

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. Ратникова, Укр. хим. ж., 3, 122, 1937.
- А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.

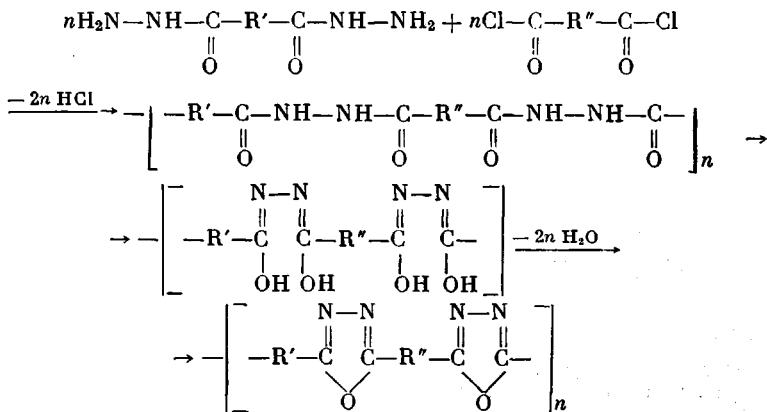
УДК 678.675 : 678.01 : 53

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

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

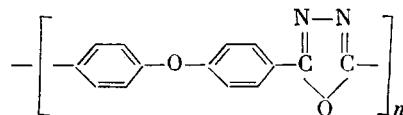
В последние годы, в связи с поисками новых типов термостойких полимеров, нами был синтезирован ряд поли-1,3,4-оксадиазолов [1, 2].

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



Сравнительная доступность исходных соединений — дигидразидов и хлорангидридов дикарбоновых кислот и высокая термостойкость полиоксадиазолов привлекают к ним особое внимание.

Наиболее интересным из ряда полученных полимеров оказался полиг(*n,n'*-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазол (ПОДА) строения:



Одним из его достоинств является способность к образованию пленок и волокон из растворов в диметилсульфоксида, диметилацетамиде и диметилформамиде на стадии полигидразида. При термической обработке изделий из данного полигидразида они становятся нерастворимыми и хрупкими, приобретая вместе с тем высокие термические характеристики за счет осуществления реакции полициклизации.

Целью работы является нахождение возможных путей переработки полигидразида с целью получения изделий из него и придания им ценных эксплуатационных свойств.

Экспериментальная часть

ПОДА был получен путем термической дегидратации (интрамолекулярной политероциклизации) полигидразидов на основе хлорангидрида и дигидразида *n,n'*-дикарбоксидифенилового эфира [4].

Изотермическую полицециклизацию исходного полигидразида ($\eta_{inh} \approx 2,1$ в диметилсульфоксида) проводили в вакууме при температуре 270°. Степень циклизации оценивали по данным ИК-спектроскопии и элементарного химического анализа, результаты которого приведены ниже.

Элементарный состав:

Найдено, %: C 70,32 H 3,56 O 11,98

Вычислено, %: C 71,18 H 3,38 O 11,86

Выход полимера количественный; $[\eta]_{inh} = 1,5$ в концентрированной серной кислоте.

Полигидразидные пленки (30 мк) были получены из 5%-ного раствора полигидразида в диметилацетамиде на экспериментальной поливочной установке НИИХимфото при температуре ~70°.

Вследствие нерастворимости ПОДА в органических растворителях пленки из этого полимера получали путем термической полицециклизации пленок полигидразида внатянутом состоянии в течение 6 час. при температуре 260—270° в вакууме.

Ориентацию пленок проводили на специальном растягивающем приспособлении с постоянной скоростью в интервале температур от 250 до 315°.

Физико-механические испытания проводили по стандартным методикам. Фазовое состояние и степень ориентации определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (УРС-70, СиK_α-излучение).

Для расчета степени ориентации измеряли интенсивность почернения рефлексов по кругу и определяли из полученных микрофотометрических кривых величину угла полуширины в градусах, т. е. угол, при котором интенсивность сегментов — экваториальных рефлексов, возникающих в результате ориентации и характеризующих разброс частиц по углам, достигает половины максимальной [5].

Степень ориентации S рассчитывали из уравнения:

$$S, \% = [(90^\circ - H / 90) \cdot 100],$$

где H — угол полуширины (градусы).

Электронно-микроскопическое исследование проводили на микроскопе УЭВМ-100. Структуру пленок исследовали либо с помощью метода кварцево-платиновых реплик [6], либо по методике, разработанной нами ранее применительно к исследованию процессов полицециклизации [7], протекающих в тонких пленках полимера, помещенных непосредственно на опорных электронно-микроскопических сетках; объекты контрастировали напылением сплава Au + Pd (60 : 40). ИК-спектры были сняты на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 с использованием призм NaCl и LiF.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Полиоксациазольные пленки получали циклизацией пленок полигидразида. Степень циклизации контролировали, используя ИК-спектроскопию: в процессе циклизации наблюдается убывание интенсивности полосы поглощения 1650 cm^{-1} , характерной для гидразидного карбонила, и уменьшение интенсивности поглощения в области 3200 cm^{-1} , характерно для $-\text{HN}-$ связи; вместе с этим наблюдается появление четких максимумов в области 1550 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$ связь в сопряженной системе) и 970 cm^{-1} приписываемого 1,3,4-оксациазольному циклу [4, 8]. Появление полос поглощения в указанных областях служило критерием завершения процесса циклизации.

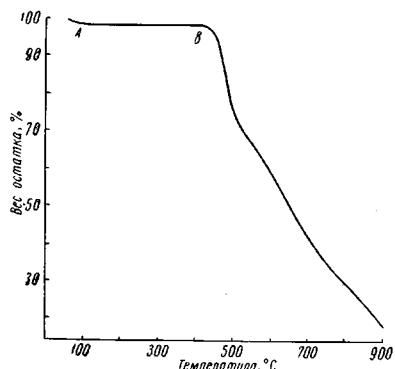


Рис. 1. Термогравиметрическая кривая ПОДА

Термогравиметрические исследования пленок поли-1,3,4-оксациазола показали, что эти полимеры обладают высокими термическими характеристиками. На рис. 1 приведена термогравиметрическая кривая пленки ПОДА. Точка В соответствует началу термического разложения ПОДА в области температур $420-430^\circ$. Некоторая потеря в весе на участке АВ связана, вероятно, с удалением поверхностной влаги, остаточного растворителя и воды, выделяющейся в результате завершения процесса циклизации в условиях опыта.

Однако, обладая высокими термическими свойствами, изотропные пленки ПОДА имели крайне низкие деформационно-прочностные характеристики: эти непрозрачные пленки претерпевали хрупкое разрушение при нагрузке $400-500\text{ kG/cm}^2$. Исследование надмолекулярной структуры пленок ПОДА, проведенное с помощью электронно-микроскопического метода, показало, что они построены из образований дендритного типа, состоящих из отдельных ламелл толщиной $200-250\text{ \AA}$ и достигающих в диаметре $100-200\text{ \mu m}$ (рис. 2). Возникновение дендритных структур такого размера приводит к возрастанию гетерогенности системы и, следовательно, к хрупкому разрушению по границам раздела дендритных образований. Таким образом, надмолекулярная структура, возникающая в процессе полигетероциклизации, делает полимер не пригодным для использования в качестве пленко- и волокнообразующего материала, несмотря на его высокие термические характеристики.

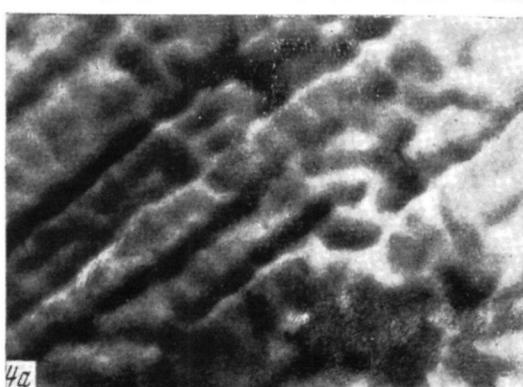
Поскольку вследствие высокой жесткости структурных образований ПОДА наиболее общепринятые пути «структурной модификации» пленок — ориентационная вытяжка, пластификация и т. д. — оказались неприемлемыми, была предпринята попытка проведения полициклизации на заранее сформированных надмолекулярных структурных элементах преполимера — полигидразида, которые служили как бы «структурной матрицей» для получаемого в процессе твердофазной поликонденсации ПОДА.

С этой целью была проведена одноосная ориентация пленок преполимера. Ориентацию проводили в температурном интервале $250-315^\circ$. Эффекты ориентационного упрочнения представлены в таблице.

Степень ориентации, определенная по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3), составляла $\sim 70\%$. Как было показано нами ранее [7], аморфные изотропные пленки полигидразида (разрывная прочность — 650 kG/cm^2 , разрывное удлинение — 4%) состоят из свернутых на себя глобулизованных пачек полимера, которые развертывались на начальных стадиях циклизации.



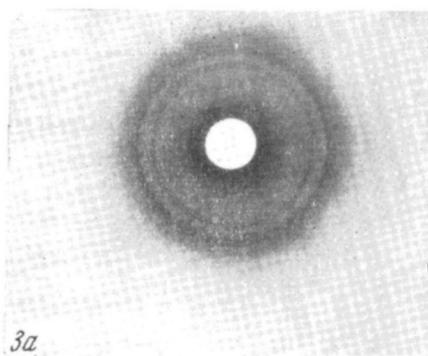
2



4a



4b



3a



3b



4c

Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография изотропной пленки ПОДА ($\times 4000$)

Рис. 3. Рентгенограммы изотропной (а) и ориентированной (б) пленок ПОДА

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии:

а — ориентированной пленки поли-(*n,n'*-дифенилоксид)гидразида ($\times 37\,000$); б — ориентированной частично зациклизованной пленки ($\times 44\,000$); в — ориентированной пленки ПОДА ($\times 8000$)

**Деформационно-прочностные свойства полигидразида
в зависимости от условий ориентации**

Температура ориентации, °C	Разрывная прочность, кГ/см ²	Разрывное удлинение, %	Модуль упругости, кГ/см ²
250	1050	1,5	7000
270	1260	2,7	4500
290	1150	3,3	3500
300	1270	6,2	2000
315	1340	5,2	2500

Электронно-микроскопическое исследование структуры этих пленок показало, что аналогичное развертывание наблюдается и при температурной ориентационной вытяжке (рис. 4). Последующая термообработка приводит к ожесточению, расправлению фибрillлярных структур (рис. 4, б) (время циклизации 0,5 часа) и к агрегированию их аналогично наблюдаемому нами ранее на изотропных образцах при превращении полигидразида в ПОДА. Возникающие надмолекулярные образования представляют собой ламеллы шириной 2—3 мк, уложенные относительно друг друга с высокой степенью порядка (рис. 4, в), что и определяло реализацию хороших прочностных свойств.

Полученные термостойкие пленки ПОДА оставались прозрачными, обладали некоторой эластичностью (разрывное удлинение 3%) и не уступали по деформационно-прочностным свойствам ориентированным пленкам полигидразида (разрывное удлинение 1100 кГ/см²).

Выводы

1. Получены новые термостойкие и прочные пленки на основе поли(*n, n'*-дифениллоксид)-1,3,4-оксадиазола.

2. Показана возможность структурной модификации неперерабатываемого поли-1,3,4-оксадиазола путем проведения полициклизации на «матричной» структуре преполимера, в процессе которой реализуются оптимальные физико-механические свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 26.
2. А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
3. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1152, 1964.
4. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Б. В. Локшин, А. Л. Рusanов, Высокомолек. соед., A9, 87, 1967.
5. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
6. В. А. Марихин, Диссертация, 1966.
7. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Высокомолек. соед., Б9, 805, 1967.
8. M. Hasagawa, T. Unishi, J. Polymer Sci., B2, 237, 1964.