

риментальных данных, а также данных, приведенных в работе [6], можно предположить, что ловушки носителей тока в ПЭВД распределены в широком интервале энергий, причем мелких ловушек значительно больше, чем глубоких.

### Выводы

1. Установлено, что при кратковременном освещении УФ-светом предварительно  $\gamma$ -облученного при  $\sim -140^\circ$ , отогревого до  $\sim 0^\circ$  и вновь охлажденного полиэтилена, возникает сильный пик термостимулированного тока (ТСТ) при более низкой, чем  $0^\circ$ , температуре, а при более высоких температурах уровень ТСТ снижается.

2. Установлено, что для ряда полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен, поликарбонат) наблюдается максимум ТСТ, связанный с растворенным в полимере кислородом, и что этот максимум для всех исследованных полимеров имеет место при одной и той же температуре ( $-94 \pm 3^\circ$  при скорости нагревания  $0,9-1,2$  град/мин).

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
20 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

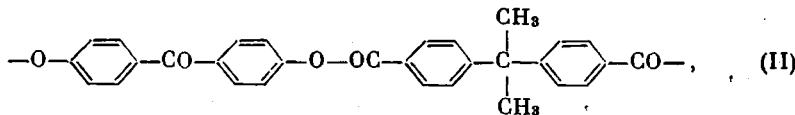
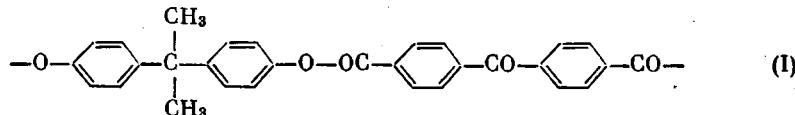
1. Р. Бюб, Фотопроводимость твердых тел, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б12, 510, 1970.
3. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 3, 438, 1969.
4. В. Г. Никольский, И. И. Чхейдзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 88, 1964.
5. B. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170, 180, 1963.
6. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, И. А. Словохотова, И. В. Черняк, Химия высоких энергий, 3, 452, 1969.

УДК 678.7

### ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ 9,9-бис-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)АНТРОНА-10 И 2-ФЕНИЛ-3,3-бис-(4'-КАРБОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИМИДИНА

*С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Т. М. Павлова,  
С. Н. Салазкин, В. В. Коршак*

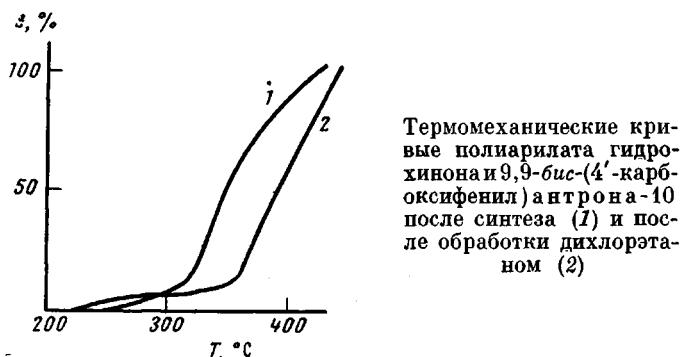
Химическое строение элементарного звена является одним из основных факторов, определяющих физические свойства полимеров. При сопоставлении описанных в литературе [1] полиарилатов, например



можно обнаружить значительные изменения свойств при изменении расположения одних и тех же элементов структуры по отношению к карбониль-

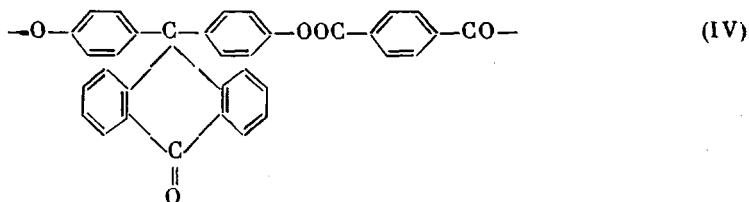
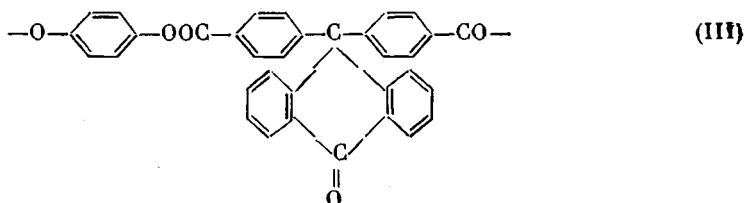
ной группе сложноэфирной связи; полимер I в отличие от аморфного полимера II обладает кристаллической структурой (и естественно, более высокой температурой размягчения и меньшей растворимостью).

Представлялось интересным исследовать возможность аналогичного явления у полиарилатов с объемистыми боковыми циклическими группировками. Поскольку среди полиарилатов такого типа склонность к кристаллизации имеют полиарилаты фенолантрона [2], для выявления влияния на свойства полиарилатов положения анtronового цикла по отноше-



нию к карбонильной группе сложноэфирной связи мы синтезировали и исследовали полиарилаты 9,9-бис-(4'-карбоксифенил)антрона-10.

Так, полиарилат гидрохинона с 9,9-бис-(4'-карбоксифенил)антроном III является изомером полиарилата фенолантрона с терефталевой кислотой IV, обладающего склонностью к кристаллизации, и отличается от него только расположением дифениланtronовой структуры по отношению к карбонильной группе сложноэфирной связи



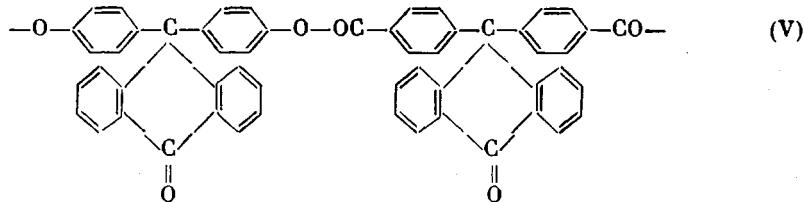
Однако этого различия оказалось достаточно для изменения физической структуры полиарилата. В условиях высокотемпературной поликонденсации, являющихся самыми благоприятными для получения кристаллического полиарилата IV [2], полиарилат III получается с аморфной структурой.

Упорядочение структуры полиарилата III не происходит и в тех условиях, при которых аморфный полиарилат IV переходит в кристаллическую форму [2], например при соответствующей обработке полиарилата III хлороформом. Однако аналогичная обработка полиарилата III дихлорэтаном (т. е. растворителем с меньшей растворяющей способностью по сравнению с хлороформом), взятым в количестве, недостаточном для быст-

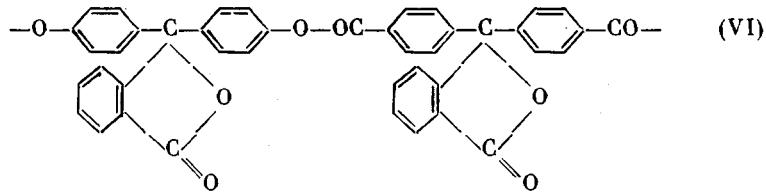
рого растворения полимера, приводит к тому, что он, не успев раствориться, меняет свою структуру — происходит упорядочение (но в меньшей степени, чем в случае полиарилата IV). Это явление можно обнаружить рентгеноскопически, по изменению растворимости (полимер III уже не растворяется в дихлорэтане \*, но растворим в хлороформе) и по повышению температуры размягчения (рисунок).

Полученные результаты позволяют заключить, что наличие антранового цикла в остатке кислотного компонента по сравнению с наличием его в бисфенольном остатке приводит к уменьшению склонности полиарилата к кристаллизации.

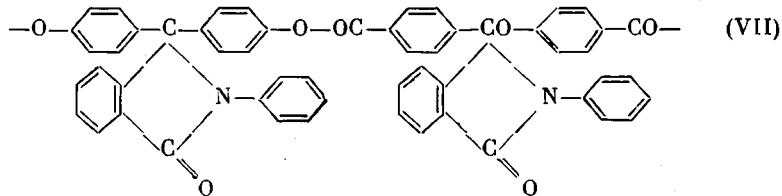
#### Полиарилат V



обладает аморфной структурой. Однако, судя по данным рентгеноструктурного анализа, в этом полимере благодаря регулярности строения полимерной цепи имеется некоторое упорядочение структуры. В этом отношении полимер V, судя по дебаеграммам, напоминает полиарилат VI [3]



Для сравнения был синтезирован также полиарилат, имеющий в остатке бисфенольного и кислотного компонента фталимидиновые группировки, VII



Этот полиарилат дает дебаеграмму, характерную для малоупорядоченных полиарилатов V и VI.

Как видно из таблицы, синтезированные полиарилаты обладают высокими температурами размягчения. Особенно высокая температура размягчения характерна для полиарилата V, что, по-видимому, обусловлено значительной жесткостью его макромолекулы, а также некоторым упорядочением структуры. Температура размягчения этого полимера, определенная из термомеханической кривой, составляет 370°.

Данные полиарилаты характеризуются хорошей растворимостью в органических растворителях (в хлороформе, дихлорэтане, метиленхлориде,

\* Исходный аморфный полиарилат хорошо растворяется в дихлорэтане.

**Полиарилаты дикарбоновых кислот, содержащих боковые объемистые циклические группировки**

Бисфенол	Вид поликонденсации	$\eta_{\text{пр.}}^{25} \text{dl/g}$ 0,5%-ного раствора полимера	Температура размягчения, °C		Прочность на разрыв ненапряженных пленок при 25°	
			в капилляре	из термомеханической кривой	$\sigma, \text{kg/cm}^2$	$\epsilon, \%$
<b>Полиарилаты 9,9-бис-(4'-карбоксифенил)антрона-10</b>						
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Высокотемпературная (220°) в α-хлорнафталине	0,80 *	340—360	320	920	12
<chem>Oc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(O)cc3</chem>	То же	0,98 *	360—390	370	930	15
<chem>Oc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C(Cl)(Cl)Cc3ccc(O)cc3</chem>	Низкотемпературная (50°) в ацетоне	0,57 *	350—365	330	—	—
<b>Полиарилаты 2-фенил-3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталимида</b>						
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Высокотемпературная (220°) в α-хлорнафталине	0,56 **	350—370	330	—	—
<chem>Oc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)N(c3ccc(C(=O)O)cc3)C</chem>	То же	0,75 **	360—380	355	—	—

\* Вязкость определена в смеси фенол — тетрахлорэтан.

\*\* Вязкость определена в трикрезоле.

тетрахлорэтане, диоксане, тетрагидрофуране, трикрезоле, циклогексаноне), из которых образуют прозрачные прочные пленки (свойства некоторых из них приведены в таблице).

### Экспериментальная часть

Хлорангидриды 9,9-бис-(4'-карбоксифенил)антрона-10 и 2-фенил-3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталимида после кристаллизации из бензола имели т. пл. 201—202 и 234—235° соответственно.

Полиарилаты получены высокотемпературной и низкотемпературной поликонденсацией по описанной ранее методике [2].

### Выводы

1. Синтезированы и исследованы полиарилаты на основе 9,9-бис-(4'-карбоксифенил)антрона-10 и 2-фенил-3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталимида. Полученные полиарилаты обладают высокой теплостойкостью и хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей.

2. Показано что изменение положения антроновой группировки по отношению к карбонильной группе сложноэфирной связи влияет на склонность полиарилата к кристаллизации. Введение в состав макромолекулы

антронового цикла с помощью бисфенольного компонента приводит к полиарилату с большей склонностью к кристаллизации по сравнению с полиарилатом, в состав которого анtronовый цикл введен с помощью кислотного компонента.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Copi, Industr. and Engng Chem., 51, 147, 1959.
2. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 931.
3. С. Н. Салазкин, Диссертация, 1965.

УДК 541.64 : 678.01

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИСТИРОЛОМ

*В. В. Юрьевич, А. А. Конкин*

В настоящее время все большее значение уделяется модификации полимерных материалов методами привитой сополимеризации, позволяющими широко изменять свойства различных полимерных материалов в заданном направлении [1, 2]. Однако при проведении привитой сополимеризации, как правило, образуется тройная смесь: исходный гомополимер, привитый сополимер и гомополимер прививаемого мономера. Выделение чистого привитого сополимера бывает затруднено и связано с большим расходом исходных компонентов. В связи с этим значительный интерес представляет изучение влияния наличия гомополимеров на свойства получаемых продуктов привитой сополимеризации.

Нами было исследовано влияние наличия гомополимеров на термомеханические свойства привитых сополимеров поликапроамида (ПКА) с полистиролом (ПС). В большинстве работ по исследованию термомеханических свойств привитых сополимеров рассматриваются системы, в которых оба компонента находились в аморфном состоянии. В связи с этим определенный интерес представляло исследование системы, в которой один из составляющих компонентов является кристаллическим полимером, а другой — аморфным. Поэтому нами в качестве объекта исследования были выбраны привитые сополимеры ПКА с ПС.

Привитую сополимеризацию инициировали разложением перекисных и гидроперекисных групп, предварительно введенных в ПКА окислением системой  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$  [3, 4].

Полученные продукты привитой сополимеризации экстрагировали бензолом для удаления гомополистирола и затем 40%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0° (для уменьшения возможности протекания гидролиза ПКА) с целью удаления гомополикапроамида. Варьируя время экстрагирования, удалось получить образцы привитых сополимеров с различным содержанием гомополимеров. Количество различных компонентов в полученных образцах рассчитывали по изменению веса последних. Состав полученных продуктов приведен в табл. 1.

Исследование термомеханических свойств полученных образцов проводили на приборе Марея. Образцы прессовали в таблетки при 130—150° и давлении 50 кГ/см<sup>2</sup>.

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, при отсутствии гомополистирола и сравнительно небольшом содержании привитого сополимера (кривые 5—7) характер кривых тот же, что для чистого ПКА, только