

более общего подхода, точнее, его первым приближением. Отсюда следует, кроме того, что решеточная теория не пригодна для описания смесей полимеров с низкомолекулярными членами того же полимергомологического ряда. Выявленное расхождение решеточной теории с экспериментом для растворов, полидиметилсилооксана в низкомолекулярном ПДМС со степенью полимеризации 2 [24] подтверждает этот вывод. Формула (6) показывает далее, что свободная энергия и другие термодинамические функции смешения зависят не только от среднечисленной ММ, но и от ММР смеси. Следовательно, принцип конгруэнтности в своей начальной формулировке справедлив лишь в первом приближении. При этом использование его для смесей, содержащих гомологи с очень низкими степенями полимеризации, также сомнительно с позиций изложенной здесь теории.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 343.
2. Т. Г. Fox, Р. І. Flory, J. Polymer Sci., 14, 315, 1954; J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
3. Т. Г. Fox, S. Loshaek, J. Polymer Sci., 15, 371, 1955.
4. K. Ueberreitor, G. Canig, Z. Naturforsch., 6a, 554, 1951.
5. K. Ueberreitor, E. Otto-Laupenmuhlen, Z. Naturforsch., 8a, 664, 1953.
6. K. Ueberreitor, U. Rohde-Liebenau, Makromolek. Chem., 49, 164, 1961.
7. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
8. J. Géczky, Plaste und Kautschuk, 13, 11, 1966.
9. W. Scholtan, L. Ying, Makromolek. Chem., 108, 104, 1967.
10. H. Shih, Р. І. Flory, Rubber Chem. and Technol., 46, 331, 1973.
11. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, 1961.
12. H. C. Longuet-Higgins, Disc. Faraday Soc., 1953, № 15, 73.
13. D. Patterson, S. N. Bhattacharyya, P. Picker, Trans. Faraday Soc., 64, 648, 1968.
14. J. Hijmans, Th. Holleman, Advances Chem. Phys., 16, 223, 1969.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 80.
16. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 190.
17. A. R. Khokhlov, Polymer, 19, 1387, 1978.
18. А. Мюнстер, Химическая термодинамика, «Мир», 1971, стр. 67.
19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 286.
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964, стр. 330.
21. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равдела, «Химия», 1974, стр. 87.
22. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975, стр. 26.
23. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
24. R. G. Kirste, B. R. Lehnert, Makromolek. Chem., 177, 1137, 1976.

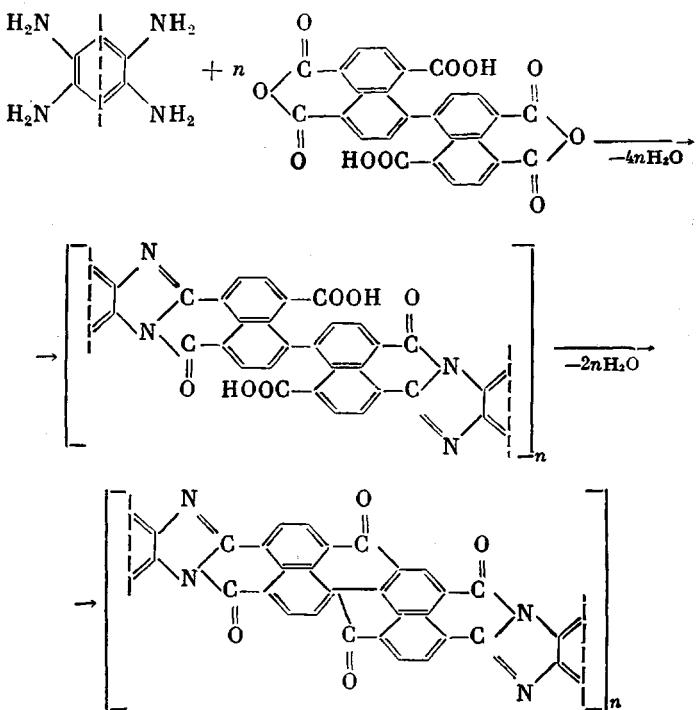
УДК 541.64:547.65

ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ 1,1'-бис-НАФТИЛ-4,4',5,5',8,8'-ГЕКСАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Полина Т. В.,
Соломатин Г. Г.*

Одним из направлений развития химии полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) является сообщение этим полимерам структуры, максимально приближенной к полностью лестничным системам, что достигается путем использования в качестве исходных соединений диангидридов перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой [1] и периксантеноксантен-3,4,9,10-тетракарбо-

новой [2] кислот. В ходе настоящего исследования мы предприняли попытку получить ПНБИ на основе нового сравнительно доступного ангидрида 1,1'-бис-нафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты [3], открывающего возможность синтеза полимеров, содержащих в основных цепях макромолекул антантроновые циклы



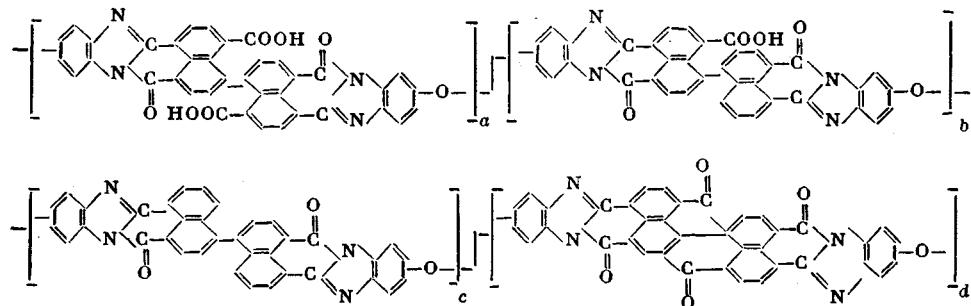
1,1'-Бис-нафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновая кислота была получена по методике работы [3] и очищена переосаждением соляной кислотой из Na-соли с последующей перекристаллизацией с углем из смеси ацетон — вода (1 : 1). Диангидрид (**ДАГК**) был получен прогреванием гексакарбоновой кислоты в вакууме (1–3 тор) при 180° в течение 5 час. Синтез полимера был осуществлен взаимодействием полученного таким образом диангидрида с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом (**ТАДФО**) как в полифосфорной кислоте (**ПФК**), так и в *m*-крезоле в условиях каталитической полигетероциклизации [4].

В ПФК реакцию тетрааминодифенилоксида с **ДАГК** вели в течение 24 час при 200° в токе аргона. Полученные черные порошкообразные полимеры имели вязкость 0,1 дL/g, растворялись в концентрированной серной и метансульфокислотах. В ИК-спектре отмечались полосы поглощения 1710 см^{-1} (CO-нафтоиленбензимидазольного цикла), 1350 см^{-1} ($-\text{N} <$), 1600, 1620 см^{-1} ($>\text{C}=\text{N}-$), 1670 см^{-1} (CO-антантронового цикла). Полимеры, синтезированные в *m*-крезоле в течение 7 час и при 190°, имели вязкость 0,4 дL/g и также растворялись лишь в сильных кислотах. ИК-спектр: 1710 ($-\text{CO}-$), 1350 ($-\text{N} <$), 1600, 1620 см^{-1} ($>\text{C}=\text{N}-$). Полимер не размягчался до температуры начала разложения.

Как видно из вышеизложенного, полученные полимеры обладали растворимостью только в сильных кислотах, низкими вязкостными характеристиками и низкой термической устойчивостью, что, по нашему мнению, может быть связано с преимущественным образованием ПНБИ, содержащих в положениях 8,8' карбоксильные группы, и возможными превращениями карбоксильных групп, а именно их декарбоксилированием или замыканием с образованием антантронового цикла. Действительно, образо-

вание диангидрида антантронтетракарбоновой кислоты легко протекает в кислой среде с хорошим выходом [3]. В ИК-спектре полимера, синтезированного в ПФК, наряду с полосой поглощения 1710 см^{-1} (CO нафтоилленбензимидазольного цикла) присутствует полоса 1670 см^{-1} , которую следует отнести к колебаниям CO-группы антантронового цикла. В пользу возможного образования в полимерах антантронового цикла свидетельствуют и их низкие вязкостные характеристики, так как с образованием антантронового цикла падает реакционная способность образующегося диангидрида и в результате получается полимер с такими же характеристиками, как в случае использования диангидрида перилентетракарбоновой кислоты с жесткой структурой [1]. Черный цвет полимера также указывает на наличие высококонденсированной системы. Однако низкая термостойкость полимеров (начало разложения 350°) свидетельствует о незавершенности процесса образования антантронового цикла. Специальным исследованием было показано, что нагревание ДАГК при 350° сопровождалось выделением CO_2 за счет разложения карбоксильных групп в положении 8,8'. По всей вероятности, в полинафтоилленбензимидазолах на основе этого диангидрида также происходит декарбоксилирование, что является существенным фактором, понижающим термостойкость этих полимеров.

Таким образом, вероятнее всего полученный полинафтоилленбензимидазол представляет собой разнозвездный полимер следующего строения:



Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **B10**, 574, 1968.
2. E. J. Howard, P. B. Sargeant, J. Macromolec. Sci., **A1**, 1011, 1967.
3. Г. Н. Ворожцов, Н. С. Докукин, Н. И. Ворожцова, Ж. орган. химии, **11**, 1499, 1975.
4. В. В. Коршак, А. П. Русанов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Ф. И. Адыргаева, Высокомолек. соед., **A21**, 68, 1979.