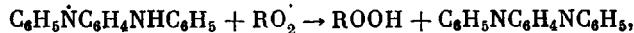


цией  $\text{In}^+$  с  $\text{RO}_2$  в этом случае является



в которой нестойкий аллоксильный радикал не образуется. Появление хинондиимина в условиях окисления ДФФД было показано в работе [12]. Вероятно, в незначительной степени аминильный радикал вступает в реакцию типа  $\text{In}^+ + \text{RO}_2 \rightarrow \text{InO}^+ + \text{RO}'$ , что и приводит к деструкции макромолекулы. Таким образом, из результатов работы следует, что важнейшей характеристикой ингибитора окислительной деструкции каучука является не столько его способность тормозить цепной процесс окисления, сколько способность радикалов ингибитора вступать в реакции, не приводящие к деструкции макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 181.
2. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
3. Денисов Е. Т., Харитонов В. В., Федорова В. А. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 2, с. 332.
4. Харитонова А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979.
5. Большакова С. И., Кузминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 347.
6. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 2, с. 312.
7. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 2, p. 155.
8. Денисов Е. Т., Грива А. П. Ж. физ. химии, 1979, т. 43, № 10, с. 2417.
9. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 361.
10. Hoskins R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 3, p. 788.
11. Bevilacqua E. M. J. Polymer Sci., 1961, v. 49, № 1, p. 495.
12. Львов Ю. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК, 1974, с. 210.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
25.VII.1983

Отделение Института  
химической физики АН СССР

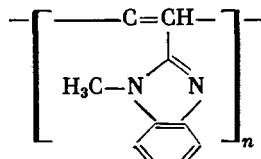
УДК 541.64:542.952

#### СИНТЕЗ ПОЛИ-(1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛИЛ)АЦЕТИЛЕНА

Мячина Г. Ф., Ермакова Т. Г., Бродская Э. И.,  
Калихман И. Д., Лопырев В. А.

Полимеры с системой сопряженных связей привлекают большое внимание исследователей благодаря комплексу ценных свойств [1, 2]. Среди многочисленных полимеров этого типа мало сведений о полисопряженных соединениях, содержащих в боковой цепи анилированные гетероциклические звенья. В литературе упоминается о синтезе поли-(бензимидазолил)ацетилена [3] и кратко описаны некоторые его свойства.

Цель настоящей работы — синтез и исследование физико-химических свойств полисопряженного гетероциклического соединения — поли-(1-метилбензимидазолил)ацетилена (ПМБИА) следующей структуры:



Полимер синтезировали поликонденсацией 1-метил-2-ацетилбензимидазола в атмосфере аргона в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  (мономер : катализатор = 1 : 0,4) при  $250^\circ$  в те-

чение 10 ч. Полученный с выходом 65% ПМБИА очищали многократным переосаждением из раствора полимера в ДМФ в воду, подкисленную соляной кислотой, промывали водой до отсутствия качественной реакции на ионы хлора. Экстракцией кипящим бензолом в аппарате Сокслета в течение 30 ч ПМБИА освобождали от непререагированного мономера и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса.

Наряду с этим ПМБИА получали полимераналогичным превращением из поли-(бензимидазолил)ацетиlena (ПБИА).

К раствору, содержащему  $1 \cdot 10^2$  моль/л ПБИА [3] и  $1,5 \cdot 10^2$  моль/л метилата натрия в ДМФ, добавляли  $1 \cdot 10^2$  моль/л иодистого метила и выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Синтезированный полимер отфильтровывали, сушили в вакууме до постоянного веса.

ПМБИА представляют собой порошок коричневого цвета, растворимый в ДМФ, ДМСО, ТГФ, в серной и соляной кислотах; характеристическая вязкость 0,075–0,100 дл/г.

ИК-спектры полимеров регистрировали на приборе UR-20 в таблетках с КBr, в вазелиновом масле и в масле УПИ. УФ-спектры снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в ДМФ при 20°. ПМР-спектры получали на спектрометре «Tesla BS-487Б» (80 МГц) в ДМСО-Д<sub>6</sub> (внутренний стандарт ГМДС). ЭПР-спектры записывали на спектрометре РЭ-1307. Термограммы снимали на дериватографе МОМ (Венгрия), скорость нагревания 5 град/мин. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелоде в ДМФ при концентрации полимера 0,3 г/100 мл и 25°.

Строение полученных полимеров ПМБИА доказано элементным анализом и данными ИК-, ПМР-, УФ-спектроскопии.

ИК-спектры ПМБИА содержат полосы поглощения при 740 (бензимидазольное кольцо), 1620 (—C=CH—) и 2940 см<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>—).

Спектры ПМР также согласуются со строением ПМБИА. В них наблюдаются два сигнала: 7,3–8,2 и 4,0 м. д. Сигнал 7,3–8,2 м. д. имеет три максимума: 8,2 (CH-полиен), 7,7 (H<sub>4,7</sub>) и 7,3 м. д. (H<sub>5,6</sub>); сигнал 4,0 соответствует протонам NCH<sub>3</sub>.

В спектрах электронного поглощения полимеров наблюдается батохромный спад до 500 нм, что свидетельствует об образовании полимеров с развитой системой сопряженных связей. Это подтверждается и результатами ЭПР-спектрометрии. Сигналы ЭПР поли-(1-метилбензимидазолил)ацетиlena представляют собой интенсивные синглеты с небольшой асимметрией ( $N=2-8 \cdot 10^{18}$  спин/г,  $\Delta H=6,1-7,3$  Г).

По данным динамического ТГА, полученные ПМБИА стабильны до 400°, глубокое разложение происходит при 800°.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 963.
2. Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Успехи химии, 1979, т. 48, № 6, с. 1119.
3. Simionescu C., Dumitriu M. Bull. Acad. Polymer Sci., 1974, v. 22, № 2, p. 91.

Институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VII.1983

УДК 541.64:539.2

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОРБИРУЕМОЙ ВЛАГИ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Грибова Л. К., Савченко В. Е., Усольцева В. А.

В кварцевых датчиках влажности воздуха, работающих по принципу регистрации изменяющейся от влажности степени демпфирования колебаний пьезокварцевой пластины резонатора полимерными покрытиями, влагочувствительность обусловлена  $\beta$ -релаксационным процессом в полимерной пленке, нанесенной на кварцевую пластину [1].