

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Некорошев, А. П. Шейкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 511, 736, 1969.
2. В. И. Муромцев, А. К. Пискунов, Н. В. Верейн, Радиотехника и электроника, 7, 1206, 1962.
3. И. Г. Ахвадиани, В. Г. Некорошев, В. И. Муромцев, А. П. Шейкер, А. Д. Абкин, Химия высоких энергий, 7, 370, 1973.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЦИКЛОПРЕВРАЩЕНИЯ орт-ЗАМЕШЕННЫХ ПОЛИИМИНОИМИДОВ

И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, В. Н. Ярош,
В. И. Берендеев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов,
А. Н. Праведников

Известно, что ароматические полипиромеллитимиды, содержащие функциональные *орт*-заместители в остатке диамина, способны к дальнейшим термическим циклопревращениям. С этой точки зрения представляет интерес исследование возможности протекания подобных реакций в *орт*-замещенных полииминоимидах — новом классе полимеров, полученном нами методом изомеризационной поликлизации [1, 2].

Экспериментальная часть

Исходные соединения. 1,3-Диамино-4,6-дианилиновензол, т. пл. 211–212° (бензол, спирт) [3]; 3,3'-диамино-4,4'-дианилиниодифенил, т. пл. 202–203° (диоксан — метанол — вода) [4]; 3,3'-диамино-4,4'-дианилиниодифенилсульфон, т. пл. 186–187° (бензол и спирт) [5]; 3,3'-диоксибензидин, т. пл. 292–293° (разл.) [6]; 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфон, т. пл. 234–235° [7]; 3,3'-дiamino-4,4'-диоксидифенилоксид, т. пл. 199–200° (водный спирт) [8]; 2,5-дициантререфталоилхлорид, т. пл. 195–196° (абс. бензол) [1]; *o*-цианбензоилхлорид, т. пл. 70–72 (абс. гексан) [9]; 2-аминодифениламин, т. пл. 78,5–79,5° [10].

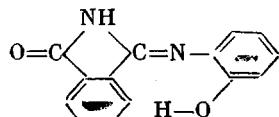
Поликонденсацию 2,5-дициантререфталоилхлорида с *bis*-(*o*-анилино)диамиными или *bis*-(*o*-аминофенолами) проводили обычным методом (таблица).

Циклизацию полииаминоимидов до соответствующих полииминоимидов проводили в вакууме $\sim 10^{-3}$ tor при 100–200°; о степени завершенности циклизации судили по исчезновению в ИК-спектре полосы поглощения нитрильной группы (2230 см^{-1}).

Модельные соединения: N-фенил-N'-(*o*-цианбензоил)-1,2-диаминобензол (I) получали из *o*-цианбензоилхлорида и 2-аминодифениламина в ДМАА; т. пл. 125–126° (из бензола).

Термическую изомеризацию I в 2-(*o*-анилинофенил)-3-иминоизоиндолинон (II) проводили в растворе ДМАА при 150° (2 часа) или в запаянной вакуумированной ампуле при 125°, т. пл. II 214–215° (из бензола).

1-Фенил-2-(*o*-цианфенил)бензимидазол (III) получен нагреванием II при 320° (1,5 часа) в запаянной вакуумированной ампуле, т. пл. 207° (этанол). N-(*o*-Цианбензоил)-2-аминофенол (IV) синтезировали аналогично I из *o*-цианбензоилхлорида и *o*-аминофенола, т. пл. 159–160° (из бензола). При термической изомеризации IV в запаянной вакуумированной ампуле при 150–160° (2 часа) получен 2-(*o*-оксифенил)-3-иминоизоиндолинон (V), т. пл. 188–189° (перекристаллизация из спирта, сублимация). В качестве примеси выделено вещество с т. пл. 148–149° следующего строения:



Нагревание V при 380–400° в течение 3 час. в запаянной вакуумированной ампуле приводит к образованию сложной смеси продуктов, среди которых с помощью тонкослойной хроматографии были выделены и идентифицированы 2-фенилбензоксазол (VI) с т. пл. 99–100°, выход 5,5% [12] и 2-(*o*-цианфенил)бензоксазол (VII), т. пл. 110–111°, выход 11%.

Результаты и их обсуждение

На ИК-спектре пленки полицианамида 1 присутствие полос поглощения при 1670, 1540 и 1340 cm^{-1} подтверждает амидную структуру этого полимера (рис. 1).

После нагревания пленки в течение 0,5 часа при 200° в ИК-спектре полностью исчезают эти полосы и полоса поглощения нитрильной группы

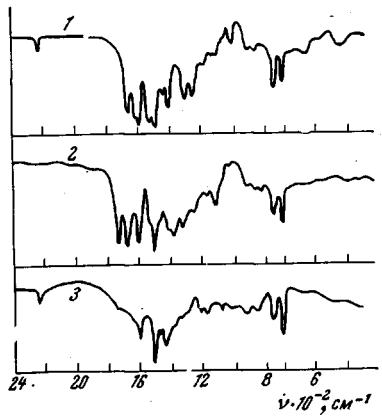


Рис. 1

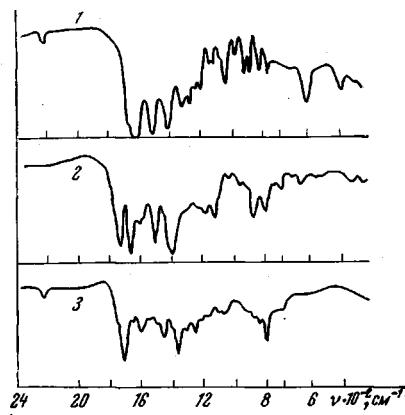


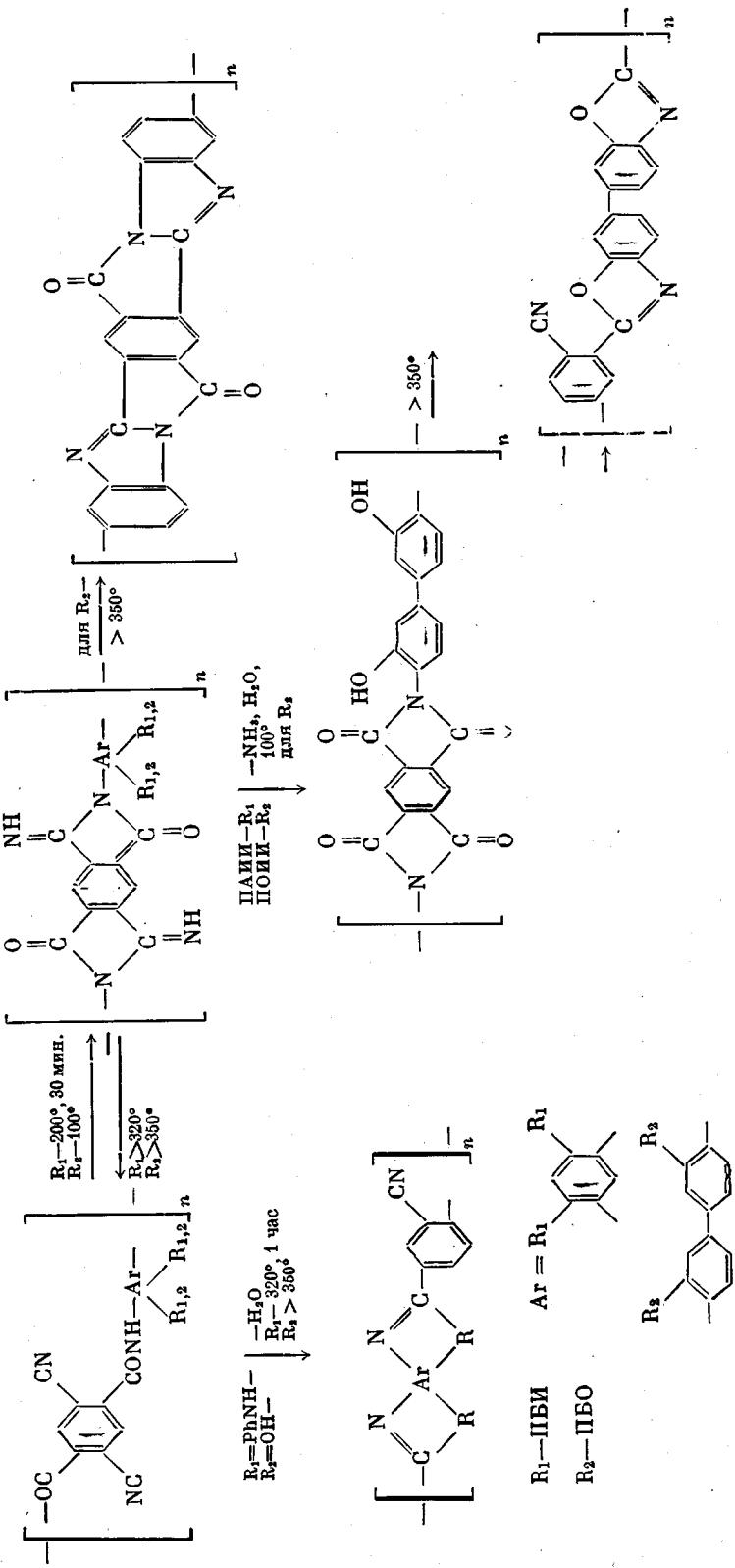
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры полимеров на основе 1,3-диамино-4,6-диизопропиленобензола:
1 — исходный полицианамид; 2 — ППИИ, полученный изомеризацией полицианамида при 200° в течение 0,5 часа; 3 — ПБИ, полученный нагреванием ПАИИ при 320° в течение 1 часа

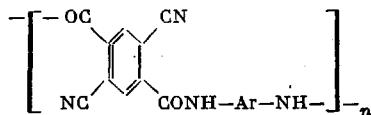
Рис. 2. ИК-спектры полимеров на основе 3,3'-диоксибензидина:
1 — исходный полицианамид; 2 — ПОИИ, полученный изомеризацией полицианамида при 200° в течение 5 мин.; 3 — пленка полимера после прогревания ПОИИ при 300° в течение 0,5 часа и при 400° в течение 1 часа

(2230 cm^{-1}), но появляются новые полосы при 1735, 1680 и 1380 cm^{-1} [1], указывающие на образование иминоимидных циклов (рис. 1, спектр 2). Интересно отметить, что изомеризационная циклизация поли-(*o*-анилино)цианамидов протекает при значительно более низкой температуре, чем циклизация незамещенных полицианамидов [1]. Дальнейшее нагревание пленки полианилиноиминоимидов (ПАИИ) в вакууме при 320° в течение 1 часа приводит к существенным изменениям в ИК-спектре: полностью исчезают полосы, характерные для иминоимидного цикла, и вновь появляется полоса при 2230 cm^{-1} (рис. 1, спектр 3). Дополнительное нагревание при 410° в течение 1 часа не изменяет ИК-спектра. Сравнение этого спектра со спектром N-замещенного полибензимидазола [13] дает основание утверждать, что в результате термической обработки ПАИИ превращается в CN-замещенный поли-(N-фенил)-бензимидазол (ПБИ) (см. схему).

Подтверждением этому служат также термические превращения модельных соединений (I–III).



Условия получения и вязкость полицианамидов



Полимер, №	Ar	Растворитель *	T, °C	η_{1g}° , dL/g
1		N-МП	0	0,47
2	То же	Сульфолан ***	25	1,47
3		ДМАА	0	0,58
4	То же	Сульфолан	25	0,72
5		»	25	0,33
6		ДМАА ****	0	1,00
7		ДМАА	0	0,20
8		N-МП	0	0,32

* Суммарная концентрация мономеров 10—20 вес.%; ** 0,5%-ный раствор в ДМАА при 25°; *** акцептор HCl—N-МП [11]; **** раствор содержит 3% LiCl.

При мечание. N-МП—N-метилпирролидон; ДМАА—N, N-диметилацетамид.

Полиоксицианамиды 6—8 (таблица) также претерпевают подобные превращения (схема и рис. 2). Протекание всех этих превращений подтверждается изучением термических превращений модельного соединения V (см. экспериментальную часть).

Цианзамещенные ПБИ и поли-(o-окси)иминоимиды (ПОИИ) представляют собой термостойкие прочные полимеры. Предел прочности при растяжении неориентированной пленки ПБИ составляет 1900 кГ/см², ПОИИ № 6 — 1300 кГ/см²; относительное удлинение ПБИ — 8—9%. Полимеры нерастворимы в полярных растворителях и конц. H₂SO₄. При кипячении ПБИ в 30%-ном водном KOH протекает его гидролиз, сопровождающийся резким понижением механической прочности пленок; гидролиз ПОИИ приводит к полиоксицианамиду.

По данным ТГА ПБИ теряет в весе 1% при 460°, 3% — при 500° и 5% — при 520° (воздух, скорость нагревания 6 град/мин). Температура начала деструкции на воздухе ПОИИ 350°.

Таким образом, из приведенных в работе данных видно, что ПАИИ и ПОИИ термически превращаются в соответствующие NC-содержащие полибензимидазолы и полибензоксазолы. Если в первом случае реакция практически целиком направлена в сторону образования бензимидазольных циклов, то в случае ПОИИ этот процесс осложняется протеканием ряда побочных реакций. Механизм рассмотренного превращения включает, по-видимому, сдвиг равновесия реакции изомеризации циклизации в сторону образования полицианамидов и последующую необратимую дегидроциклизацию с образованием имидазольного или бензоксазольного циклов.

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

Поступила в редакцию
20 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, Л. Д. Дерюгина, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
2. Э. Н. Телешов, И. В. Васильева, А. Н. Праведников, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис Авт. свид. 374345, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 15.
3. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1537, 1963.
4. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. В. Копылов, Г. Г. Розанцев, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Химия гетероциклических соединений, 1968, 339.
5. F. Ulmann, J. Korselt, Ber., 40, 641, 1906.
6. Герм. пат. 727869, 1942; Chem. Abstrs, 37, 6675, 1943.
7. Н. Н. Вознесенская, Г. Ф. Шалыгин, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., A12, 1396, 1970.
8. Н. Н. Вознесенская, Диссертация, 1971.
9. R. Scholl, W. Neubergen, Monatsch. Chem., 57, 95, 1931.
10. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, С. С. Гитис, А. В. Иванов, Е. В. Богданова, Высокомолек. соед., A14, 686, 1972.
11. Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Авт. свид. 345174, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 22.
12. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, В. П. Базов, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Химия гетероциклических соединений, 1967, 215.
13. Д. С. Тугуши, Диссертация, 1972.

УДК 539(2+3):541.64:537.531

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ В ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКНАХ

А. Н. Шайтанова, К. Д. Писманник,
Т. В. Бажбеук-Меликова, А. Ш. Гойхман,
Н. П. Мацубара, Н. А. Мялов

Ранее было показано, что надмолекулярная структура, а также сравнительно большая удельная поверхность полимерных волокон, определяют ряд специфических особенностей их радиационно-химического поведения [1–3].

Однако работы, посвященные изучению влияния ионизирующих излучений на синтетические, в частности полиамидные волокна, касаются главным образом действия больших доз радиации (50,0 Мрад и выше) [4–7], в то время как действие относительно малых доз (0,5–50,0 Мрад) исследовано мало [8, 9]. В работе [9] впервые для исследования радиационных нарушений структуры полимерных волокон был использован метод малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Результаты, полученные авторами, свидетельствуют о том, что этот метод весьма чувствителен к процессам, развивающимся в полимерных волокнах под влиянием облучения, и позволяет провести количественную оценку интенсивности протекания таких процессов в зависимости от условия облучения. Однако основные характеристики структуры облученных волокон (размеры кристаллитов и аморфных областей, большой период) авторы определили для больших доз радиации (50–1800 Мрад).

Данная работа посвящена исследованиям методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах рассеяния действия малых доз γ -лучей (до 50,0 Мрад) на структуру полиамидных волокон.

Цель работы заключалась в том, чтобы выявить основные изменения в надмолекулярной организации облученных полиамидных волокон и установить возможности направленного изменения свойств этих волокон, одновременно достигая их стерильности.

Экспериментальная часть

Объектами исследований служили капроновые хирургические нити (200 текс) из волокон пятилучевого профиля. Облучение образцов проводили γ -лучами Со-60 на воздухе. Дозу меняли от 1,5 до 50,0 Мрад, мощность дозы составляла 0,82 Мрад/час.