

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ  
И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОЛИАРИЛАТОВ С ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ  
ФРАГМЕНТАМИ В ЦЕПИ**

**Л. В. Дубровина, Н. Ф. Иванова, А. И. Калачев,  
П. М. Валецкий, С. В. Виноградова**

В литературе отсутствуют сведения о свойствах растворов полимеров с карбоновыми группами в цепи. Вместе с тем изучение поведения таких полимеров в растворе является, несомненно, интересным, так как карбоновые группы, имеющие форму икосаэдра, в отличие от других объемистых групп (в частности, карбовых), представляют собой не двумерные, а объемные, трехмерные циклы.

Кроме того, *o*- и *m*-карбоновые группы обладают заметными и различными дипольными моментами [1]: *o*-карбон —  $4,53 \pm 0,05$  и *m*-карбон —  $2,85 \pm 0,05 D$ . Такие величины ориентированных в пространстве дипольных моментов могут оказывать влияние на свойства растворов полимеров, в особенности в полярных растворителях.

Как отмечено в [2, 3], в случае полиарилатов с 1,2- и 1,7-дифенилкарбоновыми фрагментами в цепи впервые удалось получить карбонсодержащие сложные полизифиры высокого молекулярного веса. Поэтому такого типа полиарилаты представляют интересный объект для исследования возможного влияния карбоновых групп на гидродинамические свойства соответствующих полимеров.

Нами исследованы свойства растворов полиарилатов, содержащих в цепи 1,2- и 1,7-дифенилкарбоновые фрагменты в растворителях различной природы. В качестве объектов исследования были взяты полиарилаты 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карбона и таких двухатомных фенолов как 4,4'-диоксидифенилоксид, 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан, 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорен и 9,9-бис-(4-оксифенил)антрон-10. Синтез полиарилатов осуществляли акцепторно-катализитической и высокотемпературной поликонденсацией.

Таблица 1

**Значения  $[\eta]$ , константы Хагганса  $k_H$ ,  $dn/dc$  и молекулярного веса полиарилатов 1,2-(А) и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карбона (Б), полученных методом акцепторно-катализитической (1) и высокотемпературной поликонденсации (2)**

Двухатомный фенол	$[\eta]$ при $25^\circ$ , $\delta\ell/\ell$				$k_H$				$M_w \cdot 10^{-3}$ (методом светорассеяния в хлороформе)		$dn/dc$		
	хлороформ		бензол		хлороформ		бензол		1	2	1	2	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
4,4'-Диоксидифенилоксид	A	0,39	0,41	0,19	—	0,324	0,190	1,612	—	116	107	0,186	0,205
	B	1,40	0,94	0,42	—	1,496	0,370	0,322	—	94	132	0,203	0,200
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	A	0,45	—	0,32	—	0,386	—	0,575	—	110	—	0,190	—
	B	0,50	—	0,46	—	0,416	—	0,186	—	22	—	0,200	—
9,9-Бис-(4-оксифенил)флуорен	A	0,49	0,32	0,26	—	0,336	0,253	1,030	—	99	80	0,218	0,210
	B	0,75	0,51	0,63	—	0,783	0,265	0,718	—	50	27	0,225	0,220
9,9-Бис-(4-оксифенил)антрон-10	A	0,30	0,26	0,16	—	0,304	0,355	0,706	—	66	52	0,213	0,215
	B	1,05	0,49	0,66	—	0,632	0,191	0,736	—	76	42	0,226	0,220

При рассмотрении полученных результатов (табл. 1) в первую очередь обращает на себя внимание тот факт, что при близких значениях молекулярного веса полиарилаты с 1,7-дифенилкарбоновыми фрагментами в цепи независимо от способа получения имеют существенно большее значение  $[\eta]$ , чем аналогичные полимеры с 1,2-дифенилкарбоновыми фрагментами.

Это позволяет предполагать, что полиарилаты 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карбона представляют собой в растворе более плотные макромоле-

кулярные клубки, что может быть приписано как стерическим факторам, так и большему влиянию в случае полиарилатов с *o*-карборановыми группами дипольного момента.

Гидродинамические свойства одного из перечисленных выше полиарилатов, а именно аморфного полимера на основе 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида, были исследованы нами более

Таблица 2

Значения вязкости полиарилата на основе 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида в различных растворителях

Растворитель	$\epsilon$ (20°)	$\mu$ , D	$[\eta]$ , д.з. (25°)
Тетрахлорэтан	8,20	1,85	1,30
Хлороформ	4,81	1,15	1,28
Тетрагидрофуран	7,40	1,71	1,30
Циклогексанон	18,30	2,8	0,90
Бензол	2,28	0,00	0,32

детально. Параметры уравнения Марка — Хаувинка этого полимера в хлороформе и ТГФ составляют соответственно:  $K = 4,74 \cdot 10^{-4}$  и  $2,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $a = 0,71$  и  $0,70$ .

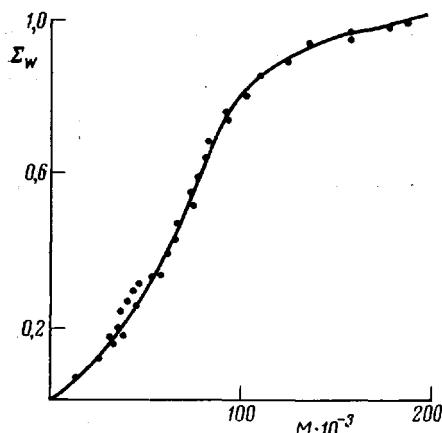
Как видно из табл. 2, существует определенная зависимость между  $[\eta]$  и  $\epsilon$  ( $\mu$ ), с уменьшением полярности растворителей  $[\eta]$  понижается:

нарушение этой зависимости в случае циклогексанона требует дополнительного выяснения.

Интересно отметить, что значения  $[\eta]$  и  $a$  довольно близки в тетрагидрофуране и хлороформе, несмотря на то, что полярность растворителей различается. Оценка параметра взаимодействия полимер — растворитель  $\chi$  по методу Фиксмана — Штокмайера  $[\eta] \cdot \lambda M^{1/2} = K_0 + 0,51 \cdot \Phi_0 \bar{v}^2 \cdot (1 - 2\chi) / VN_A$  [4], где  $\Phi_0$  — константа Флори ( $2,8 \cdot 10^{21}$ ),  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем,  $V$  — мольный объем растворителя,  $N_A$  — число Авогадро,  $\chi$  — параметр взаимодействия, дала значения 0,26 и 0,34 соответственно для хлороформа и ТГФ.

На рисунке приведена интегральная кривая МВР исследованного карборансодержащего полиарилата, полученного акцепторно-катализитиче-

ской поликонденсацией. Расчет на основании полученных данных коэффициента полидисперсности ( $M_w/M_n = 1,35$ ) указывает на сравнительно узкое МВР. Следует указать, что при исследовании МВР других полиарилатов, синтезированных акцепторно-катализитической поликонденсацией, были также получены [5] значения, свидетельствующие о наличии сравнительно узкого распределения ( $M_w/M_n$  от 1,38 до 1,76).



ской поликонденсацией. Расчет на основании полученных данных коэффициента полидисперсности ( $M_w/M_n = 1,35$ ) указывает на сравнительно узкое МВР. Следует указать, что при исследовании МВР других полиарилатов, синтезированных акцепторно-катализитической поликонденсацией, были также получены [5] значения, свидетельствующие о наличии сравнительно узкого распределения ( $M_w/M_n$  от 1,38 до 1,76).

### Экспериментальная часть

Синтез полимеров осуществляли акцепторно-катализитической поликонденсацией в ацетоне в присутствии триэтиламина, а также высокотемпературной поликонденсацией в  $\alpha$ -хлорнафталине [2, 3].

Предназначавшийся для фракционирования полиарилат 1,7-бис-(4-карбоксифенил) карборана и 4,4'-диоксидифенилоксида был получен акцепторно-катализитической поликонденсацией в ацетоне. После синтеза реакционная масса была перенесена в пятикратное по объему количество метанола, полимер отфильтрован на пористом фильтре № 4, тщательно промыт большим количеством холодной воды для удаления соляно-кислого триэтиламина и, наконец, снова метанолом. Полимер сушили до постоянного веса в вакууме при 80—100°. Выход полимера после такой обработки составлял 98,9% от теоретич.

Методом фракционирования между двумя несмешивающимися жидкими фазами [6] (смеси тетрахлорэтан : фенол = 3: 1 по весу и *n*-гентан) было получено 23 фракции полимера. Для каждой из них измерены  $[\eta]$  в хлороформе и ТГФ и молекулярные веса методом светорассеяния в хлороформе на фотогениодиффузометре фирмы «Sofica». Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальном рефрактометре, растворитель — хлороформ; значения инкремента даны в табл. 1.

Хорошее совпадение величин  $[\eta]_i \cdot W_i$  и  $[\eta]$  нефракционированного образца (1,358 и 1,400 соответственно) свидетельствует о проведении фракционирования без потерь.

Характеристическую вязкость растворов определяли в вискозиметре Уббелоде с «висячим» уровнем. Все использованные растворы были очищены по известным методикам и имели константы, хорошо соответствующие литературным данным.

Удельный парциальный объем определяли пикнометрически (температура 25 ± 0,1°) в двух растворителях: в хлороформе и ТГФ;  $\bar{v}$  — в хлороформе 0,7503,  $\bar{v}$  в ТГФ — 0,7977.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Laubengauw, W. Rysz, Inorgan. Chem., 4, 1513, 1965.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А13, 848, 1971.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, Н. С. Титова, В. И. Станко, Высокомолек. соед., А14, 1306, 1972.
4. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
5. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнецов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1308, 1970.
6. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.

УДК 541.64 : 539.107

#### МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

*К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский,  
А. А. Жданов, Б. Г. Завин, В. С. Свистунов*

Как известно, органоциклюксилоксаны являются наиболее важными кремнийорганическими мономерами, которые используются для получения высокомолекулярных полирганосилоксанов. Поэтому особое значение приобретает изучение механизмов полимеризации органоциклюксилоксанов. В настоящее время существует ряд методов, позволяющих изучать процесс полимеризации органоциклюксилоксанов. К ним относятся: весовой [1], фракционирование [2], газожидкостная хроматография [3], гель-хроматография [4], ультразвуковой [5], ЯМР [6] и др. Эти методы основаны на контроле изменения концентрации исходного мономера или образующихся полимерных продуктов в процессе полимеризации. В то же время известно, что полимеризация органоциклюксилоксанов сопровождается тепловыми эффектами [7]. Поэтому калориметрический метод может дать