

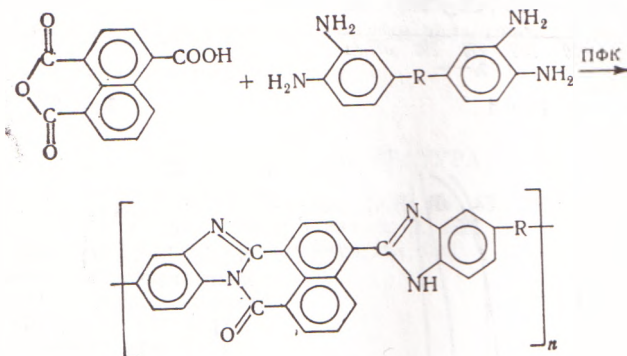
УДК 541.64

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. А. ПЕТРОВА,
Ю. Е. ДОРОШЕНКО, А. А. ИЗЫНЧЕВ, П. А. НАЗАРОВ

НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ В ЦЕПЯХ

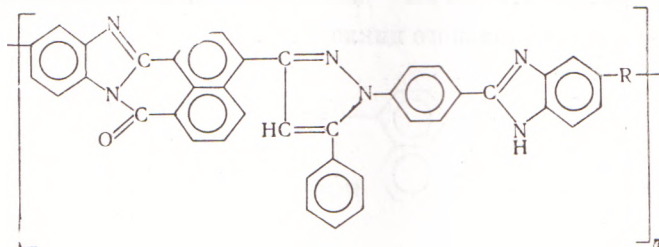
Ранее были описаны термостойкие полимеры — полибензимидазолона-фтоиленбензимидазолы, получаемые поликонденсацией ароматических тетрааминов с ангидридом 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты в полифосфорной кислоте, согласно следующей схеме (^{1, 2}):



где $R = -O-, -SO_2-, -CH_2-, -$.

Эти полимеры растворимы в концентрированной серной кислоте, однако нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их практическое использование.

В связи с этим мы предприняли попытку повысить растворимость подобных полимеров путем введения в их макромолекулы, наряду с бензимидазольными и нафтоиленбензимидазольными, также 5-фенилпиразольных циклов.



где $R = -O-, -SO_2-, -CH_2-, -$.

Основные характеристики полимеров приведены в табл. 1. Полученные полимеры растворимы на холоду в серной кислоте, трикрезоле, жидком феноле, смеси фенола с тетрачлорэтаном (например, 1:1, 2:1 по весу), а полимеры с $R = -O-, -SO_2-$ также растворимы на холоду в диметилацетамиде, содержащем 5% хлористого лития.

Растворы полимеров в диметилацетамиде обнаруживают интенсивную желто-зеленую люминесценцию. Из растворов полимеров в трикрезоле получены прочные прозрачные пленки. В и.-к. спектрах полимеров и модельного соединения присутствует поглощение в области 1690 см^{-1} , характерное для $\text{C}=\text{O}$ шестичленного лактамного цикла (³), 1550 см^{-1} для

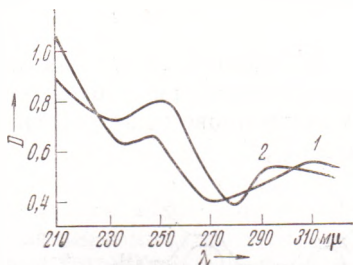


Рис. 1

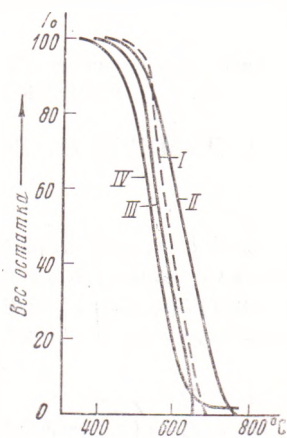


Рис. 2

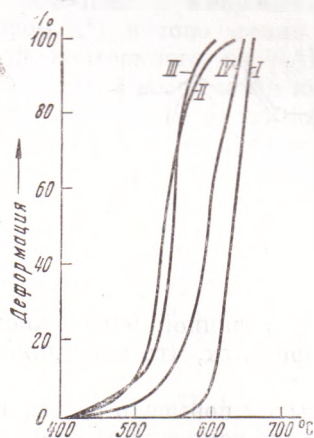


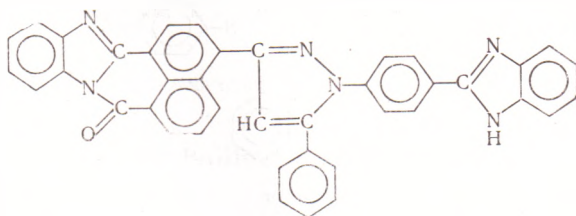
Рис. 3

Рис. 1. У.-Ф. спектры модельного соединения (I) и полимера II (2)

Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ полимеров (скорость нагревания $4,5\text{ град/мин}$ в атмосфере воздуха. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров (сняты на приборе Цетлина при нагрузке $1,6\text{ кг/см}^2$ и скорости нагревания 3 град/мин). Обозначения такие же, как на рис. 2

>C=N- в цикле (³), 1360 см^{-1} для $=\text{N-}$ (³), а также $1608, 1597\text{ см}^{-1}$, характерное для пиразольного цикла (^{3, 4}).



В у.-ф. области спектра (рис. 1) модельное соединение имеет λ_{max} 249 мк , а полимеры λ_{max} 252 мк . На рис. 2 приведены результаты термогравиметрического анализа полимеров на воздухе; наиболее устойчив в условиях термогравиметрического анализа полимер на основе 3,3'-диаминобензидина, не содержащий мостиковых групп между гетероциклически-

Характеристики полимеров

Полимер	Б	Найдено, %				Вычислено, %				[η] ^{**} _{дл/г}	Цвет
		C	H	N	S	C	H	N	S		
I	—	77,68*	3,83	13,63	—	79,71	3,68	13,95	—	0,43	Кирпично-красный
II	—SO ₂ —	72,18	3,54	12,83	4,19	72,06	3,33	12,61	4,81	1,76	Желтый
III	—O—	75,85*	4,01	13,72	—	77,61	3,58	13,51	—	1,84	Желто-зеленый
IV	—CH ₂ —	77,25*	4,11	13,59	—	79,85	3,92	13,63	—	1,37	Желтый

* Зафиксированное содержание углерода объясняется трудной сжигаемостью полимеров, что типично для термостойких полимеров ароматического типа.

** В концентрированной серной кислоте при 20°.

на участках, и наименее термостоек полимер с метиленовыми группами. По данным термомеханических испытаний (рис. 3), все полимеры характеризуются довольно высокими температурами размягчения.

Химико-технологический институт
И. И. Менделеева

Поступило
22 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Коршак, А. А. Изынеев и др., ДАН, 198, 841 (1971). ² В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко и др., Высокомолек. соед., A12, 2647 (1972). ³ Л. Бел-зана, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963. ⁴ C. S. Rondestvedt, P. K. Chang, J. Am. Chem. Soc., 77, 6532 (1955).