

где показано, что увеличение размеров кислотного остатка в сложных эфирах целлюлозы, в частности для пленок из ацетата, пропионата, бутират и стеарата целлюлозы, сопровождается повышением коэффициента диффузии.

4. Полимеры, молекулы которых имеют боковую симметрию, т. е. симметрию заместителей при каждом углеродном атоме основной цепи, должны характеризоваться малой газопроницаемостью. В качестве примера можно указать низкую газопроницаемость политетрафторэтилена, поливинилденхлорида и т. п. В работе [14] исследовали влияние расположения заместителей в основной цепи макромолекул на влагопроницаемость аморфных винильных полимеров. Было установлено, что заместители, расположенные несимметрично к линейной молекуле, приводят к увеличению влагопроницаемости, а расположенные симметрично — к ее уменьшению. В работе [15] было установлено, что для сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом увеличение числа звеньев винилиденхлорида (что способствует повышению боковой симметрии цепи) приводит к снижению его влагопроницаемости.

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

Поступила в редакцию
27 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
2. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, N. Y., 1968.
3. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
4. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. техн. физики, 9, 1094, 1939.
5. В. Д. Борман, А. С. Бруев, Л. А. Максимов, Б. И. Николаев, Теорет.-математ. физика, 13, 241, 1972.
6. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 25, 458, 1955.
7. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
8. G. J. Van Amerongen, J. Polymer Sci., 3, 307, 1950.
9. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.
10. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., A11, 887, 1969.
11. С. А. Рейтлингер, Ж. органич. химии, 14, 420, 1944.
12. Y. Yto, Chem. High Polymers, 18, 120, 1961.
13. Т. В. Шакина, И. А. Захаров, А. К. Хрипунов, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., Б12, 174, 1970.
14. S. W. Lasoski, J. Appl. Polymer Sci., 4, 112, 1960.
15. H. Watanable, K. Schinoda, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 60, 753, 1957.

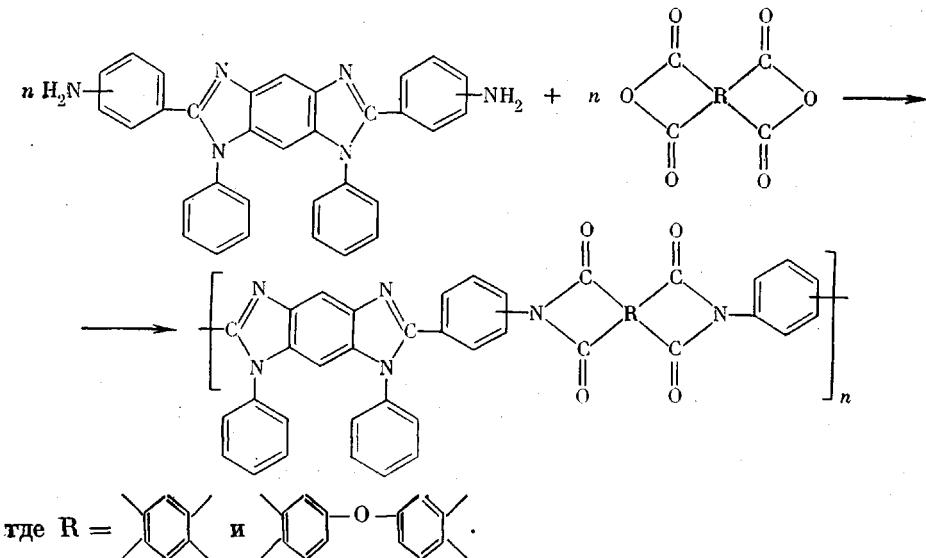
УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сажин Б. И.,
Батиров И., Русанов А. Л., Кориак В. В.

Изучение электрофизических свойств полипиромеллитимидов и поли-(N-фенил)бензимидазолов в зависимости от их химического строения показало [1–3], что они являются высокоомными органическими фотополупроводниками. При этом было показано, что свойства полипиромеллитимидов определяются донорно-акцепторным взаимодействием между соответствующими донорными (остатки диаминов) и акцепторными (остатки ароматических диангидридов) единицами, чередующимися в полимерной цепи, а свойства поли-(N-фенил)бензимидазолов зависят как от природы гетероциклических фрагментов, так и от степени сопряжения вдоль цепи макромолекулы.

Для более полного понимания механизма электропроводности полигетероариленов представляло интерес изучить электрические свойства полимеров, содержащих в основной цепи имидные и N-фенилбензимидазольные фрагменты. Полимеры были получены взаимодействием изомерных *m*- и *n*-диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы с диангидридами пиромеллитовой и 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот [4] по следующей схеме:



Образцы пленок толщиной 20–30 мкм получали поливом растворов полимеров в диметилапетамиде. Рентгеноструктурный анализ образцов до и после испытаний показал, что все исследуемые полигетероарилены аморфны. Методики определения удельной объемной электропроводности γ_o , диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ описаны ранее [5].

На рис. 1 показаны зависимости логарифма удельной объемной электропроводности от величины обратной абсолютной температуры для чередующихся сополимеров различного химического строения. На всех зависимостях $\lg \gamma_o - 1/T$ в исследуемом интервале температур (120–400°) наблюдаются два излома в области 200° (T_{π_1}) и в области 340° и выше (T_{π_2}) (таблица). Энергия активации процесса электропроводности возрастает при переходе к более высокотемпературному участку ($E_1 < E_2 < E_3$). Общий характер изменения электропроводности с температурой для исследуемых сополимеров остается таким же, как и для гомополимеров [2, 3]. Очевидно, первый излом, так же как и для гомополимеров, обусловлен переходом от примесной проводимости к собственной. Для сополимеров 1 и 3 (таблица), содержащих между пиромеллитимидными и N-фенилбензимидазольными фрагментами ароматические ядра в *пара*-положении, температура T_{π_1} на 20–30° ниже, чем для сополимеров 2 и 4, содержащих ароматические ядра в *мета*-положении. Аналогичную зависимость T_{π_1} от характера включения бензольного кольца в основную цепь поли-(N-фенил)-бензимидазолов наблюдали ранее [3]; при этом было показано, что уменьшение сопряжения в полимерной цепи, переход от *пара*- к *мета*-изомерным ароматическим циклам в цепи повышает температуру T_{π_1} со 180 до 200° и уменьшает величину электропроводности в области собственной проводимости более чем на порядок и это сопровождается увеличением энергии активации процесса электропроводности E_2 с 1,18 до 1,47 эВ соответственно. Наблюдаемая зависимость величин T_{π_1} от строения звена как гомо-, так и сополимеров показывает, что нижняя температурная граница реализации собственной электропроводности в исследуемых мате-

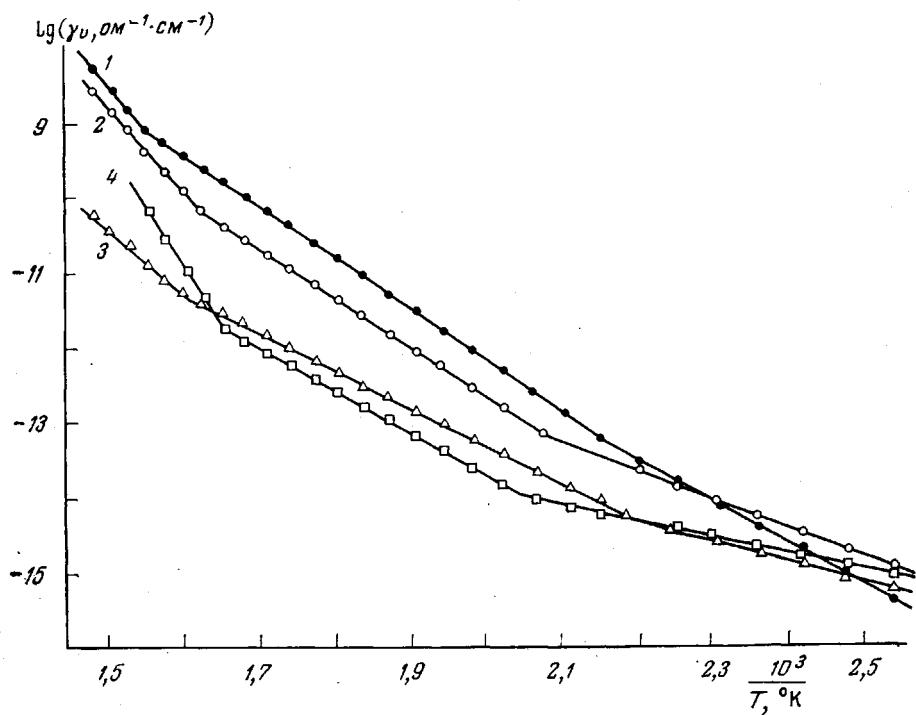
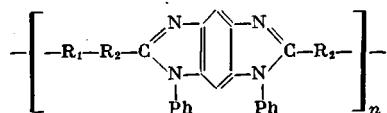


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности чередующихся сополимеров γ_0 ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

риалах определяется в основном строением N-фенилбензимидазольного фрагмента. Собственный характер электропроводности полигетероарилейнов определяется их собственным энергетическим спектром, т. е. электронным строением элементарного звена, обусловливающим специфику внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, собственная электропроводность должна зависеть также и от сродства к электрону остатков ароматических диангидридов. Действительно, с уменьшением

Электрические свойства сополимеров



Поли- мер, №	R ₁	R ₂	E ₁ , эВ	E ₂ , эВ	E ₃ , эВ	T _{p1} , °C	T _{p2} , °C
1			1,09	1,32	2,40	188	370
2	То же		0,76	1,30	2,18	208	341
3			0,52	0,99	1,72	186	353
4	То же		0,43	1,10	3,14	211	326

средства к электрону имидного фрагмента, т. е. при переходе от полимера 2 к полимеру 4, величины электропроводности во всей области собственной проводимости понижаются на 1,5–2,0 порядка соответственно. При переходе от полимера 4 к полимеру 3, т. е. с увеличением степени сопряжения, наблюдается уменьшение энергии активации процесса собственной электропроводности, а значения электропроводности для полимера 3 несколько превышают соответствующие величины γ_e для полимера 4. Это также указывает на зависимость характера электропроводности сополимеров от степени сопряжения N-фенилбензимидазольного фрагмента.

Обращает на себя внимание тот факт, что более жесткоцепным сополимерам 1 и 3 (таблица) по сравнению с сополимерами *мета*-строения отвечают более высокие значения температур T_{n2} , вторых перегибов, наличие которых на зависимостях $\lg \gamma_e$ от $1/T$, по-видимому, связано с расстекловыванием сополимеров. Переход в высокоэластическое состояние сопровождается характерным для полимеров увеличением термической энергии активации электропроводности E_3 (таблица) [6].

Таким образом, при варьировании строения элементов звена исследованных сополимеров основные закономерности изменения электропроводности, характерные для гомополимеров, сохраняются, однако они проявляются слабее, чем для гомополимеров, вследствие специфики взаимодействий, присущих исследуемым чередующимся сополимерам.

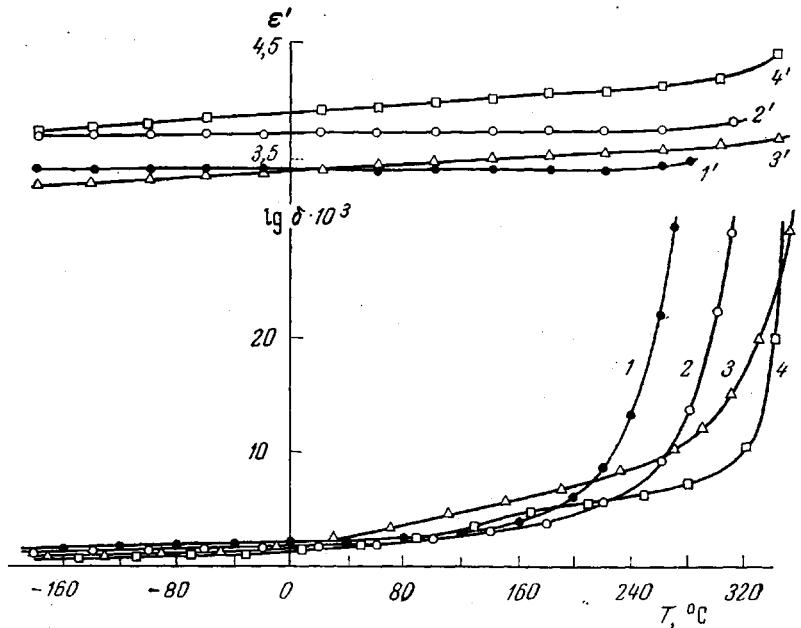
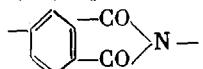


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' (1'–4') и $\operatorname{tg} \delta$ (1–4) чередующихся сополимеров

На рис. 2 приведены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ исследуемых материалов. Поскольку *m*-фениленовое ядро характеризуется отсутствием эффекта передачи π -сопряжения, то его можно рассматривать как шарнирный элемент. Видно, что для полимера 4, содержащего в элементарном звене два шарнирных элемента, наблюдается широкий максимум диэлектрических потерь в области 160–200°, слегка замаскированный потерями электропроводности, который в соответствии с работами [2, 7, 8] можно объяснить колебаниями гетероциклических фрагментов:



относительно связей $C_{\text{арил}}-\text{O}-C_{\text{арил}}$ и m -фенилен. Резкое возрастание $\tg \delta$ в области 230° , очевидно, обусловлено увеличением сквозной проводимости образцов, так как расстекловывание полимеров начинается на $80-100^\circ$ выше. Диэлектрическая проницаемость незначительно возрастает с увеличением температуры для всех исследуемых образцов.

Вороежский сельскохозяйственный
институт им. К. Д. Глики
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Котов, Т. А. Гордина, В. С. Воищев, О. В. Колнинов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 614, 1977.
2. В. С. Воищев, Т. А. Бурцева, О. В. Воищева, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B18, 912, 1976.
3. В. С. Воищев, О. В. Колнинов, Б. В. Котов, В. И. Берендеев, Н. Н. Вознесенская, А. Н. Праведников, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., B19, 203, 1977.
4. И. Батиров, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Высокомолек. соед., A20, № 5, 1978.
5. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, В. С. Якубович, И. Ф. Гайнулин, Пласт. массы, 1973, № 9, 44.
6. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1977.
7. В. С. Воищев, О. В. Колнинов, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B16, 295, 1974.
8. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.

УДК 541.64:547.398.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ВОДОЙ

*Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М.,
Абкин А. Д.*

Ранее нами исследована гомогенная радикальная полимеризация акриламида в растворах в воде, формамиде и ДМСО и установлено, что константа скорости реакции роста цепи k_p уменьшается более чем на порядок при переходе от воды к ДМСО [1]. Наблюдаемое изменение величины k_p на основании данных о раздельной полимеризации акриламида, а также о его совместной полимеризации со стиролом в различных растворителях [1] можно приписать изменению реакционной способности растворящих полимерных радикалов в применяемых в работе растворителях. Для более глубокого понимания этого вопроса в настоящей работе изучена полимеризация акриламида в смесях ДМСО и воды в широком диапазоне составов растворителя.

Методика очистки мономера и растворителей, а также приготовления реакционных смесей и проведения опытов приведена в [2]. Для расчета скорости полимеризации использовали следующие значения контракции реакционной смеси при полимеризации

$T, ^\circ\text{C}$	9,5	20	30	40	50
Контракция, $\text{cm}^3/\text{г}$	0,190	0,197	0,205	0,212	0,220

Скорость инициирования определяли, проводя реакцию в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора — свободного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-N-оксида.

Время жизни полимерных радикалов рассчитывали из данных о скоростях полимеризации при перемежающемся освещении по методу [3].