

иях ненасыщенных группировок $\text{C}=\text{C}$, способных к образованию межцепочных спивок в период тепловой обработки полимера. Присутствие связей $\text{C}=\text{C}$ в структуре ПМВП₁ доказано результатами бромометрического титрования и ИК-спектрами, фиксирующими полосу с частотой 1640 см⁻¹, отсутствующую в спектрах ПМВП₂ и термообработанного ПМВП₁.

Способность акрилонитрила и акриламида к интенсивному образованию циклических структур в условиях комплексной активации [4] при синтезе из них сополимеров практически подавлена, что подтверждается отсутствием в спектрах сополимеров МВП – акрилонитрил и МВП – акриламид соответственно полос при 1680 и 1750 см⁻¹, относящихся к сопряженным связям, наблюдаемым в случае образования циклических структур. Принимая во внимание этот факт, а также учитывая появление и исчезновение полосы 1640–1650 см⁻¹ соответственно в спектрах исходных и термообработанных сополимером МВП – акрилонитрил, МВП – акриламид, полагаем, что термоустойчивость сополимеров комплексного инициирования, как и гомополимеров, обусловлена преимущественно присутствием в их макроцепях ненасыщенных группировок за счет участия в реакции роста цепи димерных форм МВП (статистический сополимер) и МВП, акрилонитрила, акриламида (чередующийся сополимер).

Приведенные результаты позволяют считать синтез термостойких сополимеров в условиях комплексной активации весьма перспективным для промышленной реализации в связи с возможностью регулирования в широких пределах составов и свойств сополимеров при соответствующем подборе сомономеров. Особенно интересные результаты, видимо, можно получить при синтезе волокнистых материалов, имеющих хемосорбционные свойства, с использованием в качестве сомономеров МВП и акрилонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубицына С. Н., Аскаров М. А. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1982, т. 25, № 3, с. 361.
2. Литовченко Г. Д., Бараш А. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1909.
3. Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964.
4. Трубицына С. Н., Исмаилов И., Аскаров М. А. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 10, с. 2283.

Ташкентский политехнический
институт им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию
12.IX.1983

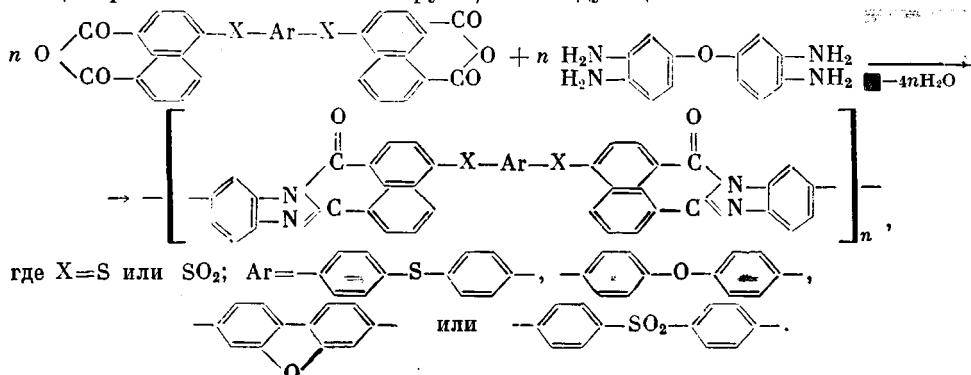
УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М.,
Эйг З. Б., Миронов Г. С., Москвичев Ю. А., Алов Е. М.

Известно, что уменьшение жесткости макромолекул полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) улучшает механические свойства изделий из этих полимеров и обеспечивает их переработку [1]. Обычно для этой цели используют бис-(*o*-фенилендиамины), содержащие «шарнирные» атомы или группы атомов между бензольными кольцами. В настоящей работе такими группами явились сульфидная или сульфоновая, которые были введе-

ны в цепи ПНБИ при использовании бис-нафталевых ангидридов, содержащих различное число этих групп, по следующей схеме:



Соответствующие ангидриды получали взаимодействием бистиолов с 4-Бг-нафталевым ангидридом [2].

Синтез проводили при мольном соотношении исходных компонентов 4-Бг-нафталевый ангидрид : поташ : растворитель = 1 : 2 : 2 : 25–30 в течение 4 ч при 90–110°.

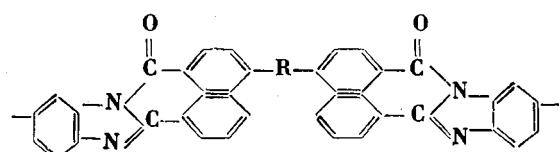
Далее, исходя из полученных диангидридов, окислением содержащихся в них сульфидных групп синтезировали бис-нафталевые ангидриды с сульфоновыми мостиками. Выбор таких ангидридов основан на предположении, что наличие сульфидных и сульфоновых групп в ПНБИ придаст последним улучшенную растворимость, понизит температуру размягчения (что в свою очередь облегчит их перерабатываемость в изделия) без существенного проигрыша в термостойкости самих полимеров. Серосодержащие бис-нафталевые ангидриды обоих типов получены с высокими выходами (60–91%), строение их доказано ИК-спектроскопией, элементным анализом и синтезом на их основе соответствующих бис-(1',8'-нафтоилен-1,2-бензимидазолов). В ИК-спектрах бис-нафтоиленбензимидазолов содержатся максимумы поглощения в области 1705–1710 cm^{-1} , характерные для СО-группы нафтоиленбензимидазольного цикла, при 1450–1460 и 1580–1600 cm^{-1} , относящиеся к C-N-группе того же цикла, и отсутствуют полосы поглощения в области 3200–3400 cm^{-1} , соответствующие аминогруппам аминоимидных структур, и 1740–1745 cm^{-1} , а также при 1780–1785 cm^{-1} , характерные для СО-групп исходных ангидридов. Это подтверждает полноту циклизации нафтоиленбензимидазольной структуры. Выходы бис-нафтоиленбензимидазолов близки к количественным (95–96%), синтез их, как и последующий синтез ПНБИ, был осуществлен в условиях высокотемпературной каталитической поликонденсации в среде *m*-крезола с бензойной кислотой в качестве катализатора или фенола [3]. Свойства полученных ПНБИ приведены в таблице.

Эти полимеры, за исключением полимера 4, растворимы в *m*-крезоле, в смеси тетрахлорэтан (ТХЭ) : фенол = 3 : 1 и сильных кислотах (H_2SO_4 , трифтормукусной, метансульфокислоте). Они представляют собой окрашенные (от светло-желтого до темно-коричневого цвета) вещества, обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами. По данным рентгеноструктурного анализа, все ПНБИ, содержащие в элементарном звене различное количество сульфидных мостиков или два сульфоновых, аморфны, тогда как полимер 4 (таблица) с тремя сульфоновыми группами имеет три кристаллических максимума с межплоскостными расстояниями 7,34; 4,04; 3,30 Å. Этим можно объяснить значительно худшую его растворимость.

По термостойкости (на основе данных динамического ТГА на воздухе) полученные нами ПНБИ несколько уступают известным ранее [3, 4], например на основе того же бис-(*o*-фенилендиамина) и диангидрида нафта-

лин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Температуры размягчения большинства ПНБИ лежат значительно ниже их температур разложения, следовательно, их можно перерабатывать прессованием. Действительно, из ПНБИ на основе диангидрида 4,4'-бис-(1,8-дикарбоксинафтилтио-4)дифенилоксида при 310° и $p=500$ МПа были получены монолитные образцы. Исключение составляет полимер с тремя сульфоновыми группами в элементарном звене, который не размягчается до начала разложения. Растворимость большинства полученных ПНБИ в *m*-крезоле и смеси ТХЭ : фенол позволила получить на их основе прочные, эластичные, окрашенные в ярко-коричневый цвет пленки (поливом их 5–6%-ных растворов в смеси

Свойства ПНБИ



Полимер, №	R	Выход, %	T° размягч	T° разл	Растворимость			$\eta_{\text{пр.}}$, дЛ/г	
					<i>m</i> -крезол	ТХЭ : фенол	H_2SO_4	H_2SO_4	ТХЭ : фенол
1	–S–	98	310	470	+	+	+	0,5	0,5
2	–S–	94	330	460	+	+	+	0,8	0,7
3	–S–	98	380	460	+	+	≠	–	0,4
4	–SO ₂ –	96	Не раз- мягча- ется	400	–	–	+	0,4	–
5	–SO ₂ –	98	350	420	+	+	≠	–	0,3
6	–SO ₂ –	95	370	410	≠	≠	+	0,4	–

ТХЭ : фенол на стеклянные пластинки), имеющие при комнатной температуре $\sigma=92$ МПа, $\varepsilon=17-20\%$. После прогревания этих пленок при 280° в течение 7 ч их прочность на разрыв увеличивалась до 130 МПа, тогда как эластичность уменьшалась до 10%. Ранее поливом из органических растворителей пленки ПНБИ были получены только при использовании в качестве тетраамина 3,3',4,4'-тетрааминодифенилгексафтторпропана [5]. Синтез ПНБИ на основе диангидридов, содержащих сульфидные мостики, в феноле без добавок какого-либо катализатора дает возможность для полива пленок использовать непосредственно реакционный раствор, разбавленный предварительно ТХЭ до нужной концентрации, причем пленки, полученные прямо из реакционных растворов, и пленки из предварительно высаженных полимеров не отличаются по своим механическим свойствам.

Полимеры получали согласно следующей методике. 0,002 моля тетраамина помещали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и вводом для Ag в 10 мл *m*-крезола при температуре в силиконовой бане 60–70°, далее добавляли 0,002 моля диангидрида и 0,0015 моля бензойной кислоты. Далее поднимали температуру до 170°

со скоростью 5 град/мин, выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 7 ч и высаждали в метанол. Полимер отфильтровывали, экстрагировали метанолом, сушили в вакууме при 100°. Выход полимеров количественный. Вязкостные характеристики их определяли при 25° для растворов 0,05 г полимера в 10 мл конц. H_2SO_4 или смеси ТХЭ : фенол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 115.
2. Кравченко Т. В., Даалишвили Т. И., Романова Т. А., Ткачева Г. Д. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 852.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
4. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 513.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшин Т. Х. Силютина Л. Н., Блинов В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 657.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейanova
АН СССР

Поступила в редакцию
8.X.1983.

УДК 541.64:539.217*

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПЛОТНОСТЬЮ И ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПОЛИКАРБОНАТА

Музовская Н. Ю., Малкин А. Я.

Хорошо известно, что проницаемость (как и другие диффузионные характеристики) полимерных материалов зависит от особенностей и деталей строения материала и тем самым от предыстории его получения. Вообще говоря, связанные с этим эффекты укладываются в представление о роли кристалличности и надмолекулярной организации полимера в проявлении его физико-механических и физико-химических свойств. Об этом в литературе имеется большое количество разнообразных, но не всегда однозначно трактуемых экспериментальных данных и качественных наблюдений [1]. Тем не менее вопрос об относительной роли этих факторов, а также о том, какой параметр, характеризующий структуру материала, является определяющим, остается открытым.

В связи с этим поставлена настоящая работа, целью которой было изучение влияния предыстории получения пленок поликарбоната (ПК) на их проницаемость по отношению к гелию. Конкретной же задачей явилось сопоставление диффузионных характеристик образцов ПК, полученных различными методами, а также образцов, подвергнутых обработке при разных температурах в течение различного времени. Необходимо было выяснить, является ли плотность единственным фактором, однозначно определяющим процессы переноса, поскольку можно предполагать, что из-за различия режимов приготовления образцов соотношение между их кристалличностью и степенью развитости надмолекулярной структуры будет различным.

В работе использовали отечественный ПК марки ПК-5 с $M=3,0 \cdot 10^4$, определенной вискозиметрическим методом.

Исходные пленочные образцы получали методом полива из раствора ПК в метиленхлориде, а также прессованием из расплава. Частично-кристаллические пленки получали путем медленного испарения растворителя из 5%-ного раствора ПК в метиленхлориде, варьируя скорость удаления растворителя. Образцы пленок с целью удаления остаточных количеств растворителя сушили под вакуумом до постоянного веса при 323 К.

Степень кристалличности исследуемых пленок определяли по дифракции рент-