

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
3. Коварский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 7, с. 1347.
4. Kozhukhar A. Ya., Lukin S. N., Tsinsadze G. A., Shapovalov V. A. Cryogenics, 1976, № 2, p. 441.
5. McKinney J., Goldstein M. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1974, v. 78, p. 331.
6. Parry E. J., Tabor D. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, p. 1510.
7. Коварский А. Л., Алиев И. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2293.
8. Коварский А. Л., Мансимов С. А. Докл. АН СССР, 1986, т. 291, № 6.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.II.1986

УДК 541.64:542.954

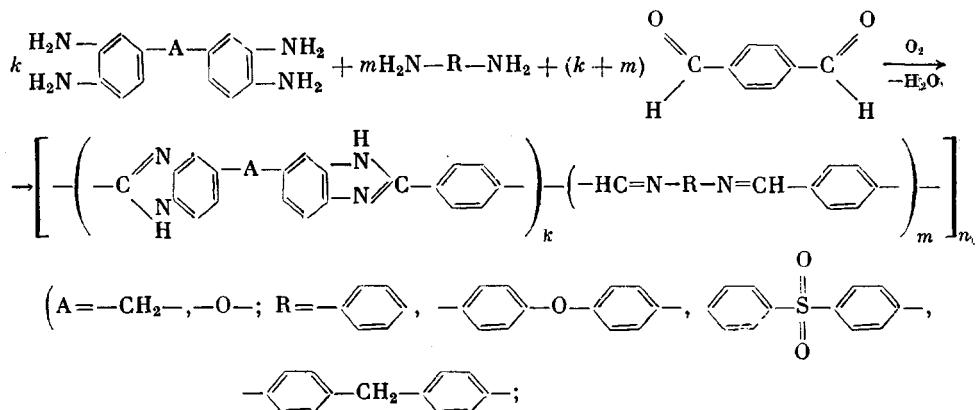
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛ-ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Мокаева К. З., Микитаев А. К., Мусаева Э. Б.

Известно, что полибензимидазолы представляют интерес как термостойкие полимеры, имеющие отличную гидролитическую устойчивость [1]. Полишиффовые основания привлекают внимание исследователей своими фото- и термопроводимостью, полупроводниковыми свойствами [2].

В настоящей работе была сделана попытка получить сополибензимидазол-шиффовые основания. Представляло интерес выяснить, как влияет соотношение звеньев бензимидазол: азометин на некоторые свойства сополимера.

Ранее сообщали о получении полибензимидазолов конденсацией тетрааминов с диальдегидами в среде аprotонного диполярного растворителя [3]. Нами изучена возможность замены некоторого количества тетрамина в этой реакции на диамин. В результате реакции образуются статистические сополибензимидазол-шиффовые основания



$k = 0,5 - 0,9$; $m = 0,5 - 0,1$; k и m — мольные доли, n — степень поликонденсации).

Синтез проводили при мольном соотношении тетрамин:диамин:альдегид = (0,9—0,5):(0,1—0,5):1 в течение 7 ч при 110° . Сополибензимидазол-шиффовые основания получены с высокими выходами (98—99%);

строение их доказано ИК-спектроскопией и элементным анализом. В ИК-спектрах сополимеров содержатся максимумы поглощения в области 1625 см^{-1} , характерные для связи $\text{C}=\text{N}$ полишиффовых оснований, 1250 – 1285 см^{-1} , свойственные бензимидазольному циклу, и отсутствуют полосы поглощения в области 1690 см^{-1} , соответствующие CO-группам исходных альдегидов.

Условия синтеза и некоторые свойства сополибензимидазол-шиффовых оснований приведены в таблице. Эти сополимеры растворимы в *m*-крезоле, смеси фенол : тетрахлорэтан (1 : 3), сильных кислотах (серной, муравьиной) и амидных апротонных растворителях.

Синтезированные сополимеры представляют собой порошки зеленовато-коричневого цвета. Хорошая растворимость в амидных растворителях и высокие вязкостные характеристики позволили получить из сополимеров с содержанием азометиновых связей до 50% прочные гибкие пленки. Цвет пленок изменялся от желтовато-коричневого (если в качестве диамина использовали 4,4'-диаминодифенилсульфон) до темно-коричневого (сополимер на основе 4,4'-диаминодифенилметана) и черного (сополимер на основе *n*-фенилендиамина). Увеличение интенсивности окраски, вероятно, связано с усилением сопряжения в ароматической системе.

При содержании в сополимере азометиновых фрагментов $\geq 50\%$ образуются хрупкие пленки.

По термостойкости (на основе данных динамического ТГА при нагревании на воздухе) полученные сополибензимидазол-шиффовые основания практически не уступают полибензимидазолам, а при содержании азометиновых фрагментов 10%, превосходят по термостойкости аналогичные полибензимидазолы на 40 – 45° . Так, термостойкость полибензимидазола на основе тетраминодифенилоксида (определенная по данным ТГА на воздухе) составляет 723 K , а сополимеров 1 и 2 (таблица) – 768 – 763 K .

Свойства сополибензимидазол-шиффовых оснований

Сополимер, №	A	R	Соотношение звеньев $n:m$	Элементный анализ *, %			$T_{\text{прив}} (298\text{ K H}_2\text{SO}_4)$, кг/м ²	Температура начала разложения на воздухе (по данным ТГА)	Разрывная прочность пленок, МПа
				C	H	N			
1	–O–		0,9 : 0,1	73,84 74,53	3,5 3,8	15,87 16,61	0,18	768	130
2	–O–		0,9 : 0,1	73,05 74,25	3,7 3,8	15,84 16,39	0,14	763	164
3	–CH ₂ –		0,7 : 0,3	74,87 75,48	3,4 3,9	16,1 16,5	0,11	718	122
4	–O–		0,5 : 0,5	78,11 79,23	3,3 3,2	12,01 13,58	0,035	693	Хрупкая пленка

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

По данным рентгеноструктурного анализа, введение азометиновых фрагментов в полимерную цепь полибензимидазола обуславливает появление кристаллической фазы. Так, полибензимидазол на основе тетраминодифенилоксида аморфен; степень кристалличности сополибензимидазоло-шиффовых оснований с содержанием азометиновых фрагментов 10–30% достигает 10%.

По данным термомеханического анализа сopolимеры не плавятся до начала разложения. Начало разложения сopolимеров в инертной среде (TGA, аргон) 773 K, при 1073 K они теряют только 15% веса.

3,3',4,4'-Тетраминодифенилоксид (ТАДФО) очищали двукратной перекристаллизацией из обескислороженной воды в присутствии следов гидросульфита натрия; т. пл. 424 K (по лит. данным [4] 423–424 K).

Терефталевый альдегид (ТДА) получали из *n*-ксилола по известной методике [5]; т. пл. 389 K (по лит. данным [5] 388–329 K). *n*-Фенилендиамин очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 420 K.

Синтез сopolимера. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, холодильником и вводом для газа, помещали 0,0126 моля ТАДФО и 0,0014 моля диаминодифенилоксида в 90 мл диметилацетамида. Раствор нагревали до 383 K, пропускали через капилляр быстрый ток воздуха, одновременно прикалывали 0,014 моля ТДА в 10 мл диметилацетамида. 90% диальдегида прибавляли в течение 30 мин, остаток — в течение 40 мин. Реакционную смесь выдерживали при 383 K 6 ч. Продукт высаждали в изопропанол, отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в вакууме. Выход полимеров — количественный. Вязкостные характеристики их определяли при 298 K для растворов 0,05 г полимера в 10 мл ДМФА.

TGA проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 0,083 град/мин. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Perkin-Elmer» в таблетках с KBr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 250.
2. Василенко Н. А., Праведников А. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1741.
3. Д'Аллелио Дж. Ф. Пат. 3663107 (США).—Опубл. в РЖХим, 1974, № 16, с. 16C360.
4. Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976, с. 554.
5. Синтез органических препаратов. Сб. З. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 397.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
5.II.1986

УДК 541(64+127):542.952

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАЛЕИМИДА В РАСТВОРЕ

Курманалиев О. Ш., Омашева А. В., Шайхутдинов Е. М.,
Сургалин М. А.

Как известно, радикальная полимеризация 1,2-дизамещенных этилена, классическим примером которых является малеиновый ангидрид [1, 2], протекает с большим трудом. Низкая способность их к полимеризации обусловлена стерическими затруднениями, создаваемыми объемистыми заместителями при двойной связи и большой полярностью последних. В то же время N-замещенные производные малеимидов обладают значительной склонностью к свободнорадикальной гомо- и сополимеризации и достаточно хорошо изучены [3, 4].

В литературе отсутствуют систематические исследования закономерностей полимеризации малеимида в присутствии радикальных инициаторов. Есть сведения, что малеимид под действием радикальных инициаторов образует полимеры, окрашающиеся в присутствии оснований [5, 6].