

Таким образом, в результате омыления атома хлора у C<sub>5</sub> образуется смешанный полисахарид, содержащий в отдельных элементарных звеньях три вторичные гидроксильные группы (у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>). В настоящее время проводится исследование свойств этого смешанного полисахарида.

## Выводы

1. Исследована возможность синтеза 5-хлор-6-C-трихлорметилцеллюлозы (I) и 5-хлор-6-C-дезокси-6-дихлорангидрида целлюлозофосфинистой кислоты (II) взаимодействием 5,6-целлюлозеена с CCl<sub>4</sub> и PCl<sub>3</sub>, протекающим по радикальному механизму.

2. Установлены условия проведения реакции радикального присоединения CCl<sub>4</sub> и PCl<sub>3</sub> к целлюлозеену.

3. Показано, что при действии воды на I происходит частичное, а при действии на II — полное омыление атомов хлора, что указывает на низкую гидролитическую устойчивость связи C<sub>5</sub>—Cl.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
22 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1626, 1945; **68**, 154, 1946; **69**, 1100, 1947.
2. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1864, 1945.
3. W. Barry, O. O. DePree, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2916, 1947.
4. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, Science, **102**, 128, 1945.
5. Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **7**, 2174, 1965.
6. R. M. Jouse, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2529, 1948.
7. Е. С. Коушан, Е. Фарнхорст, Rec. trav. chim., **70**, 267, 1951.
8. Е. Д. Каверзина, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.
9. А. А. Лопатенок, Диссертация, 1957.

УДК 678.62:678.01:53

## О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ СПИТЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*B. A. Сергеев, Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак*

Ранее нами [1] были рассмотрены фенолформальдегидные полимеры, содержащие между оксифенильными ядрами парафиновые участки различной длины, и было показано, что при увеличении числа метиленовых групп в парафиновом участке прочность полимеров к динамическим нагрузкам возрастает.

В этой работе изучены полимеры, полученные путем конденсации 4,4'-диоксидифенилметана, 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (диана), *n*-крезола и формальдегида. В некоторых опытах для получения полимеров также был использован 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезол. Получение спицых полимеров на основе 4,4'-диоксидифенилметана и диана описано в [2, 3], но сведений о зависимости физико-механических свойств и термостойкости таких полимеров от строения в литературе нет.

Синтез резолов осуществляли в растворе в *n*-пропиоловом спирте с использованием в качестве катализатора ацетата цинка. После удаления растворителя резолы нагревали в вакууме при 120—140° до каучукоподобного состояния и затем окончательно отверждали в прессформе при 180°. Образцы размером 10×15×4 мм испытывали на прочность к ударным и изгибающим нагрузкам. Результаты испытаний (таблица) в сравнении с физико-механическими свойствами обычного фенолформальдегидного резита, полученного аналогично, показывают, что все синтезированные полимеры имеют более высокую механическую прочность, чем обычный фенол-

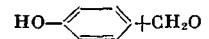
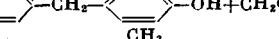
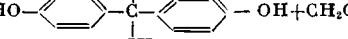
формальдегидный резит. Кроме того, физико-механические свойства полимеров также зависят и от способа проведения поликонденсации.

По-видимому, полученные результаты можно объяснить, исходя из особенностей трехмерной поликонденсации и строения образующихся полимеров.

Согласно теории Флори [4], процесс трехмерной поликонденсации сопровождается сильным разветвлением и быстрым возрастанием функциональности образующихся полимерных молекул, которые имеют хаотическое строение. В последние годы Андрианов [5] разработал общие принципы синтеза регулярных элементоорганических полимеров циклосетчатого строения и получил такие полимеры, исходя из полифункциональных олигомеров, содержащих монофункциональные группы на концах длинных ответвлений от центрального атома.

При поликонденсации фенола с формальдегидом, как известно, образуются олигомеры самого разнообразного строения. Это связано с наличием в молекулах исходного фенола трех реакционноспособных положений. Естественно, уже на ранних стадиях очень сложного поликонденсацион-

Физико-механические свойства полимеров

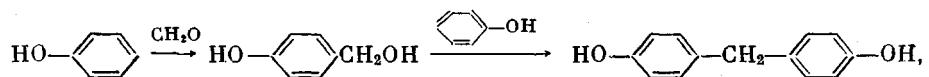
№ п/п	Полимеры на основе	Содержание растворимых, % *	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см <sup>2</sup>	Прочность при изгибе, кГ/см <sup>2</sup>
1		0	2,5	400
2		1,5	7,4	1460
3		0,8	4,5	1080
4		1,4	9,1	1430
5		0	7,8	1500
6		1,7	4,2	1080

\* Содержание растворимых продуктов у отверженного полимера определяли экстракцией измельченного образца кипящим ацетоном в течение 3 час.

ного процесса, приводящего к неплавкому и нерастворимому продукту, возникает смесь различных промежуточных соединений. Этоmono-, ди- и триметилольные производные фенола, *o,o'*-, *o,n'*- и *n,n'*-диоксидифенилметаны, а также продукты с большим количеством фенольных ядер и их метилольные производные. Совершенно ясно, что такая смесь продуктов не может привести к образованию сплошного полимера с регулярным строением макромолекул. Это, по-видимому, является главной причиной, наряду с высокой степенью сшивости, обуславливающей весьма низкую прочность фенольных резитов к ударным и изгибающим нагрузкам.

Применение для поликонденсации с формальдегидом 4,4'-диоксидифенилметана имеет ряд преимуществ. Во-первых, использование этого соеди-

нения в качестве исходного вместо фенола равносильно направленному проведению первичных реакций фенола с формальдегидом



в результате чего образуется единственный промежуточный продукт. Во-вторых, в молекулах 4,4'-диоксидифенилметана в дальнейших реакциях с формальдегидом принимают участие только о-водородные атомы, так как *пара*-положения строго фиксированы.

Таким образом, применение для поликонденсации с формальдегидом 4,4'-диоксидифенилметана ограничивает возможность образования беспорядочной структуры у сшитого полимера и как следствие приводит к получению материала с лучшими механическими свойствами.

Как видно из таблицы, полимер, полученный поликонденсацией диана с 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезолом, имеет более высокую прочность, чем диан-формальдегидный полимер. Интересно отметить, что смешанный полимер, полученный поликонденсацией диана и *n*-крезола с формальдегидом, имеет такую же прочность, как у диан-формальдегидных образцов, хотя последние, очевидно, имеют более высокую степень сшивости. Это можно объяснить весьма неупорядоченным строением макромолекул смешанного полимера, так как ароматические ядра диана и *n*-крезола могут соединяться друг с другом через метиленовые звенья самыми разнообразными путями.

При использовании для поликонденсации с дианом 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезола метиольные группы последнего, очевидно, при повышенных температурах реагируют в основном с о-водородными атомами диана, а не друг с другом. Это обеспечивает правильное чередование ароматических ядер диана и *n*-крезола в продуктах поликонденсации, что вряд ли возможно при непосредственной реакции диана, *n*-крезола и формальдегида.

Некоторое увеличение прочности (таблица) наблюдается также у смешанного полимера на основе 4,4'-диоксидифенилметана и 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезола по сравнению с полимером, полученным из 4,4'-диоксидифенилметана и формальдегида.

Определенный интерес представляло исследовать термостойкость полученных полимеров. Термостойкость оценивали по результатам термогравиметрических испытаний (рисунок), проводившихся в атмосфере аргона при нагревании образцов до 900° в течение 60 ± 1 мин.

При рассмотрении рисунка легко заметить, что у полимера на основе 4,4'-диоксидифенилметана и формальдегида количество твердого остатка, образующегося при 900°, оказывается наибольшим.

Полимер, полученный путем поликонденсации 4,4'-диоксидифенилметана с 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезолом, интенсивно разлагается в области 470—550° и, в отличие от полимера на основе 4,4'-диоксидифенилметана и формальдегида, имеет меньший остаток при 900°.

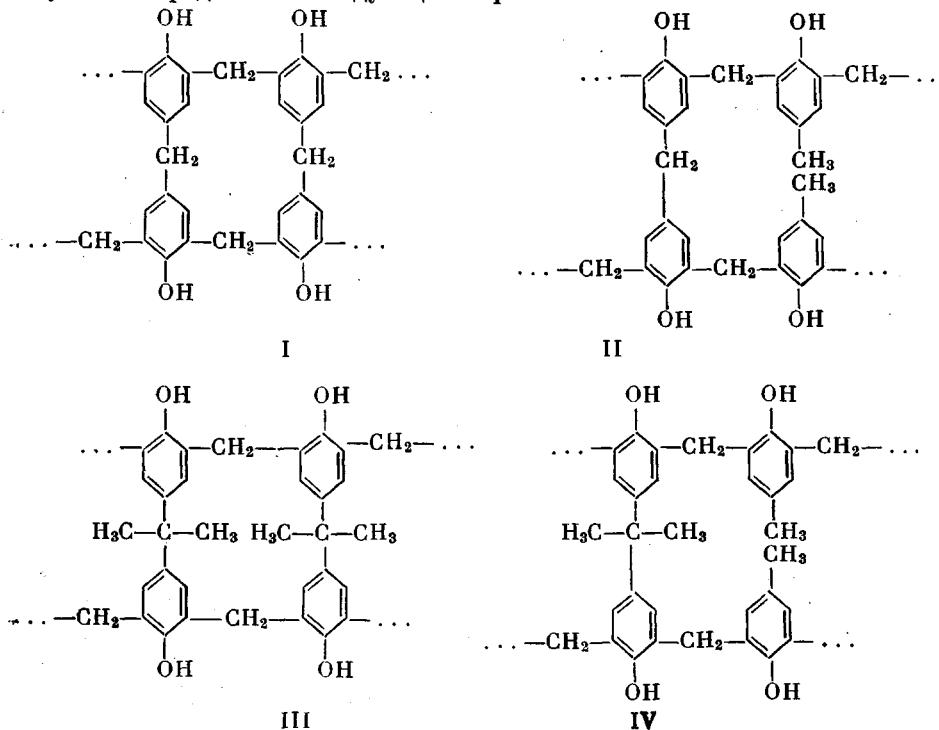
Полимеры получены из: 1 — 4,4'-диоксидифенилметана и формальдегида; 2 — 4,4'-диоксидифенилметана и 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезола; 3 — диана и формальдегида; 4 — диана и 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезола.

A — Вес оставшегося полимера

Полимер на основе 4,4'-диоксидифенилметана и формальдегида, имеющий меньший остаток при 900°.

Остальные два полимера (диан-формальдегидный и на основе диана и 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезола) весьма сходны по своему поведению при нагревании до 900°, и практические потери веса у них одинаковы во всем диапазоне температур, несмотря на неодинаковую степень их сшивки.

На основании полученных данных можно прийти к выводу, что термостойкость рассмотренных выше полимеров зависит не только от степени спирности, но и от природы самих сшивок. Строение полимеров можно условно представить следующим образом:



Легко заметить, что у полимеров I и II поперечные сшивки представляют собой метиленовые звенья, а у полимеров III и IV — изопропилиденовые группы. При этом общее количество метиленовых групп в структурном звене полимеров уменьшается от I к III, а содержание метиленовых групп в структурном звене полимера IV такое же, как у III.

Из приведенных формул нетрудно рассчитать весовые доли метиленовых групп. Эти величины будут соответственно для полимеров I—III 18,75, 15,10 и 12,10%, а их соотношение I : II : III = 1,55 : 1,25 : 1. Определенные опытным путем количества твердых остатков соответствуют 63,2; 52,8 и 41,2 (рисунок), а их соотношение I : II : III = 1,54 : 1,28 : 1. Как видно, расчетные и экспериментальные соотношения весьма близки.

Таким образом, метиленовые группы, связывающие ароматические ядра, оказывают существенное влияние на выход вторичного полимера (кокса).

Замена метиленовых групп изопропилиденовыми при сохранении одинаковой степени спирности полимера приводит к уменьшению выхода кокса при термообработке полимеров до 900°.

### Выводы

- Фенолформальдегидные полимеры на основе бисфенолов с более упорядоченными сшивками имеют лучшие механические свойства по сравнению с обычным резином.
- Фенолформальдегидные полимеры, содержащие изопропилиденовые связи, при высоких температурах склонны к карбонизации в меньшей степени, чем аналогичные полимеры с метиленовыми связями.

Институт элементоорганических соединений АН СССР Поступила в редакцию  
 Московский химико-технологический  
 институт им. Д. И. Менделеева

26 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Пласт. массы, 1965, № 8, 9.
2. И. П. Лосев, К. А. Андрианов, О. Я. Федотова, Ж. общей химии, 7, 1828, 1937.
3. E. Leibnitz, W. Hager, Chem. Technik, 5, 343, 1953.
4. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.

УДК 678.744:678.01:53

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

**Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман**

О совместимости полимеров обычно судят по изучению их поведения в растворах. Например, наблюдая за расслоением системы, полученной при слиянии растворов двух полимеров в общем растворителе, судят о совместимости этих полимеров [1]. Однако этот метод несовершенен, поскольку эффект расслоения будет существенно зависеть от концентрации смешиваемых растворов. Широкое распространение получил способ оценки совместимости по величине отклонения кривых свойство — состав смеси от аддитивности. В частности может изучаться вязкость раствора двух полимеров в общем растворителе [2]. Высказывалось, однако, мнение [3], что оценка совместимости по зависимости удельной вязкости от состава не может дать правильного представления о действительной совместимости системы.

Характеристика теломеров акрилового ряда

Исходный мономер	Агент переноса цепи	Мол. вес теломера	Вязкость при 20°, пазы
Метилметакрилат (ММА)	Изопропиловый спирт	616	—
Этилакрилат (ЭА)	То же	950	—
	»	1400	914
	»	2450	6700
Этилакрилат (ЭА)	Изопропилбензол	1600	970
		2150	—
Бутилакрилат (БА)	Изопропиловый спирт	2400	615
Этилгексилакрилат (ЭГА)	То же	2200	—

Полученные теломеры в дальнейшем обозначают прибавлением буквы т к сокращенному названию мономера (например т. ММА и т. д.)

В данной работе предпринята попытка проверить это положение для аморфных полимеров на примере систем полиметилметакрилат (ПММА) — теломеры акрилового ряда. Данные системы позволяют довольно тонко изменять характер межмолекулярного взаимодействия за счет варьирования молекулярного веса, характера концевых групп и величины алкильных радикалов. При этом совместимость систем изучалась несколькими независимыми методами.

Объектами исследования были выбраны суспензионный ПММА с молекулярным весом  $1,65 \cdot 10^5$  (молекулярный вес определяли вискозиметрически при 25° в хлорформе,  $[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} M^{0,8}$ ) и теломеры акрилового ряда, полученные свободнорадикальной полимеризацией\*. Характеристики теломеров приведены в таблице.

При изучении 10%-ных растворов тройных систем ПММА — теломер — хлороформ всех приведенных в таблице теломеров было обнаружено разделение фаз только в трех системах: ПММА — т. БА; ПММА — т. ЭГА; ПММА — т. ЭА с молекулярным весом 2150, полученным в среде изопропилбензола. Остальные системы не дали заметного расслоения после двух

\* Изучаемые теломеры были получены Лихтеровой и др.