

При  $44^\circ$   $k_{\text{эфф}}$  сохраняет свое значение ( $54,9 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$  при pH 7,2) при трехкратном увеличении концентрации сополимера.

Указанные особенности могут быть поняты, если учесть макромолекулярную природу ВП — ВА, допускающую сближение в пределах одной молекулы ионизованных (кислых) и неионизованных звеньев (см., например, [5]). Это может обеспечить «пуш — пульну» передачу протона от катализатора к субстрату и обратно. Влияние замены растворителя на скорость связано, по-видимому, с конформационными изменениями в ВП — ВА, что следует из полученных нами вискозиметрических данных.

Вычисленные из температурной зависимости константы скорости для начального («быстрого») периода реакции параметры активации ( $\Delta H^\neq = 12,9$  ккал/моль;  $\Delta S^\neq = -19,6$  э. е.), а также резкое понижение оптической плотности в максимуме поглощения (263 мк) пиридиновых ядер в ВП — ВА при добавлении раствора глюкозы и обнаруженный эффект насыщения высокомолекулярного катализатора по субстрату при  $44^\circ$  могут служить косвенным указанием на образование комплекса полимер — субстрат, характерное для ферментативного катализа.

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за ценные советы при обсуждении результатов и Е. Ф. Развадовскому за любезное предоставление препарата ОЭП.

### Выводы

Исследовано катализическое действие сополимера 2-винилпиридинина с виниловым спиртом в реакции мутаротации  $\alpha$ -D-глюкозы в связи с особенностями макромолекулярной природы катализатора.

Институт органической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 349, 1968.
2. C. G. Overberger, J. C. Salamone, S. Yaroslav, Amer. Chem., Soc. Polymer Preprints, 9, 136, 1968.
3. R. Bentley, D. S. Bhatte, J. Biol. Chem., 235, 1219, 1225, 1960.
4. T. Tsuruta, H. Kawahara, M. Hojo, J. Macromolec. Chem., 1, 407, 1966.
5. R. L. Letsinger, T. J. Savereide, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3122, 1962.

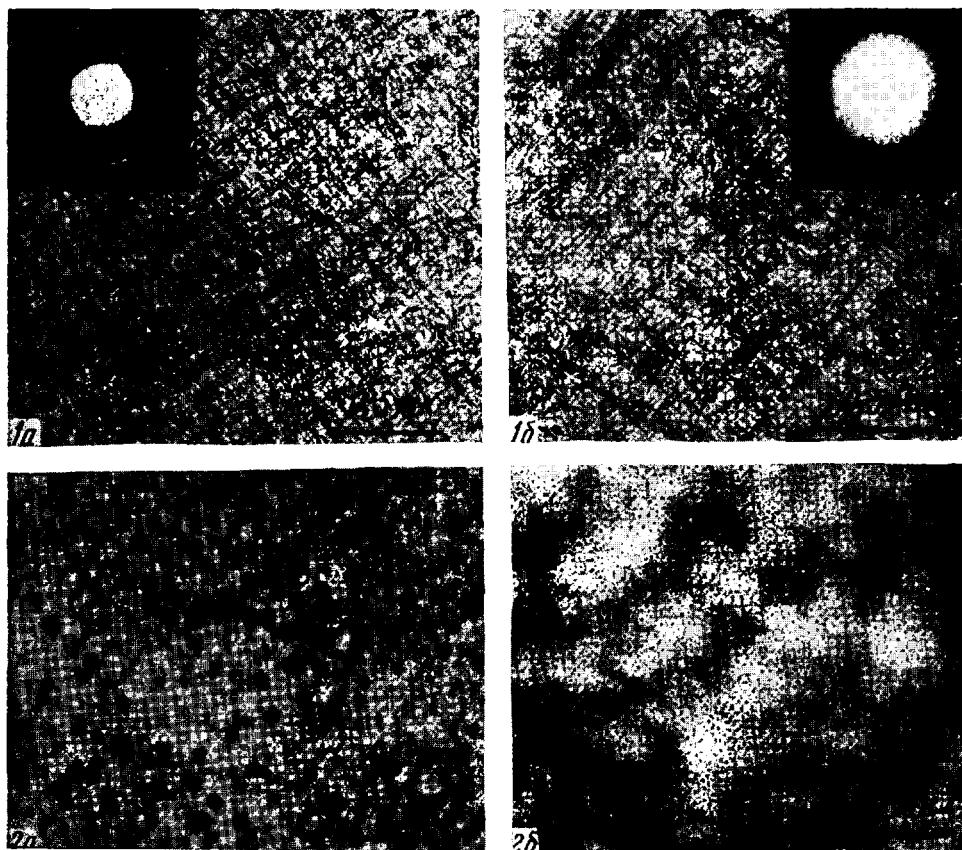
УДК 678.675

## АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ С БОКОВЫМИ ФЕНИЛЬНЫМИ И ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

[С. Н. Харьков, З. Н. Лаврова, А. С. Чеголля,  
Е. П. Корсаков

Эффективным способом модификации свойств полииimidов, в частности придания им растворимости в органических растворителях, является предложенный Коршаком и др. [1, 2] метод введения в полииimidную цепь боковых группировок, обладающих значительным объемом и полярностью. Синтез таких полииimidов может быть осуществлен в одну стадию, что позволяет избежать стадии термической циклодегидратации, обязательной при получении полииimidов из соответствующих полииамидокислот [3] и отличающейся рядом специфических трудностей.

*К статье Г. И. Дистлера и др.*



**Рис. 1.** Кристаллическая пленка полиэтилена, полученная на поверхности кристаллов NaCl (а) и аморфизированная в результате облучения электронами полиэтиленовая пленка (б). Морфология соответствует кристаллической пленке

**Рис. 2.** Картина декорирования электрической структуры:  
а — кристаллической пленки полиэтилена; б — аморфизированной пленки полиэтилена

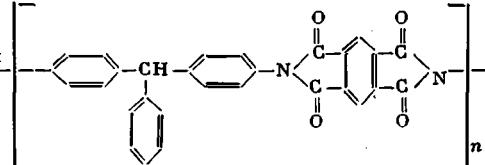
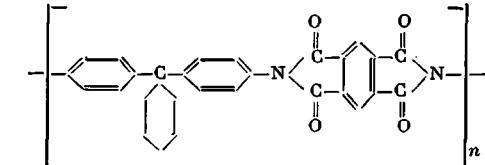
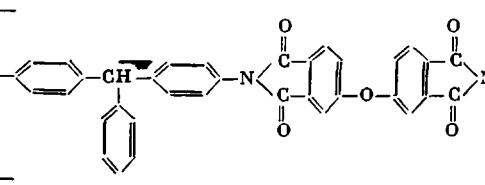
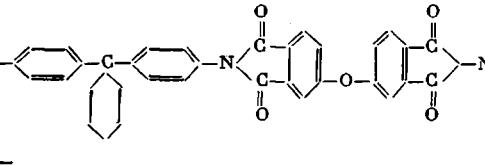
*К статье С. Н. Харькова и др., к стр. 349*



**Рис. 2.** Рентгенограмма полипиромеллитимида II (а) и I (б), полученного одностадийным методом

Таблица 1

Зависимость выхода и приведенной логарифмической вязкости ( $\eta_{ln}^*$ ) полимидов от способа получения

| Поли-<br>мер | Основное звено   | Выход, %         |    | $\eta_{ln}^*$ |       |
|--------------|--|------------------|----|---------------|-------|
|              |  | метод синтеза ** |    | 1             | 2     |
|              |  | 1                | 2  |               |       |
| I            |   | 85               | 89 | 0,73          | 0,50* |
| II           |   | 89               | 80 | —             | —     |
| III          |   | 90               | 70 | 0,26          | 0,50* |
| IV           |  | 87               | 74 | 0,28          | 0,60  |

\* Определяли вязкость 0,5%-ного раствора полимера в конц.  $H_2SO_4$  при 25°; \*\* 1 — одностадийный, 2 — двухстадийный.

Таблица 2

Растворимость полимидов, полученных одно- и двухстадийным способом

| Полимер * | Метод<br>синтеза * | Растворимость    |                   |     |                  |     |      |    |    |
|-----------|--------------------|------------------|-------------------|-----|------------------|-----|------|----|----|
|           |                    | нитробен-<br>зол | серная<br>кислота | ДМФ | ДМФ +<br>5% LiCl | ДМА | ДМСО | МП | АЦ |
| I         | 1                  | +                | +                 | +   | —                | +   | —    | +  | +  |
|           | 2                  | —                | +                 | —   | —                | —   | —    | —  | —  |
| II        | 1                  | —                | —                 | —   | —                | —   | —    | —  | —  |
|           | 2                  | —                | —                 | —   | —                | —   | —    | —  | —  |
| III       | 1                  | +                | +                 | +   | —                | +   | +    | +  | +  |
|           | 2                  | +                | +                 | +   | —                | +   | —    | +  | —  |
| IV        | 1                  | +                | +                 | —   | —                | +   | —    | +  | —  |
|           | 2                  | —                | +                 | +   | —                | —   | —    | —  | —  |

\* Обозначение полимеров см. в табл. 1; \*\* 1 — одностадийный, 2 — двухстадийный; \*\*\* + — растворяется, — не растворяется.

Примечание. ДМФ — N, N-диметилформамид, ДМА — N, N-диметилацетамид, ДМСО — диметилсульфоксид, МП — N-метилпирролидон, АЦ — N-ацетилпиперидин.

В настоящей работе синтезированы и изучены свойства не описанных ранее ароматических полиимидов с неполярными фенильными и циклогексильными заместителями в боковой цепи. Как было показано в предыдущей работе [4], введение этих группировок в ароматические полииамиды приводит к резкому увеличению растворимости последних.

Синтез полиимидов осуществлялся двумя способами: низкотемпературной поликонденсацией диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот в диметилацетамиде с последующей циклодегидратацией полученных полииамидокислот в интервале температур 200—300° (двухстадийный метод) и высокотемпературной поликонденсацией тех же мономерных соединений в нитробензоле (одностадийный метод). В качестве мономеров были использованы 4,4'-диаминодифенил-1,1-циклогексан, 4,4'-диаминотрифенилметан, пиромеллитовый диангидрид и диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида.

Сопоставление ИК-спектров полиимидов, полученных обоими методами (рис. 1), свидетельствует о том, что оба метода обеспечивают примерно одинаковую степень имидизации, о чем можно судить по интенсивностям полос поглощения имидного кольца (730 и 1780  $\text{cm}^{-1}$ ) и по отсутствию полос поглощения, характерных для амидных связей. Выход и приведенная логарифмическая вязкость полиимидов, синтезированных обоими способами, представлены в табл. 1, откуда видно, что метод синтеза влияет как на выход полимеров, так и на их молекулярный вес ( $\eta_{\text{sp}}$ ).

Исследование растворимости синтезированных полимеров показало, что введение в боковые цепи полиимидов неполярных заместителей (фенильных и циклогексильных) позволяет, так же как и в случае ароматических полииамидов [4], получать растворимые полимеры. Большое влияние на растворимость оказывает не только химическое строение полиимидов, но и метод их синтеза (табл. 2).

Полипиромеллитимиды с циклогексильными заместителями (II), в отличие от соответствующих политефталамидов [4], не растворяются ни в одном испытанном растворителе, тогда как полипиромеллитимиды с фенильными заместителями, в зависимости от метода синтеза, растворяются в диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне и даже в нитробензоле. Образующиеся вязкие концентрированные (15—20%-ные) растворы отличаются высокой стабильностью и могут быть использованы для переработки в различные изделия.

Чтобы убедиться в том, что нерастворимость полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилциклогексана не является следствием «сшивания», была изучена растворимость полииамидокислоты (ПАК) в процессе термообработки. После прогрева ПАК в вакууме при 200° в течение 1 часа полимер содержал значительное число полииамидокислотных звеньев (по данным ИК-спектроскопии) и хорошо растворялся в диметилформамиде и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нагревание при этой температуре в течение еще 1 часа приводит к увеличению степени имидизации, полимер теряет растворимость в диметилформамиде и с трудом растворяется в серной кислоте. Дополнительное нагревание образца при 300° в течение 0,5 часа приводит к исчезновению полос поглощения, характерных для полииамидо-

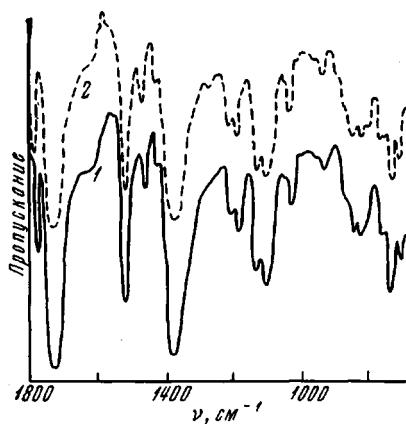


Рис. 1. ИК-спектры полигидрофенилметан-пиромеллитимида (I), полученного:

1 — одностадийным методом в нитробензоле  
(1) и двухстадийным методом в диметилацетамиде (2)

кислотных звеньев ( $3100$ — $3500$  и  $1660\text{ см}^{-1}$ ), и полной потере растворимости даже в серной кислоте. Такое различие в растворимости полиимидов содержащих фенильные или циклогексильные заместители, по-видимому связано с тем, что фенильные заместители в большей степени ослабляют межмолекулярные взаимодействия и способствуют аморфизации полимера чем циклогексильные группировки. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил, что как и в случае ароматических полиамидов, полиимиды с циклогексильными заместителями содержат значительное количество кристаллической фазы (рис. 2, а, см. вклейку к стр. 327), тогда как полимеры с фенильными заместителями были полностью аморфны (рис. 2, б). Увеличение гибкости полимерной цепи за счет введения эфирного кислорода ( $-\text{O}-$ ) приводит к аморфизации полимера и, как следствие этого, к улучшению растворимости. Синтезированные полимеры, наряду с повышенной растворимостью, обладают и хорошими термическими свойствами (табл. 3).

Таблица 3  
Термические свойства полиимидов

| Полимер * | Т. размягч.,<br>°C | Температура разложения, °C |                     |
|-----------|--------------------|----------------------------|---------------------|
|           |                    | в вакууме ( $T$ )          | на воздухе ( $T'$ ) |
| I         | 340                | 445                        | 400                 |
| II        | 350                | 408                        | 380                 |
| III       | 300                | 420                        | 410                 |
| IV        | 330                | 430                        | 360                 |

\* Обозначения полимеров см. в табл. 1.

Причина. Т. размягч.— температура размягчения, определенная термомеханическим методом [5];  $T$ — температура, при которой скорость термического разложения, определенная по методу газовыделения, составляет  $0,5\text{ моль}/\text{моль}\cdot\text{час}$  [6];  $T'$ — температура, при которой потеря веса полимера, нагреваемого на воздухе со скоростью  $6\text{ град}/\text{мин}$ , достигает  $10\%$ .

Изучение термостойкости полиимидов на воздухе методом динамической термогравиметрии и в вакууме по методу газовыделения показало, что в зависимости от химического строения полимеры начинают деструктироваться в интервале температур  $360$ — $440^\circ$ ; при этом способ синтеза не оказывает заметного влияния на термические свойства. Полиимиды с циклогексильными заместителями, как правило, были менее термостойкими, чем полимеры с фенильными заместителями, что, по-видимому, обусловлено меньшей стабильностью циклогексанового кольца. С другой стороны, полиимиды с циклогексильными группами размягчались при более высоких температурах, чем полимеры с фенильными группами. Введение в полимерную цепь эфирного кислорода не оказывает заметного влияния на термостойкость полиимидов как в вакууме, так и на воздухе, однако температура размягчения при этом существенно понижается (см. табл. 3).

### Экспериментальная часть

**Мономеры.** Диангидриды пиromеллитовой кислоты и  $3,3',4,3'$ -тетракарбоксидафенилоксида очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида и использовали вещества с т. пл.  $286$ — $287^\circ$  и  $225$ — $227^\circ$  соответственно.  $4,4'$ -Диаминодифенилциклогексан [7] имел т. пл.  $117,6$ — $119^\circ$  (из гентана),  $4,4'$ -диаминотрифенилметан [8] т. пл.  $135$ — $136^\circ$  (из бензола). Диметилацетамид сушили  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняли в вакууме. Нитробензол перегоняли непосредственно перед синтезом при атмосферном давлении.

**Полимеры.** Низкотемпературную поликонденсацию проводили по общепринятой методике смешением эквимолекулярных количеств диамина с диангидридом в диметилацетамиде при комнатной температуре. После перемешивания в течение 2 час. вязкий (20%-ный) раствор полиамидокислоты разбавляли диметилформамидом (до

2—3%) и выливали в воду. Выпавший осадок полиамидокислоты промывали метанолом, сушили и подвергали вакуумной термообработке в следующем температурном режиме: 200° — 5 час., 300° — 0,5 часа.

Высокотемпературную поликонденсацию в нитробензоле проводили по методике, предложенной в работе [9]. Эквимолекулярные количества диамина и диангидрида нагревали при перемешивании в нитробензоле при 200° в течение 10 час. После охлаждения полимер осаждали ацетоном, промывали метанолом и сушили.

Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на установке УРС-60 с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$ , отфильтрованного никелевым фильтром. Образцы исследовали в виде спрессованных на холоде таблеток. Термостойкость в вакууме определяли по методу газовыделения [5], на воздухе — методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа. Скорость повышения температуры составляла 6 град/мин. Термомеханические кривые снимали при скорости повышения температуры 2 град/мин под нагрузкой 3 кг/см<sup>2</sup> [6].

Авторы выражают глубокую благодарность В. Д. Герасимову и В. Н. Кия-Оглу за снятие термомеханических и термогравиметрических кривых.

### Выводы

1. Методами низко- и высокотемпературной поликонденсации в растворе получены ароматические полиииды с фенильными и циклогексильными заместителями в боковой цепи.

2. Изучено влияние химического строения и метода синтеза на свойства полииидов (растворимость, структуру, термо- и теплостойкость).

Поступила в редакцию  
1 IV 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, Хусейн-Хамид-Мухамед Али Аль-Суфи, Высокомолек. соед., 8, 1440, 1966.
3. G. M. Bowege, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
4. С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Л. П. Гречушкинова, Г. А. Кураков, В. А. Пантаев, Высокомолек. соед., A11, 2062, 1969.
5. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 29, 956, 1963.
6. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
7. Герм. пат. 497628, 1928.
8. H. Weil, E. Sappel, E. Kämmer, K. Klöter, E. Selberg, Ber., 61, 1299, 1928.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.

УДК 537.533.35:678.742

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МНОГООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

**B. A. Каргин, И. И. Горина**

Задача данной работы состояла в том, чтобы выявить, из каких простейших структурных элементов построены надмолекулярные образования полипропилена (ПП), в частности сферолиты, каковы размеры и морфология этих элементов. С этой целью нами была разработана методика многоосного растяжения тонких пленок полимеров. Мы предпочли ее методу