

## Выводы

1. Изучена поликонденсация *n*-дибромдифенила, симметричных три- и тетрабромбензолов, а также дихлорметилпроизводных *n*- и *m*-ксилолов, дифенилоксида и дифенила с солями резорцина и гидрохинона.

2. Показано, что в результате взаимодействия этих соединений в жестких условиях образуются неплавкие и нерастворимые продукты.

3. Исследована термостойкость полученных продуктов поликонденсации методом термогравиметрического анализа. Показано, что наибольшей устойчивостью к термодеструкции обладают полимеры, полученные из *n*-дибромдифенила и хлорметилированных дифенилоксида и дифенила.

Сухумский физико-технический  
институт

Поступила в редакцию  
21 IX 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Engng News, 37, 64, 1959; Chem. Engng, 1960, N 9, 77. Франц. пат. 1 238 643, 1959; Пат. США 3 081 355, 1960; Англ. пат. 847 979, 1958.
2. Англ. пат. 999 134, 1961.
3. Синтезы органических препаратов, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1949. стр. 467.
4. A. Schenfelen, F. Ullmann, P. Sponalge, Liebig's Ann. Chem., 231, 187, 1885.
5. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, Ж. прикл. химии, 33, 2151, 1960.
6. J. Graup, G. Irmisch, J. Nelles, Ber., 66, 1471, 1933.
7. J. D. Doedens, E. H. Rosenbrock, Chem. Zbl., 134, 10277, 1963.

УДК 678.01:53:678.762

## ВЛИЯНИЕ *цис*-*транс*-ИЗОМЕРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТАДИЕНОВ

*В. Г. Куличихин, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин,  
Л. И. Редькина, И. А. Копъева*

В связи с освоением новых методов стереоспецифической полимеризации возникла проблема установления связи между микротактичностью полимера и его физическими свойствами. В настоящее время только еще началось накопление экспериментального материала в этом направлении, причем известные результаты (обзор которых интересующиеся могут найти в сборнике под редакцией Б. Ки [1]) во многих отношениях противоречивы и не позволяют указать те физико-химические параметры, на которые наиболее резко влияет изменение микротактичности. К числу наименее исследованных в этом отношении полимеров относится полибутадиен. Хотя ему посвящено немалое число исследований, однозначного ответа на вопрос, с чем связаны наблюдающиеся изменения физико-химических свойств — микротактичностью, молекулярным весом, молекулярновесовым распределением или разветвленностью цепи — получено не было (см. [2]).

Целью настоящей работы было изучение влияния микротактичности (*цис*-*транс*-изомерии) полибутадиена при строго неизменных других характеристиках полимера — молекулярном весе, молекулярновесовом распределении, степени разветвленности, содержания 1,2 звеньев на его физические свойства.

Экспериментальным основанием, обусловившим возможность постановки такой работы, явилось создание метода *цис*-*транс*-изомеризации полибутадиена под влиянием свободных радикалов с реакционным центром на атоме серы [3]. Оказалось полезным, воспользовавшись этой методикой, изучить влияние микротактичности полибутадиена на такие параметры, как вязкость, энергия активации вязкого течения и температура стеклования.

В качестве исходного полимера был выбран образец полибутадиена, полученный на комплексной катализитической системе, содержащей соли титана. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  полимера в бензole при 25° составляет 0,892, что соответствует молекулярному весу порядка 60 000; содержание *цис*-1,4 звеньев, определенное методом ИК-спектроскопии, 92%.

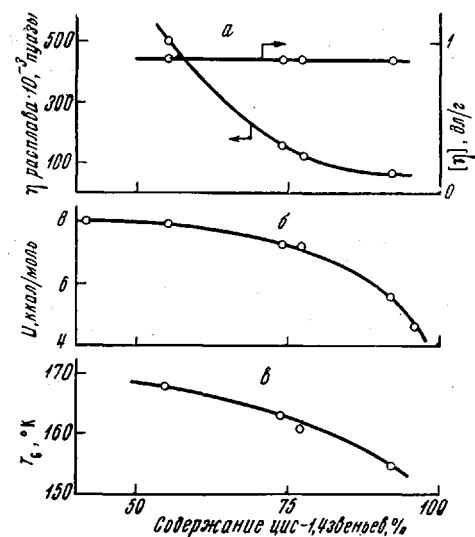
Изомеризацию проводили на системе, состоящей из тиофенола и динитрила азоизомасляной кислоты, при соотношении компонентов (в молях) 2:1.

Степень изомеризации регулировали содержанием изомеризующего агента, так как во всех случаях длительность процесса (3 часа) и температура (100°) поддерживались неизменными.

В результате изомеризации были получены пять образцов, характеристики которых приведены в таблице.

Из приведенных в таблице данных видно, что характеристические вязкости практически не изменяются с нарушением регулярности структуры полибутадиенов. Это говорит, во-первых, о том, что молекулярные веса полимеров в процессе изомеризации практически не изменились и, во-вторых, это может служить косвенным доказательством того факта, что *цис*-*транс*-изомерия в полибутадиенах практически не влияет на константы в уравнении Марка — Хаувинка.

Вискозиметрические измерения проводили на ротационном вискозиметре «Ротовиско» на установившихся режимах течения при температурах от 20 до 100° и скоростях сдвига от  $10^{-3}$



Зависимость вязкости расплава и характеристической вязкости (a), энергии активации течения (б) и температуры стеклования (в) от содержания *цис*-1,4 звеньев в полибутадиенах

до  $10^2 \text{ сек}^{-1}$ . Наибольший интерес представляли значения наибольших ньютоновских вязостей, которые при 50° достигались для всех исследованных образцов. Температурную зависимость вязкости описывали с помощью обычного уравнения Аррениуса, по которому рассчитывали энергию активации вязкого течения.

Данные указанных измерений наибольшей ньютоновской вязкости при 50° приведены на рисунке, a, из которого видна весьма резкая зависимость вязкости расплава полибутадиена от содержания звеньев в положении *цис*-1,4, контрастирующая с практически постоянной величиной характеристической вязкости. Следует отметить, что если исследование влияния микротактичности на характеристическую вязкость было предметом работ [1, 4], то нам неизвестны работы, в которых изучалось бы влияние микротактичности на вязкость блочного полимера. Между тем, как видно из данных рисунка a, это влияние может оказаться значительным, поэтому измерение вязкости расплава может использоваться

#### Характеристики исследованных образцов

Образец	Тио-фенол, мол. %	Микроструктура, %			$[\eta]$ , $\text{dl/g}$	Образец	Тио-фенол, мол. %	Микроструктура, %			$[\eta]$ , $\text{dl/g}$
		<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2-				<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	1,2-	
Исходный	—	92	4	4	0,892	IV	0,50	74	22	4	0,896
	0,05	91	5	4	0,894		1,00	55	40	5	0,898
	0,40	77	19	4	0,897		1,00	55,5	39,5	5	0,899
V											

как чувствительный метод оценки микроструктуры полибутидиенов. Представляло бы интерес установить, является ли влияние микротактичности на вязкость специфичным для полибутидиенов или это общая закономерность для всех регулярно построенных полимеров.

Как видно из рисунка, б, изомеризация влияет также на величину энергии активации течения, хотя эффект здесь не столь велик, как в случае вязкости. Тем не менее, с увеличением содержания *транс*-1,4 звеньев энергия активации систематически повышается в исследованном диапазоне изменения структуры от 5,6 до 8,0 ккал/моль. На этом же рисунке, кроме оригинальных экспериментальных данных, приведены значения энергии активации для полибутидиенов с 96% [5] и 41% [6] звеньев в положении *цис*-1,4. Литературные данные дополняют полученные нами результаты, хорошо с ними согласуясь.

Температуры стеклования исследованных полимеров были определены диэлектрическим методом по температурной зависимости диэлектрических потерь, которая в области перехода дает отчетливо выраженный максимум. Воспроизводимость максимума на температурной шкале не хуже  $\pm 1,5^\circ$ , что превышает точность механических методов определения температур переходов. Опыты показали, что по мере понижения содержания *цис*-1,4 звеньев наблюдается систематическое, хотя и небольшое повышение температуры стеклования для исследуемой серии образцов примерно на  $12^\circ$  (рисунок, в). Обнаруженная зависимость температуры стеклования изомеризованных образцов от относительного содержания *цис*-1,4 и *транс*-1,4 звеньев позволяет уточнить обычно встречающееся в литературе утверждение о том, что температура стеклования полибутидиенов зависит только от общего содержания звеньев в положении 1,4, вне зависимости от относительного содержания *цис*-, *транс*-структур [7—9]. Однако в работе [10] для двух образцов каучука СКД с различным содержанием *цис*-1,4 звеньев и одним и тем же содержанием 1,2-звеньев приводятся различные значения температур стеклования (определенные методом дифференциально-термического анализа), которые очень близки к найденным в настоящей работе.

Полученные экспериментальные данные говорят о сильном влиянии микротактичности на физико-химические и, прежде всего, на вязкостные свойства полибутидиенов. Очевидно, что определяющим фактором является изменение характера пространственной упорядоченности, связанной с геометрической регулярностью построения цепи. Вместе с тем, необходимо учитывать и изменение среднеквадратичной длины молекулярных цепей полибутидиена при изомеризации [11]. Так как длина звена в *транс*-положении больше, чем в *цис*-, то при изомеризации удлиняется молекулярная цепь в целом. Этим, вероятно, можно объяснить систематическое повышение вязкости расплава при увеличении содержания звеньев в *транс*-1,4 положении, так как вязкость полимера очень чувствительна к изменению длины цепи. Кроме того, определенную роль может играть и различие в гибкости полибутидиеновых цепей, являющееся следствием стерических затруднений свободного вращения, которое зависит от микротактичности полимера [4, 11].

Авторы выражают искреннюю благодарность Е. И. Тиняковой за интерес к работе и ее обсуждение, а также Э. Чеперитину за помощь в проведении диэлектрических измерений.

### Выводы

Частичная *цис*-*транс*-изомеризация в полибутидиенах без изменения характеристической вязкости их растворов приводит к резкому возрастанию вязкости, а также отражается на других физико-химических свойствах неспищих полимеров.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IX 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кригбахум, Сб. «Новейшие методы исследования полимеров под ред. Б. Ки, гл. I, изд-во «Мир», 1966.
2. В. М. Hoff, J. F. Henderson, R. M. Small, Rubber and Plast, Age., 46, 7, 1965.
3. И. А. Копытова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., A9, 645, 1967.
4. W. Cooper, G. Vaughan, D. Eaves, R. W. Maddem, J. Polymer Sci., 50, 159, 1961.
5. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., 15, 365, 1966.
6. J. T. Gruver, G. Kraus, J. Polymer Sci., A2, 797, 1964.
7. А. И. Марей, И. В. Рокитянский, В. В. Самолетова, Каучук и резина, 1959, № 2, 9.
8. А. И. Марей, Каучук и резина, 1960, № 2, 1.
9. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Химич. пром-сть, 1961, № 10, 55.
10. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 1188, 1965.
11. H. Markowitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.

УДК 678.675:678.01:54

### ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,4,3'4'- ТРИФЕНИЛДИОКСИДТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-ДИАМИНОФЕНИЛОКСИДА

*Г. С. Колесников, О. Я. Федотова,  
Хусейн Хамид Мохаммед Али аль-Суди*

Интерес, проявленный к полиимидам, вполне понятен, если принять во внимание их высокую термостойкость в сочетании с хорошими физико-химическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале температур.

Нам представлялось интересным получение и изучение свойств полииамидокислот и полиимидов, содержащих простые эфирные связи между ароматическими радикалами. Известно, что наличие в макромолекуле простой эфирной связи приводит к увеличению эластичности без существенного понижения термостойкости. В настоящей работе мы синтезировали полииамидокислоты и полиимиды из диангидрида 3,4,3',4'-трифенилдикисидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (т. пл. 188—189°) по следующей схеме:

