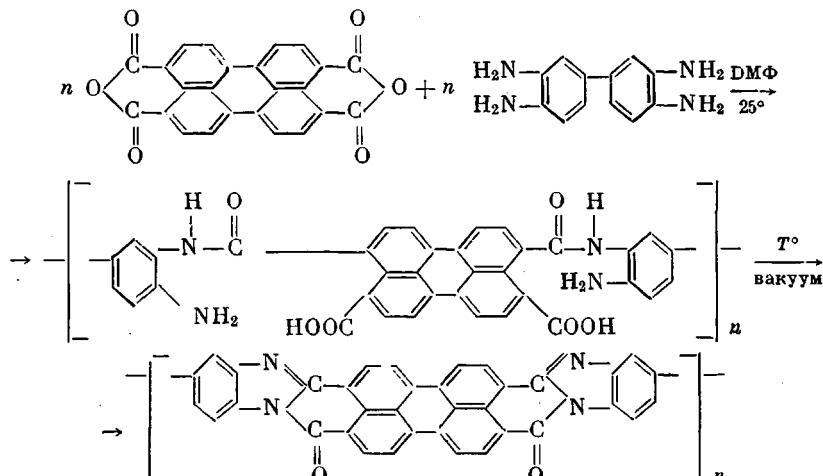
Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин

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.

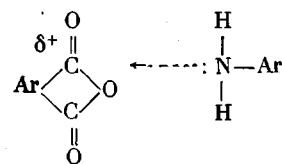
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Взаимодействие диангидрида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (ДПК) с 3,3'-диаминобензидином (ДАБ) должно приводить к образованию полимера II по схеме, аналогичной описанной в работах [1, 2, 4]



Однако взаимодействие ДПК с ДАБ с образованием полииаминоамида-кислоты [1] в диметилформамиде (ДМФ) и диметилсульфоксиде (ДМСО) не происходит при низких температурах, и даже при нагревании до высоких температур этот процесс протекает с очень незначительной скоростью. Так, в ДМСО полимер I не образуется при медленном (26 час.) подъеме температуры от комнатной до 170—175° (реакцию проводили при энергичном перемешивании, в атмосфере аргона, в реакторе с обратным холодильником). Лишь при длительной (8 час.) выдержке при этой температуре с низким выходом (19%) образуется нерастворимый, частично циклизованный, полимер с низким значением характеристической вязкости ($[\eta]_{H_2SO_4} = 0,07$). Найдено: С 75,90; Н 3,03; N 11,73.

Трудность взаимодействия с ароматическими тетрааминами, легко проходящего для пиromеллитового диангидрида и несколько труднее для диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, можно объяснить пассивацией ангидридного цикла в ДПК. Этот экспериментально наблюдаемый факт, по-видимому, обусловлен увеличением электронодонорных свойств ароматической системы в ряду: перилен > нафталин > бензол, что должно приводить к компенсации положительного заряда на атоме углерода ангидридного цикла и, следовательно, затруднять первый акт, предшествующий раскрытию ангидридного цикла



Кроме того, очевидно, имеет значение также малая растворимость ДПК в ДМФ и ДМСО.

Вследствие малой активности ДПК синтез полимера осуществляли в полифосфорной кислоте (ПФК). 0,360 (0,001 моль) тетрахлоргидрата ДАБ (марка ч.д.а.) нагревали в 38 г 116%-ной ПФК при пропускании тока аргона до 140°; после окончания выделения HCl раствор охлаждали до комнатной температуры и прибавляли к нему

0,392 г (0,001 моль) ДПК*. Смесь при энергичном перемешивании в токе аргона нагревали за 10 час. до 230°** и выдерживали при этой температуре 16 час. После окончания синтеза полимер высаживали из теплого раствора водой, отделяли на фильтре, промывали 5%-ным раствором KOH, водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 60°. Переосажденный из серной кислоты водой полимер подвергали дополнительной экстракции ДМФ, промывали ацетоном и после предварительной сушки при 60° прогревали 12 час. при 230° в глубоком вакууме (10^{-4} мм рт. ст.). Выход 0,34 г (63%).

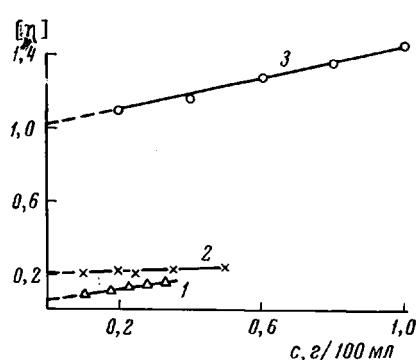


Рис. 1. Вискозиметрические кривые растворов синтезированных полимеров в 96%-ной H_2SO_4 ; $T = 25^\circ$:

1 — синтезирован в ДМСО, 2 — в ПФК и 3 — поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол)

Результаты элементарного анализа: С 79,04; Н 3,19; N 11,10 также указывают на относительно низкий молекулярный вес полимера II, что видно из сравнения с расчетанным составом полимера при наличии концевых аминогрупп *** и степени поликонденсации $n = 10$: С 80,3; Н 2,77; N 11,10.

Состав полимера, прогретого 12 час. при 350° в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.), практически не изменился (С 78,97; Н 3,36; N 11,15), сохранилась также растворимость его в конц. H_2SO_4 .

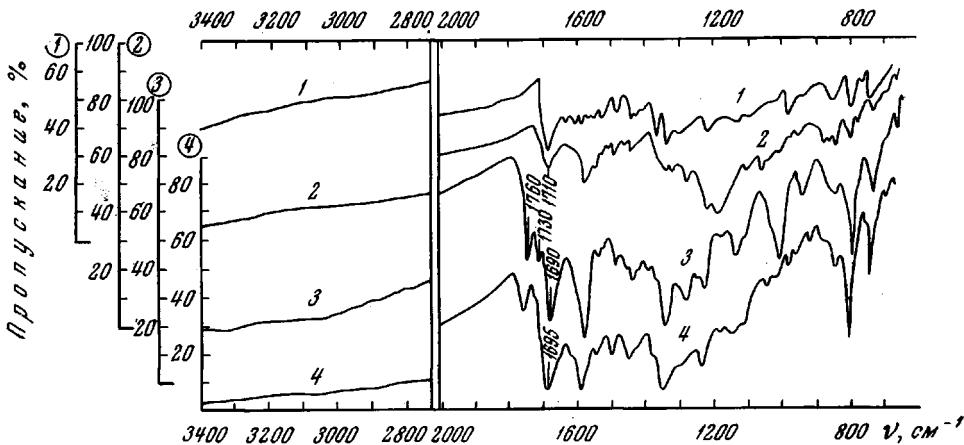


Рис. 2. ИК-спектры полимеров (таблетки с КВг, ИК-спектрометр, UR-10):
1 — поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол); 2 — полимер II, 3 — полимер на основе ДПК, получен в ДМСО, высущен при 80°, 4 — то же, обработан при 350°, 12 час. в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.).
Образцы 1, 3 и 4 получены при 2,4 мг/400 мг КВг; образец 2 — при 0,5 мг/400 мг КВг

Характер ИК-спектров (рис. 2) указывает на практическую завершенность структуры полимера, полученного в ПФК [2]. Об этом свидетельствует наличие лишь одной полосы 1710 cm^{-1} , характерной для C=O-колебаний.

* Получен по методике [5]; найдено, %: С 73,35; Н 2,28. $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 73,47; Н 2,04.

** При более низкой температуре полимер не образовывался с заметной скоростью.

*** Одна из причин возможности такого предположения — худшая растворимость ДПК в ПФК.

ний третичных амидов в конденсированных циклах, отсутствие других полос карбонильного колебания (полосы 1780 см^{-1} и 1670 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{O}$ -колебаний карбоксильной и амидной групп, наблюдалась для форпопимера, полученного из диангидрида нафталинтетракарбоновой кислоты [2]), а также отсутствие полос поглощения, характерных для COOH и NH_2 -групп в области призмы из LiF . Характер спектра полимера II близок к ИК-спектру поли-(нафтоилен - бис-бензимидазола), полученного в ПФК. Наличие в ИК-спектре полимера, полученного в ДМСО, полосы 1760 см^{-1} , характерной для имидного поглощения, свидетельствует о незавершенности процесса циклизации даже после длительного (12 час.) нагревания его в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.) при 350° .

Так как даже в более мягких условиях синтеза в ПФК поли-(нафтоилен - бис-бензимидазол) получается со значительно более высоким молекулярным весом ($[\eta] = 1,0$), чем полимер II ($[\eta] = 0,2$), для сравнения термостабильности этих двух типов полимеров был выбран наиболее низкомолекулярный поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол), полученный двухстадийно*, хотя и для него $[\eta] = 0,37$.

Несмотря на более низкий молекулярный вес** полимер II оказался более стабильным на воздухе и в вакууме ($10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$), что видно из термогравиметрических кривых, представленных на рис. 3. Как указывалось выше, причиной большей стабильности полимера II к тепловым воздействиям является, по-видимому, большая легкость ароматизации этого полимера.

В соответствии с нашим предположением результаты исследования магнитных и электрических свойств показали (см. таблицу), что полимер II дает более узкий интенсивный сигнал ЭПР, а также более низкие значения сопротивления и энергии активации темновой проводимости. Очевид-

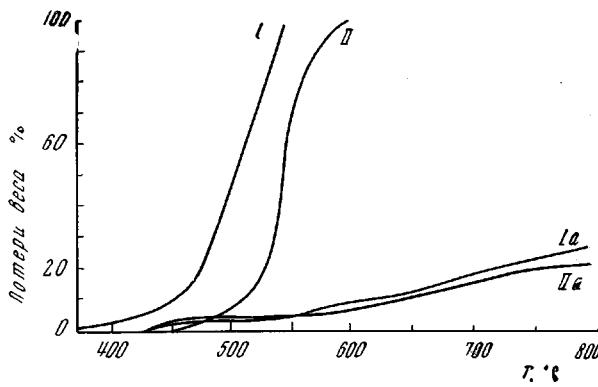


Рис. 3. Термогравиметрические кривые полимеров ($\Delta T = 2$ град/мин):
I — поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол) на воздухе; Ia — в вакууме; II — полимер II на воздухе; IIa — в вакууме

Магнитные и электрические свойства полимеров

	e/ε	$\Delta H, \text{ эз}$	$E, \text{ эз}$	$-\lg \sigma_{150^*}$
Полимер II Поли-(нафтоилен- бис-бензимидазол) *	$4,7 \cdot 10^{18}$	4,8	0,32	-4,6
	$0,5 \cdot 10^{18}$	6,7	0,47	-5,7

* Получен в ПФК при 200° ($[\eta] = 1,0$).

** Измерено в интервале температур до 200° .

* Первая стадия проведена в ДМФ (25°), вторая стадия — в ПФК при 200° .

** В работе [6] показано, что термостабильность поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) увеличивается с ростом молекулярного веса.

но, что при сравнении полимеров подобной структуры с близкими молекулярными весами эта разница проявится в большей степени.

Считаем своим долгом выразить благодарность А. А. Дулову и Г. В. Беловой за снятие электрических свойств полимеров и термогравиметрических характеристик

Выводы

- Получены полимеры на основе диангидрида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина.
- Исследована структура, электрические и магнитные свойства, а также термостабильность полученных полимеров.
- Проведено сравнение свойств полученных полимеров с поли-(нафтоilen-бис-бензимидазолами).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
- А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1968.
- В. П. Парини, Докл. АН СССР, 135, 335, 1960.
- F. Davans, C. S. Maguel, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
- П. П. Карпухин, К. И. Ратников, Укр. хим. ж., 3, 122, 1937.
- А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.

УДК 678.675 : 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз,
А. Л. Русанов

В последние годы, в связи с поисками новых типов термостойких полимеров, нами был синтезирован ряд поли-1,3,4-оксадиазолов [1, 2].

Получение поли-1,3,4-оксадиазолов, осуществленное нами по методу, предложенному Фрэзером и Волленбергером [3], может быть представлено в следующем виде:

