

## Экспериментальная часть

Метиловый эфир этилпентадиеновой кислоты получали по методике, описанной нами в [2]. Для полимеризации применяли свежеперегнанный эфир с  $T_{\text{кип}} 34-34,5^{\circ}/2 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4860$ .

Изопропилпентадиеновая кислота. К 79 г сухого пиридиния прибавляли 58 г малоновой кислоты, 4 г пищеридина и 0,1 г гидрохинона. К полученному раствору на холода при перемешивании по каплям прибавляли 46 г изопропилакролена. Реакционную массу нагревали 10-12 час. при  $70^{\circ}$ . Охлажденную смесь нейтрализовали соляной кислотой и экстрагировали эфиром.

После отгонки эфира выпадали белые кристаллы, очистку которых производили перекристаллизацией из петролейного эфира. Выход 17 г (25%);  $T_{\text{пл}} 68-68,5^{\circ}$ .

Найдено, %: С 68,61; Н 8,84.  $C_8H_{12}O_2$ . Вычислено, %: С 68,58; Н 8,57.

Метиловый эфир изопропилпентадиеновой кислоты. К 9 г ИзПК прибавляли 20 г безводного метанола, 0,55 г соляной кислоты. Смесь нагревали при  $67^{\circ}$  в течение 11 час. в присутствии N,N-бис-(1,4-нафтихинон-2-ил)-n-фенилендиамина в качестве ингибитора. Выход эфира 4,6 г (46,0%).  $T_{\text{кип}} 34-34,5^{\circ}/1 \text{ мм}$ ,  $d_4^{20} 0,9392$ ,  $n_D^{20} 1,4810$ .

Найдено, %: С 70,73; Н 9,34;  $OCH_3$  20,27,  $C_8H_{14}O_2$ . Вычислено, %: С 70,07; Н 9,15;  $OCH_3$  20,13.

Авторы выражают благодарность Н. В. Михайловой за изучение ИК-спектров.

## Выводы

- Синтезированы новые мономеры ряда эфиров диенкарбоновых кислот общей формулы  $CH_2=CR-CH=CH-COO R_1$ , где  $R = C_2H_5$ ,  $CH(CH_3)_2$ ,  $R_1 = CH_3$ .
- Установлено, что метиловые эфиры 4-этил- и 4-изопропил-2,4-пентадиеновых кислот полимеризуются по анионному и радикальному механизмам.
- Данные ИК-спектров полученных полимеров указывают на преимущественное прохождение полимеризации в положение 1,4.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Арбузов, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитич, А. В. Сидорович, Н. А. Клушкин, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А12, 697, 1970.
- И. А. Арбузов, В. М. Николайн, Ж. органич. химии, 5, 2125, 1969.

УДК 541.64:678.746

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

*И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова*

Полиариленалкильные полимеры являются продуктами поликонденсации ароматических соединений и дигалоидных производных алифатических углеводородов. Практическое значение этих соединений в первую очередь определяется стойкостью к термическому и радиационному воздействию.

В зависимости от условий проведения реакции могут быть получены полимеры с различным молекулярным весом, линейной или трехмерной структуры. С целью дальнейшего отверждения полученных полимеров необходимо останавливать реакцию на промежуточной стадии или уметь-

отверждать термопластичный продукт на последних стадиях формования изделия. Поэтому исследование процессов отверждения и трехмерной поликонденсации при синтезе полиариленалкилов представляет определенный интерес.

Для получения высокомолекулярных и спицовых полимеров необходимо было вести синтез при избытке дигалоидпроизводных. В этих условиях исследование осложнялось внезапно начавшимся гелеобразованием, что приводило к разделению смеси на две части — нерастворимую и растворимую; последнюю экстрагировали из геля в экстракторе Сокслета бензolem. Молекулярный вес растворимой части определяли вискозиметрическим методом. Вычисление проводили по уравнению Штаудингера с использованием численных значений констант для растворов полиариленалкилов в бензоле, определенных в [1].

Влияние соотношения исходных компонентов и концентрации катализатора на выход трехмерного продукта, молекулярный вес растворимой части и на время гелеобразования было исследовано при получении полиэтилфениленатила.

При изучении влияния мольного соотношения компонентов во всех опытах концентрация  $\text{AlCl}_3$  была постоянной и составляла 0,25 моль/л. Уменьшение соотношения дихлорэтан : этилбензол увеличивает время реакции до момента гелеобразования и повышает пластичность полимера. Так, при эквимолекулярных соотношениях получали жидкий полимер

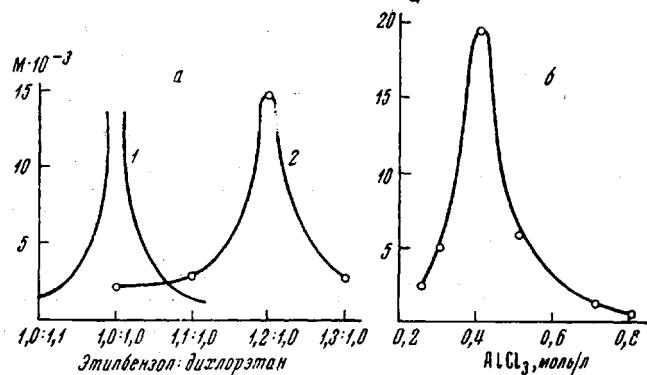


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полиэтилфениленэтила от мольного соотношения этилбензол : дихлорэтан (а) и от концентрации катализатора (б); 1 — теоретическая, 2 — экспериментальная кривые

(гелеобразования не наблюдалось), а при мольном соотношении дихлорэтан : этилбензол 2,5 : 1,0 образуется хрупкий и неплавкий продукт (гелеобразование протекало столь быстро, что растворимую часть выделить не удалось). Экспериментальная зависимость молекулярного веса от соотношения компонентов тождественна теоретической (рис. 1, а), построенной по уравнению, предложенному в [2]. Сдвиг максимума на экспериментальной кривой в сторону увеличения соотношения дихлорэтан : этилбензол, очевидно, обусловлен частичным улетучиванием 1,2-дихлорэтана из зоны реакции.

Для выяснения влияния концентрации  $\text{AlCl}_3$  последнюю изменяли от 0,2 до 1,0 моль/л. При эквимолярном соотношении мономеров гелеобразование наступает только при концентрации  $\text{AlCl}_3 \geq 0,4 \text{ моль/л}$ , а при соотношении дихлорэтан : этилбензол 1,1 : 1,0 — при 0,25 моль/л. На рис. 1, б и 2 соответственно приведены зависимости молекулярного веса, количества геля и времени гелеобразования от концентрации  $\text{AlCl}_3$  при соотношении дихлорэтан : этилбензол 1,1 : 1,0. Интересно отметить, что молекулярный вес растворимой части с ростом концентрации катализатора вначале быстро повышается, достигает максимального значения (концентрация  $\text{AlCl}_3 0,4 \text{ моль/л}$ ) и вслед затем начинает уменьшаться; в то же время выход трехмерных продуктов поликонденсации повышается. Понижение моле-

кулярного веса, очевидно, связано с тем, что вероятность образования разветвлений возрастает с увеличением длины цепи линейных продуктов и что имеется оптимальная концентрация  $\text{AlCl}_3$ , существование которой при синтезе линейных полиариленалкилов было доказано в [3].

Изучаемые полимеры не содержат в своей цепи свободных двойных связей, поэтому не могут отверждаться обычными способами. В качестве отвердителей были испытаны перекись дикумила, перекись бензоила и сера. Отверждение проводили в интервале температур 150—200°. Реакция

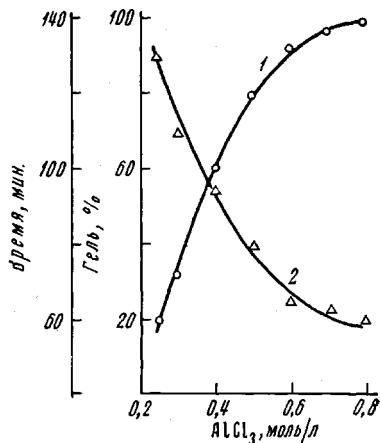


Рис. 2. Зависимость количества геля (1) и времени гелеобразования (2) от концентрации  $\text{AlCl}_3$

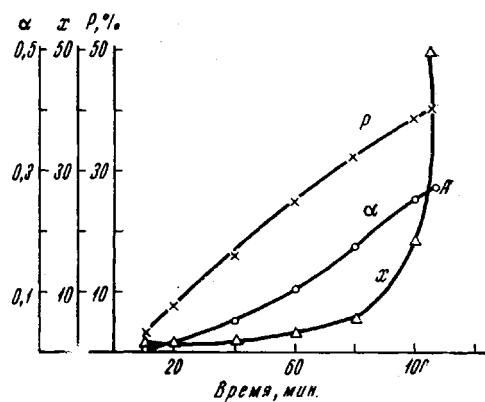


Рис. 3. Рост конверсии  $P$ , степени поликонденсации  $x$  и коэффициента разветвления  $\alpha$  при трехмерной поликонденсации; А — гель-точка

протекала бурно и приводила к образованию твердого продукта, обладающего малой механической прочностью. Наибольший эффект был достигнут при применении серы (20 вес. ч.) с ускорителем кантаксом (5 вес. ч.). Отверждение протекало в течение 15 мин. при 200°. Образцы, полученные на основе полиэтилфениленэтила с молекулярным весом 5000, обладали теплостойкостью по Вика 440°; их твердость, предел прочности при сжатии, удельная ударная вязкость соответственно равны 19,2, 270  $\text{kG}/\text{мм}^2$  и 6  $\text{kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$ .

Для определения зависимости между конверсией и точкой гелеобразования была изучена кинетика процесса трехмерной поликонденсации. Методика проведения эксперимента описана в работе [4].

На рис. 3 изображена зависимость конверсии  $P$ , степени поликонденсации  $x$  и коэффициента разветвления  $\alpha$  от продолжительности реакции. Соотношение дихлорэтан : этилбензол 1,5 : 1,0, а концентрация  $\text{AlCl}_3$  — 0,25 моль/л. Если принять, что этилбензол в реакции с дихлорэтаном ведет себя как пятифункциональное соединение ( $f = 5$ ), то критический коэффициент разветвления  $\alpha_k$ , при котором становится возможным гелеобразование и который определялся как  $\alpha_k = 1/(f - 1)$ , будет равен 0,25. Из приведенных данных (рис. 3) видно, что между теорией и опытом имеется очень небольшое расхождение, а именно  $\alpha_k$  оказывается равным 0,26. Судя по литературным данным, опыт дает, как правило, завышенные значения из-за образования внутримолекулярных сшивок.

Коэффициент разветвления  $\alpha$  рассчитывали по формуле  $\alpha = P^2/r$  [5], где  $P$  — конверсия,  $r$  — первоначальное соотношение функциональных групп дихлорэтана и этилбензола в смеси мономеров.

Расчет степени поликонденсации  $x$  производили по уравнению

$$P = \frac{2}{f} \left( 1 - \frac{1}{x} \right)$$

Так как в момент гелеобразования  $x \rightarrow \infty$ , то конверсия в гель-точке стремится к пределу, равному  $2/f$ . Если принять функциональность этилбензола равной пяти, то конверсия в гель-точке оказывается равной 0,4. Эти значения также хорошо согласуются с опытными данными (рис. 3). Аналогичные кинетические исследования и расчеты были проведены и для других соотношений исходных компонентов, где также наблюдалось хорошее совпадение экспериментальных и теоретических данных.

## Выводы

1. Разработана методика получения высокомолекулярных и «спищих» полиариленаалкилов на примере реакции поликонденсации этилбензола с 1,2-дихлорэтаном.
2. Изучено отверждение полиариленаалкилов перекисями дикумила, бензоила и серой. Показано, что образцы на основе полиэтилфениленэтила обладают повышенной теплостойкостью.
3. Исследована кинетика трехмерной поликонденсации полиариленаалкилов. Найдено, что между теорией и опытом имеется лишь небольшое расхождение и показана возможность применения для расчета уравнений, предложенных для описания процессов трехмерной поликонденсации.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
19.XI.1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 7, 2096, 1965.
2. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. С. Колесников, Исследование в области высокомолекулярных соединений, изд-во АН СССР, 1949, стр. 22.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 359.
4. И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова, О. Г. Колесникова, Высокомолек. соед., 8, 481, 1966.
5. С. С. Бреслер, Б. Л. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965, стр. 503.

---

УДК 678.54:66.081

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗНЫХ ПЛЕНОК

*P. Халмирзаева, Л. М. Елисеева, Е. И. Береништейн,  
Б. И. Айходжаев*

Свойства ацетатов целлюлозы зависят от ряда факторов, в том числе от количества связанный уксусной кислоты и коэффициента полимеризации, который определяет механические свойства изделий из ацетатов целлюлозы [1, 2]. В [3] показано, что эластичность пленок из триацетата целлюлозы (ТАЦ) тем больше, чем меньше в его составе растворимой в ацетоне фракции. Изменение всех выше перечисленных параметров ТАЦ происходит в значительной мере под действием света. Увеличения светостойкости ацетатных пленок можно достичь термофиксацией при высокой температуре [4], что неизбежно связано с изменением их структуры [5].

Большинство же методов светостабилизации основано на введении в ТАЦ различных веществ, присутствие которых увеличивает устойчивость к воздействию УФ-лучей. Действие светостабилизаторов связано с их способностью взаимодействовать с активными продуктами фотолиза полимера, поглощать и трансформировать энергию УФ-лучей в энергию других видов, например тепловую, которая не разрушает полимер [6].