

В зоне схода шейки разрыхление структуры полимера должно быть еще более значительным, чем в трансформированной его части. При больших скоростях растяжения процесс становится неустойчивым — происходит срыв в зоне сужения, приводящий к разрушению образца. Образно выражаясь, имеет место «турбулентный» режим течения. В пользу этого свидетельствует и то обстоятельство, что он устанавливается не сразу, а с определенной задержкой, во время которой реализуются переходные процессы, выражающиеся в неоднородном распределении плотности на начальных этапах деформирования [1, 2].

С понижением скорости вытяжки крейзообразование проходит не столь интенсивно, менее выраженной становится сама шейка, более заметную роль играют традиционные механизмы деформации, свойственные высокоэластичным материалам, продолжающие работать и после перехода в шейку. Таким образом, термодинамическая трактовка является решающей при построении модели развития шейки [15].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вакуленко А. А., Журавлев В. П., Темнов О. В. В кн.: Исследования по упругости и пластичности. Л.: ЛГУ, 1976, вып. 11, с. 37.
2. Беляев В. М., Горбачев Б. Н., Темнов О. В. В кн.: Проблемы механики деформируемого твердого тела. Л.: ЛГУ, 1982, вып. 14, с. 101.
3. Темнов О. В. В кн: Вопросы механики строительных конструкций и материалов. Л.: Ленинград. инж-строит. ин-т, 1984, с. 145.
4. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 327.
5. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 440.
6. Бессонов М. И., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1961, т. 3, с. 607.
7. Peterlin A. Paper Presented at the Material Science Seminar of the American Society Metallurgist. Research Triangle Institute, Preprint № 385, 1973, p. 11.
8. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 785.
9. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984, с. 190.
10. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 232.
11. Баренблatt Г. И. Прикл. математика и механика, 1964, т. 28, вып. 6, с. 1048.
12. Баренблatt Г. И. Механика твердого тела, 1972, № 6, с. 96.
13. Баренблatt Г. И., Володченков В. А., Павлов Д. Я. Механика твердого тела, 1973, № 4, с. 172.
14. Каппацио Дж., Гибсон А. Г., Уорд И. М. В кн.: Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983, с. 12.
15. Вакуленко А. А., Темнов О. В. Докл. АН ССРР, 1984, т. 278, № 6, с. 1326.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
18.VII.1985

УДК 541(515+64)

#### ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ОСНОВЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Варакина Е. Н., Мостовой Р. М., Пебалк Д. В.,  
Гитина Р. М., Котов Б. В., Праведников А. Н.

Полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) обладают в ряде случаев низким удельным сопротивлением  $\rho$ , растворимы и образуют при достаточно высокой ММ поликатиона пленки и покрытия на подложках [1]. Известные методы их синтеза, однако, достаточно сложны и многостадийны, поэтому актуальной представляется

**Характеристики исходных ПБИ и синтезированных сложных полимерных ион-радикальных солей**

| Исходный ПБИ | $\eta_{\text{Дор}}^*$ | Степень замещения ** на ТЦХМ <sup>+</sup> , мол. % | ТЦХМ : ТЦХМ <sup>+</sup> при $\rho_{\text{мин}}$ | $\rho_{\text{мин}}, \Omega \cdot \text{см}$ |
|--------------|-----------------------|--|--|---|
| I            | 1,20                  | 61(11)   | 0,5  | $3,9 \cdot 10^5$                            |
| II           | 0,58                  | 46(15)   | 0,5  | $3,2 \cdot 10^4$                            |
| III          | 0,53                  | 40(5,8)  | 0,5  | $\sim 10^3$                                 |
| IV           | 0,60                  | 37(6)  | 0,5  | $3,1 \cdot 10^3$                            |
| IV ***       | 0,60                  | 45<br>37   | 0,73<br>0,48                                     | $\sim 10^4 - 10^5$                          |

\* 0,2%-ный раствор в НСООН.

\*\* В скобках приведено содержание нейтрального ТЦХМ от содержания ТЦХМ<sup>+</sup> в простой соли в мол. %.

\*\*\* Сложная соль, полученная одностадийным способом при мольных соотношениях ПБИ :  $\text{H}_2\text{TЦХМ} : \text{TЦХМ} = 1 : 1 : 3$  и  $1 : 1 : 2$ .

разработка более простых синтетических подходов к их получению. Привлекательной для этой цели может быть прямая реакция исходных полимеров-оснований с ТЦХМ и его восстановленной формой — *n*-фенилендималононитрилом ( $\text{H}_2\text{TЦХМ}$ ), успешно реализованная в случае поли-2-винилпиридина [2]. Ранее синтезированные [3] полимерные ион-радикальные соли ТЦХМ на основе поли-*N*-фенилбензимидазолов, кватернизованных бензилхлоридом, оказались в отличие от соответствующих модельных солей практически непроводящими ( $\rho \sim 10^8 - 10^{10} \Omega \cdot \text{см}$ ), по-видимому, из-за больших стерических препятствий для формирования проводящих стопок, создаваемых объемистыми заместителями. В случае протонированных полибензимидазолов (ПБИ) такие стерические затруднения отсутствуют и можно рассчитывать на получение проводящих полимерных продуктов. Предварительно проведенный синтез<sup>1</sup> модельной соли из бензимидазола  $\text{H}_2\text{TЦХМ}$  и ТЦХМ, взятых в мольном отношении 2 : 1 : 3,



дал кристаллический продукт с  $\rho \approx 50 \Omega \cdot \text{см}$  и очень низким значением энергии активации электропроводности 0,03 эВ; состав полученной сложной соли, определенный спектрофотометрическим методом, соответствовал заданному соотношению реагентов. Получить простую (не содержащую нейтрального ТЦХМ) ион-радикальную соль бензимидазоля путем изменения соотношения реагентов не удается, из реакционного раствора выделяется только сложная соль.

Исходные ПБИ были синтезированы по известному методу Марвела [4] из 3,4,3',4'-тетрааминодифенилового эфира и дифениловых эфиров 4,4'-дифенилоксидитетракарбоновой (I), изофталевой (II), терефталевой (III) и адипиновой (IV) кислот. Все эти ПБИ хорошо растворимы в ДМАА, за исключением ограниченно растворимого соединения III; логарифмические вязкости  $\eta$  0,2%-ных растворов в 85%-ной НСООН при 25° приведены в таблице.  $\text{H}_2\text{TЦХМ}$  получали восстановлением ТЦХМ иодистоводородной кислотой согласно [5], перекристаллизовывали из метанола и сублимировали в вакууме. ТЦХМ и ДМАА очищали так же, как в работе [6].

Синтез полимерных ион-радикальных солей из ПБИ осуществляли в вакуумированных реакционных растворах с использованием цельнопаянной стеклянной системы, состоящей из трех ампул, припаянных к общей трубке, присоединенной к вакуумной установке. Эти ампулы содержали соответственно навески ПБИ, смеси  $\text{H}_2\text{TЦХМ}$  и ТЦХМ и растворитель — ДМАА. После дегазации растворителя систему отпаивали от установки и растворитель переливали в вакууме в ампулу с ПБИ, растворяли ПБИ при встрихивании и слабом нагревании, полученный раствор полимера переливали в ампулу со смесью  $\text{H}_2\text{TЦХМ}$  и ТЦХМ. Сразу появлялась интен-

<sup>1</sup> Синтез выполнен В. С. Шерешевским.

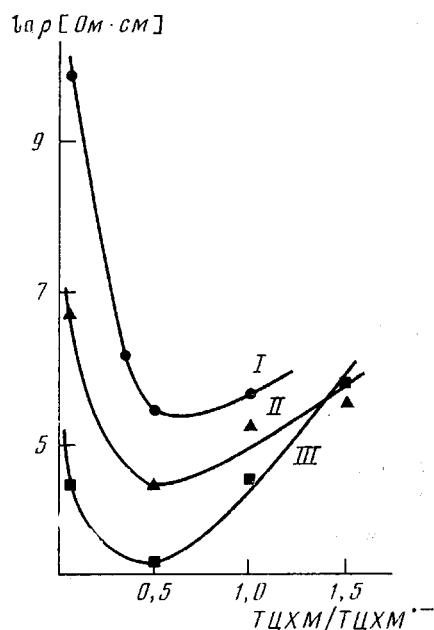
сивная темно-зеленая окраска; энергичное встряхивание с использованием всей отпаянной реакционной системы продолжали до полного растворения твердых реагентов, после чего систему вскрывали и после фильтрации растворитель удаляли на роторном испарителе, полученную полимерную ион-радикальную соль далее сушили на вакуумной установке при  $60-70^\circ$  до постоянного веса. Состав полученных продуктов определяли спектрофотометрическим методом, как указано в работе [6].

Описанным методом в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены как простые, так и сложные полимерные соли. Для изучения зависимости  $\rho$  от содержания нейтрального ТЦХМ образцы сложных ион-радикальных солей получали, удаляя ДМАА на роторном испарителе из смешанного раствора простой соли и необходимого количества ТЦХМ; далее полученные образцы растирали в агатовой ступке и сушили в вакууме при  $60-70^\circ$ . Таблетки для измерения  $\rho$  готовили на лабораторном прессе с последующим напылением серебряных контактов, измерения  $\rho$  проводили с помощью моста постоянного тока МО-62.

Синтез простых полимерных солей при использовании эквимолярных количеств  $\text{H}_2\text{TCXM}$  и ТЦХМ (в расчете на моль звеньев ПБИ) дал продукты со степенью замещения на анион-радикалы ТЦХМ<sup>-</sup> от 37 до 61 мол. % (таблица). Все простые полимерные соли содержали небольшое количество нейтрального ТЦХМ – от 6 до 15 мол. % от содержания ТЦХМ<sup>-</sup>, что учитывалось при последующем синтезе сложных солей. Низкие кажущиеся степени замещения связаны, как показывает контроль изменения веса при синтезе, с удержанием простыми солями значительных количеств растворителя ДМАА даже при тщательной сушке образцов в вакууме в указанных условиях. Известно [7], что ПБИ образуют весьма прочные сольваты, разрушающиеся при высоких температурах, при которых будет происходить разложение и самих ион-радикальных солей; поэтому при синтезе сложных солей учитывалось общее содержание ТЦХМ<sup>-</sup> в образце и соответственно этому использовали необходимое количество ТЦХМ.

Зависимости  $\rho$  от содержания нейтрального ТЦХМ для сложных солей из различных ПБИ представлены на рисунке. Они носят типичный для полимерных ион-радикальных солей экстремальный характер и имеют минимум при отношении ТЦХМ : ТЦХМ<sup>-</sup> = 0,5. Минимальные значения  $\rho$  приведены в таблице. Отчетливо прослеживается влияние строения поликатиона: сравнительно плохо проводящими являются соли ПБИ I и II; существенно лучшей проводимостью обладает соль на основе ПБИ IV ( $\rho_{\min} = 3,1 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), имеющего гибкую тетраметиленовую цепочку. Повышенную проводимость ( $\rho \sim 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) обнаруживает и соль на основе ПБИ III, имеющего наиболее жесткую полимерную цепь.

Строение поликатиона оказывает решающее влияние на формирование проводящих стопок из анион-радикалов и молекул ТЦХМ в полимерных ион-радикальных солях [1, 8]. В случае ПБИ I и II полимерные цепи довольно жесткие и изогнутые, что должно препятствовать образованию протяженных стопочных структур. Действительно, в спектре диффузного отражения плохо проводящей сложной соли из ПБИ I отсутствует интенсивная электронная полоса в ИК-области, характерная для сложных ион-радикальных солей со стопочной структурой. Наличие гибкого политетраметиленового мостика в звеньях ПБИ IV, по-видимому, благоприятствует формированию стопок и тем самым увеличению проводимости. Жесткая, но распряженная цепь со сравнительно небольшим расстоянием между



Зависимость логарифма удельного сопротивления от соотношения ТЦХМ : ТЦХМ<sup>-</sup> в сложных солях на основе протонированных ПБИ

катионными центрами в случае ПБИ III также, вероятно, способствует образованию проводящих стопок. Синтез полимерных сложных солей из ПБИ простым одностадийным методом, аналогичным использованному при синтезе модельной соли, приводит, как показано на примере соли из ПБИ IV (таблица), к образцам с более низкой проводимостью, чем при двустадийном синтезе при том же составе.

Полученные результаты показывают возможность синтеза электропроводящих полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе протонированных ароматических ПБИ простыми методами. Вместе с тем необходимо отметить значительную неоднородность синтезированных полимерных сложных солей. Спектры ЭПР микрообразцов одного и того же состава сильно отличаются и указывают на присутствие по крайней мере трех типов парамагнитных центров. Все образцы сложных солей содержат, по данным рентгенографического исследования, кристаллическую фазу ТЦХМ; таким образом, значительная часть введенного нейтрального ТЦХМ не входит в состав сложной соли. Возможной причиной неоднородности синтезированных сложных ион-радикальных солей является отмеченная выше склонность ПБИ к образованию прочных сольватов, а также к ассоциации, особенно в концентрированных растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 524.
2. Goodings E. P. Disc. Faraday Soc., 1971, № 51, p. 157.
3. Берендейев В. И., Котов Б. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 47.
4. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 511.
5. Acker D. S., Hertler W. R. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 47, p. 3370.
6. Мостовой Р. М., Глазкова И. В., Котов Б. В., Вашкевич В. А., Варакина Е. Н., Тверской В. А., Зубов Ю. А., Сафонов С. Н., Гасюк О. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1042.
7. Иовлева М. М., Бандураян С. И., Иванова Н. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 42.
8. Котов Б. В., Берендейев В. И., Мостовой Р. М., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 3, с. 657.

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

Поступила в редакцию  
23.X.1985

УДК 541.64.542.952

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА В ОКТАНЕ

Ржехина Е. К., Белогородская К. В., Николаев А. Ф.,  
Лопытко В. В.

Виниленкарбонат (ВК) обладает низкой активностью в реакциях сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами, в частности с винилацетатом (ВА) [1–4]. Вследствие существенного различия величин  $r_1$  и  $r_2$  возникает проблема получения сополимеров, обогащенных звеньями ВК.

Настоящее исследование посвящено изучению реакции сополимеризации ВК с ВА в среде октана. Различие в растворимости компонентов сополимеризующейся системы (ВК, ВА) в октане создавало возможность направленно регулировать соотношение мономеров в зоне роста полимеризационной цели [5].