

том, что в начальной стадии окисления изменение содержания связей C=C является ответственным за изменение ударной вязкости и появление групп C=O. В первые часы старения (при 60—80° до 250 час.; при 100° до 50 час.) изменение концентрации связей C=C и ударной вязкости происходит с одинаковой скоростью; в последующие часы изменение концентрации связей C=C происходит значительно быстрее (рис. 5 и 6, а). Изменение концентрации связей C=C пропорционально накоплению групп C=O, причем прямолинейная зависимость сохраняется в интервале температур 60—100 и 160—180° (рис. 6, б), что указывает на изменение механизма деструкции при переходе от 100° к более высокой температуре. По-видимому, при низких температурах в основном происходит накопление алкилперекисей или гидроперекисей; при температурах 100° и выше наблюдается распад этих соединений с образованием свободных радикалов, что ведет кному увеличению скорости окисления.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
17 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Е. Н. Еремина, К. А. Сивогракова, Н. Ф. Усманова, А. В. Голубева, Ю. В. Никитин, А. В. Брысковская, К. Ф. Шафир, Пласт. массы, 1971, № 1, 7.
- J. Shimada, K. Kabuki, J. Appl. Polymer Sci., 12, 671, 1968.
- Т. Хираи, Japan Plast., 20, 1, 1969.
- Г. П. Фраткина, Э. И. Кириллова, Высокомолек. соед., A12, 2199, 1970.

УДК 541.64:547.468

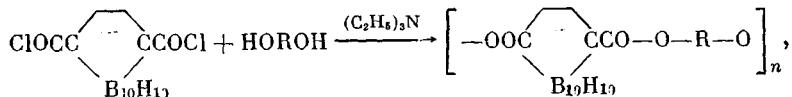
#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ *n*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова,  
С. В. Парашин*

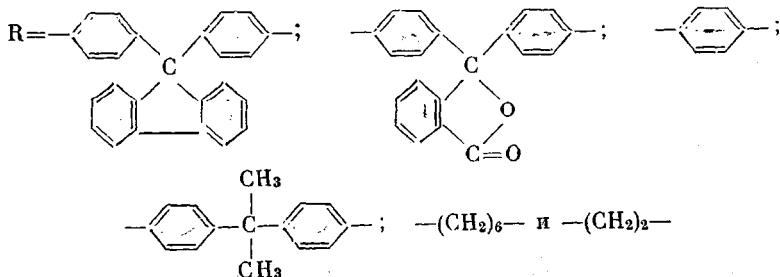
Замена *m*-карборанового ядра в цепях карборансодержащих полимеров на *n*-карборановое приводит к существенному изменению свойств этих полимеров. В частности, ухудшается растворимость, повышается температура размягчения, изменяется термическая устойчивость полимеров [1—3].

Ранее нами были описаны полиэфиры, содержащие в основной цепи *m*-карборановые фрагменты [4]. Нам представлялось интересным синтезировать полиэфиры, содержащие *n*-карборановые ядра, и сравнить их свойства со свойствами соответствующих *m*-карборансодержащих полимеров.

Такие полимеры были синтезированы методом неравновесной акцепторно-катализитической полиэтерификации в растворе в тетрагидрофуране или в дихлорэтане из дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и различных бисфенолов и гликолей аналогично синтезу *m*-карборансодержащих полиэфиров по следующей схеме:



где



Свойства полиэфиров на основе дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты

Исходный дифенол	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}$ (0,5%-ный раствор в ТХЭ) *, дЛ/г	Мол. вес (спектрассея- ние в ТХЭ)	Температура начала размяг- чения по термо- механическим кривым, °C	Температура начала раз- ложения, °C
4',4"-Диоксидифенилфталид	0,38	16 000	350	400
4,4'-Диокси-9,9-фенилфлуо- рен	0,46	12 000	380	400
2,2-Ди-(4-оксидифенил) пропан	0,24	25 000	330	400
Гидрохинон	0,34	—	450	350
	0,26	(с разложени- ем)	130	150
1,6-Гександиол	—	900 **	200	200
Этиленгликоль	0,1	1700 **		
	0,08			

\* ТХЭ — тетрахлорэтан.

\*\* Мол. вес определяли эбулиоскопически в хлороформе.

Синтезированные полиэфиры представляют собой белые порошкообразные вещества; их строение подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Большинство из них размягчается без разложения при 130—380° и растворяется в органических растворителях.

По данным рентгеноструктурного анализа, полиэфиры на основе алифатических диолов и полиэфир на основе гидрохинона имеют кристаллическую структуру, остальные полимеры являются аморфными веществами.

Свойства синтезированных *n*-карборансодержащих полиэфиров приведены в таблице.

Как и все полимеры, содержащие *n*-карборановое ядро в основной цепи, *n*-карборансодержащие полиэфиры имеют более высокие температуры размягчения по сравнению с соответствующими полимерами на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты [4].

Исследование синтезированных *n*-карборансодержащих полиарилатов методом ТГА на воздухе в динамическом

Действие кипящей воды на *n*- (1) и *m*-карборансодержащие полиарилаты (2) на основе 4,4'-диоксидифенил-9,9-флуорена

режиме (скорость нагревания 4,5 град/мин) показало, что они, как и *m*-карборансодержащие полиарилаты, начинают разлагаться при ~400°. Однако коксовый остаток *n*-карборансодержащих полиарилатов при 800° ниже коксового остатка *m*-карборансодержащих полиарилатов при той же температуре на 10—20%.

По своей химической стойкости полиарилаты *n*-карборандикарбоновой кислоты превосходят соответствующие полимеры *m*-карборандикарбоновой кислоты. В частности, полимер на основе 4,4'-диоксидифенилфлуорена и *n*-карборандикарбоновой кислоты почти не гидролизуется кипящей водой, тогда как аналогичный *m*-карборансодержащий полимер, имеющий такую же приведенную вязкость, значительно гидролизуется в таких же условиях (рисунок).

### Экспериментальная часть

Синтез полиарилата на основе дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и 4,4'-диокси-9,9-дифенилфлуорена. К перемешиваемому раствору 2,6 г 4,4'-диокси-9,9-дифенилфлуорена в 30 мл тетрагидрофурана при комнатной температуре добавляли 1,5 г триэтиламина и 2 г дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты. Реакционную смесь перемешивали в

течение 1 часа, после чего выливали в воду. Выпавший полимер отфильтровывали, тщательно промывали сначала водой, затем метанолом и сушили при  $\sim 70^\circ/10$  м.м. Получали белый волокнистый полимер с т. размягч.  $380^\circ$ . Выход полимера 4,03 г ( $\sim 98\%$  от теоретич.);  $\eta_{sp} = 0,36$  д.л./г (0,5%-ный раствор в ТХЭ при  $25^\circ$ ). Он хорошо растворим в хлорированных растворителях, ТХЭ, трикрезоле.

Найдено, %: С 63,33; 62,79; Н 5,13; 5,16; В 19,81, 19,83.  $C_{29}H_{34}O_5B_{10}$ . Вычислено, %: С 63,70; Н 4,79; В 19,79.

Остальные *n*-карборансодержащие полизэфиры были синтезированы аналогичным образом. Свойства их приведены в таблице.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Semenuk, S. Papetti, H. Schroeder, Inorgan. Chem., 8, 2441, 1969.
2. H. Schroeder, S. Papetti, R. Alexander, J. Suckhaus, P. Heying, Inorgan. Chem., 8, 2444, 1969.
3. В. В. Коршак, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., Б14, 1761, 1972.
4. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., А12, 1866, 1970.

УДК 541.64:547.458.81

### СИНТЕЗ АЦЕТОГАЛОИДФТАЛЕВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Е. П. Перепечкина, В. Н. Кряжев, Ю. Л. Погосов*

При этерификации свободных гидроксильных групп омыленного ацетата целлюлозы (АЦ) фталевым, янтарным или малеиновым ангидридом можно получить соответствующие смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и дикарбоновыми кислотами, обладающие растворимостью как в органических растворителях, например в ацетоне, метиленхлориде, так и в слабоосновных водных растворах, например, в 1%-ном водном растворе соды [1, 2].

В настоящем сообщении рассмотрены условия синтеза новых смешанных эфиров целлюлозы — ацетогалоидфталевых эфиров, полученных путем этерификации свободных гидроксильных групп омыленного АЦ ангидридами тетрагалоидфталевых кислот в среде растворителя.

#### Экспериментальная часть

Использованные соединения имели следующие характеристики. АЦ — содержание связанной уксусной кислоты 44%, степень полимеризации 220; тетрахлорфталевый ангидрид марки ч., т. пл.  $250^\circ$ ; тетрабромфталевый ангидрид марки ч., т. пл.  $237^\circ$ ; тетраiodфталевый ангидрид марки ч., т. пл.  $325^\circ$ ; фталевый ангидрид марки ч.д.а., т. пл.  $191^\circ$ ; ДМФА марки х.ч.

АЦ растворяли при перемешивании в ДМФА, к полученному 5%-ному раствору добавляли расчетное количество тетрагалоидфталевого ангидрида (2 моля на моль ОН-групп АЦ) и проводили этерификацию при  $80-90^\circ$  в течение 3 час. как в присутствии 0,5—10% безводного  $CH_3COONa$ , так и без него. Через определенные промежутки времени из раствора отбирали пробы, осаждали их в изопропанол, промывали сначала изопропанолом, затем водой до нейтральной реакции и сушили при  $50^\circ$  под вакуумом. Образцы анализировали на содержание галогенов по методике [3]. Содержание карбоксильных групп определяли методом небодного титрования в среде ДМФА 0,1 н. раствором щелочи.