

## Выводы

1. Синтезированы этерифицированные продукты конденсации фенола и  $\alpha$ -нафтола с некоторыми альдегидами, содержащие группы  $-(CH=CH)_2-$ .

2. Проведена идентификация полученных соединений методами ИК- и УФ-спектроскопии, оценены их термомеханические свойства.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
13 IX 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Miyanchi, K. Tanaka, I. S. Russ, Solid State Technology, **12**, 43, 1969.
2. Burret Brouda, J. Electrochem. Soc., **116**, 1241, 1969.
3. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959.
4. Пат. США 3257664, 1966.
5. H. Staudinger, H. Schneider, Berg., **56**, 706, 1923.
6. Пат. США 2725372, 1955.
7. К. Никаниси, ИК-спектры и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1965.
8. Н. Й. Bernstein, W. C. Quimby, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1815, 1943.
9. Ю. И. Федоров, Г. А. Воскобойник, А. В. Рябов, В. П. Лебедев, Высокомолек. соед., **B10**, 611, 1968.
10. Н. И. Ку, L. C. Scalà, J. Electrochem. Soc., **116**, 980, 1969.
11. Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Высокомолек. соед., **8**, 815, 1966.

УДК 541.(64+25)

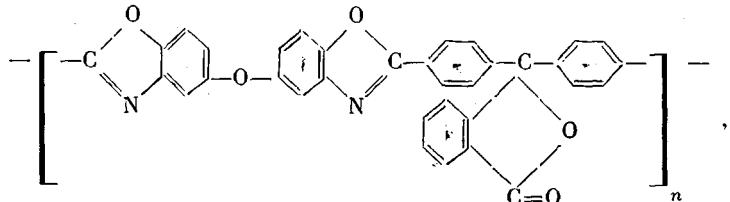
## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИ-[2,2'-(4',4"-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)-5,5'- ДИБЕНЗОКСАЗОЛОКСИДА]

*Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова,  
Г. М. Цейтлин, Н. С. Забельников, К. А. Криштул*

Исследование свойств растворов полибензоксазолов, обладающих высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами, до настоящего времени было затруднено вследствие их нерастворимости в обычных органических растворителях. В литературе имеется лишь одна работа по изучению свойств растворов полибензоксазолов [1].

Вместе с тем, полученные нами полибензоксазолы, обладая хорошей растворимостью в ряде органических растворителей, представляли собой интересный объект для исследования гидродинамических свойств и полидисперсности полимеров этого типа.

Для работы был использован поли-[2,2'-(4',4"-дифениленфталид)-5,5'-дибензоксазолоксид] (ПБО)



синтезированный методом одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте (ПФК).

## Экспериментальная часть

ПБО получали взаимодействием равномольных количеств 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилоксида и 4',4''-дифенилфталидкарбоновой кислоты в ПФК при 145° в инертной атмосфере.

Выход полимера после переосаждения 98,8% от теоретич. По данным элементного анализа, полимер фосфора не содержит.

Для фракционирования ПБО был выбран метод распределения между двумя жидкими фазами, так как, по данным Райниша с сотр. [2, 3], при этом методе достигается хорошая селективность и воспроизводимость результатов, причем снижение концентрации исходного раствора ведет к снижению числа выделяемых фракций, необходимых для сохранения хорошей селективности фракционирования. Поэтому

**Результаты фракционирования ПБО**

Фракция, №	Вес фракций, г	Весовая доля $w_i$ , %	$\Sigma w_i + 1/w_{i+1}$ , %	$[\eta]_{N\text{-МП}}$ , $\text{дл/г}$	$[\eta]_{\text{ТХЭ}}$ , $\text{дл/г}$	$\overline{M}_w$	$S_o \cdot 10^{13}$ , $\text{см/сек.дин}$
1	0,1369	3,5741	1,7871	0,14	0,12	11 300	0,77
2	0,3236	8,4484	7,7982	0,28	0,24	18 400	0,895
3	0,2872	7,4981	15,7715	0,43	0,36	25 000	0,955
4	0,2469	6,4459	22,7436	0,47	0,39		
5	0,3634	9,4875	30,7103	0,52	0,45	43 800	1,10
6	0,2592	6,7670	38,8375	0,62	0,51		
7	0,2832	7,3936	45,9178	0,64	0,54	57 300	1,23
8	0,2079	5,4277	52,3285	0,71	0,57	67 600	1,27
9	0,3007	7,8505	58,9676	0,78	0,61	73 100	1,335
10	0,2235	5,8350	65,8103	0,80	0,64		
11	0,2525	6,5921	72,0238	0,89	0,68	83 500	1,41
12	0,2857	7,4589	78,3432	1,03	0,73	100 000	1,585
13	0,2316	6,0495	85,0962	1,26	0,93		
14	0,1765	4,6079	91,1295	1,34	1,00	179 800	1,79
15	0,2515	6,5660	96,7164	1,66	1,15	211 000	1,89

мы использовали для фракционирования 0,5%-ный исходный раствор, что позволило нам снизить число фракций до 15. Фракционирование проводили в системе тетрахлорэтан (ТХЭ) — фенол — гептан по методике [3].

Измерение вязкости фракций и нефракционированного полимера в N-метилпирролидоне (N-МП) и ТХЭ при  $25 \pm 0,05^\circ$  в интервале концентраций 0,2—1,5 г/дл осуществляли в вискозиметре с «вискящим» уровнем. Двойной графической экстраполяцией по уравнениям Хаггинаса [4]

$$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

$$\ln (\eta_{\text{уд}} / c) = \ln [\eta] + k[\eta] c$$

были найдены характеристические вязкости. Результаты измерений приведены в табл. 1.

«Кажущиеся» молекулярные веса фракций и нефракционированного полимера определены из данных седиментационного анализа по методу Арчибалльда [5, 6] в интервале 0,1—0,35 г/дл. Путем графической экстраполяции на бесконечное разбавление был определен истинный молекулярный вес (рис. 1, a, табл. 1). Исследование растворов полимера в N-МП проводили на ультрацентрифуге Г-120 (фирма «МОМ», Венгрия) при температуре ротора  $25 \pm 0,1^\circ$ . Скорость вращения ротора ( $n = 15\ 800$ — $30\ 000$  об/мин) подбирали так, чтобы градиентные кривые пересекались с линией мениска под достаточно большим углом.

Измерение коэффициентов седиментации  $S_c$  фракций и нефракционированного полимера производили в N-МП при  $n = 50\ 000$  об/мин и температуре ротора  $25 \pm 0,1^\circ$  с использованием оптики Филппота — Свенссона. Измерение проводили в интервале 0,1—0,35 г/дл и путем графической экстраполяции на бесконечное разбавление получили константы седиментации  $S_o$  (рис. 2).

Удельный парциальный объем полимера в N-МП  $v = 0,612 \text{ см}^3/\text{г}$  измеряли пикнометрически.

По данным фракционирования были построены кривые молекулярно-весового распределения (МВР). Интегральная кривая построена по методу Шульца [7]. Дифференциальная кривая построена методом числового дифференцирования по Тайхгреберу [8], так как этот метод свободен от субъективных ошибок, возможных при графическом дифференцировании интегральной кривой МВР. Используя метод, предложенный Гостингтом [9] и Граленом [10], основанный на преобразовании экспериментальных седиментационных диаграмм  $q_w(x)$  для трех концентраций полимера в

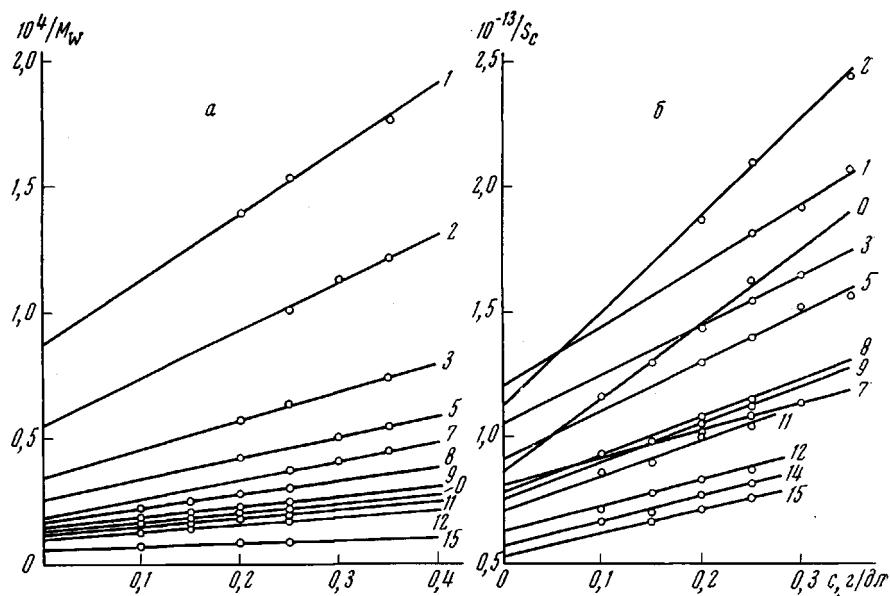


Рис. 1. Концентрационная зависимость молекулярных весов (а) и коэффициентов седиментации (б) для фракций и нефракционированного ПБО (кривые 0). Номера у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 1

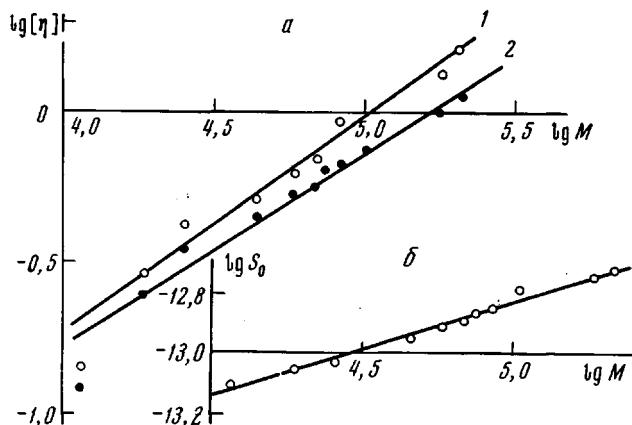


Рис. 2. Зависимость вязкости ПБО в Н-МП (1) и в ТХЭ (2) (а) и константы седиментации ПБО в Н-МП (б) от молекулярного веса

Н-МП в интервале 0,1—0,25  $\text{г}/\text{дл}$  в кривые распределения по константам седиментации  $q_w(S_0)$ , а затем в  $q_w(M)$  были построены кривые МВР из данных скоростной седиментации нефракционированного образца.

Для определения зависимости механических свойств от молекулярного веса методом формования из раствора в ТХЭ на целлофановые подложки были изготовлены пленки из отдельных фракций. Сушку пленок осуществляли в вакууме при 80°. Исследование пленок производили на динамометре типа «Шоппер» со скоростью растяжения 0,83  $\text{мм}/\text{сек}$ .

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, линейная зависимость молекулярных весов и коэффициентов седиментации сохраняется во всем интервале использованных концентраций, это свидетельствует о том, что в исследуемых растворах отсутствует взаимодействие между макромолекулами, т. е. исследование проводили в области достаточно разбавленных растворов.

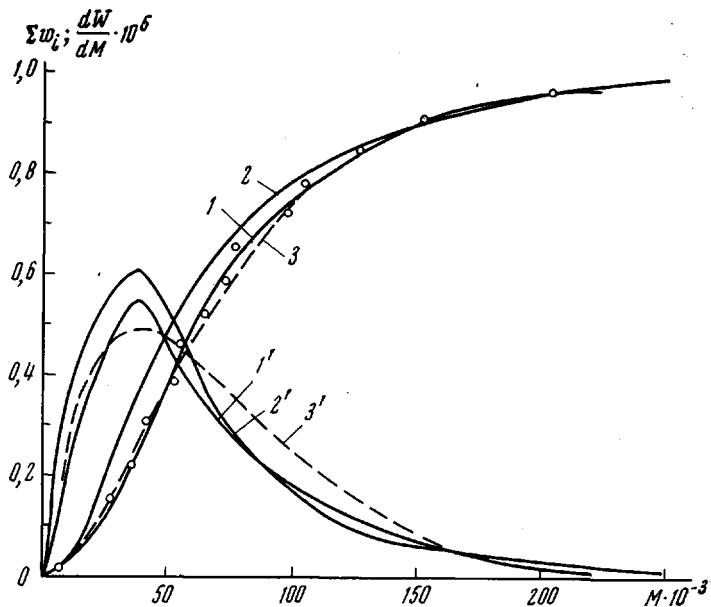


Рис. 3. Интегральные (1—3) и дифференциальные кривые ( $1'-3'$ ) МВР ПБО, построенные по данным фракционирования (1,  $1'$ ), скоростной седиментации (2,  $2'$ ), и теоретические кривые по Флори (3,  $3'$ )

На рис. 2 приведены в двойных логарифмических координатах зависимости характеристической вязкости и константы седиментации от молекулярного веса, которым соответствуют уравнения Марка — Хаувинка

$$[\eta]_{N\text{-МП}} = 2,52 \cdot 10^{-4} M^{0,72 \pm 0,01}$$

$$[\eta]_{THX} = 5,23 \cdot 10^{-4} M^{0,63 \pm 0,01}$$

$$S_{0N\text{-МП}} = 4,32 \cdot 10^{-15} M^{0,31 \pm 0,005}$$

Как видно из этих уравнений и табл. 1, термодинамически худшим растворителем для исследуемого полимера является ТХЭ. Значения показателя степени  $a$  в этих уравнениях находятся в пределах 0,5—0,8, что характерно для большинства линейных полимеров, дающих в растворе гауссовые непротекаемые клубки. В то же время, для исследуемого полимера отсутствует корреляция между показателями степени в уравнениях  $[\eta] = K_n M^a$  и  $S_0 = K_s M^{1-b}$ . Для линейных полимеров, дающих в растворе гауссовые непротекаемые клубки, как известно, должно выполняться соотношение  $b = \frac{1}{3}(1 + a)$ . В этом случае  $b$  должно быть равным 0,57, т. е.  $1 - b = 0,43$ , однако  $b_{\text{эксп}} = 0,69$ . Это расхождение явно выходит за рамки ошибок опыта. Очевидно, поведение макромолекулярных клубков в растворе не подчиняется гауссовой статистике. Такое расхождение характерно для клубков, обладающих протекаемостью.

Выведенная зависимость между вязкостью и молекулярным весом в N-МП была использована далее для расчета молекулярных весов фракций, по которым были построены кривые МВР.

На рис. 3 представлены кривые МВР исследуемого ПБО, рассчитанные по данным фракционирования и из седиментационных данных. Коэффициент полидисперсности, рассчитанный из интегральной кривой, построенной по данным фракционирования,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,9$  и по данным скоростной седиментации  $\bar{M}_v/\bar{M}_n = 1,8$ .

Таблица 2

## Молекулярные веса и коэффициенты полидисперсности ПБО

Характеристика	$[\eta]_{N\text{-МП}}, \text{дл/г}$	$[\eta]_{TX\text{Э}}, \text{дл/г}$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n^*$	$k = \bar{M}_w / \bar{M}_n$	$P$
Экспериментальные данные	0,81	0,74	77 000	45 000	1,7	0,988
Рассчитанные из кривых МВР по фракционированию по седиментации	0,77	0,72	75 000 77 000	40 000 42 700	1,9 1,8	—

\*  $\bar{M}_n$  определяли изопиестическим методом [12].

На этом же рисунке приведены теоретические кривые распределения, соответствующие наиболее вероятному распределению по Флори [11] для степени завершенности реакции  $P = 0,988$ . В табл. 2 приведены молекулярно-весовые характеристики исследуемого полимера, полученные экспериментально и рассчитанные из кривых МВР.

Как видно из рис. 3 и табл. 2, все полученные данные имеют близкие значения, т. е. можно сделать вывод о том, что распределение по молекулярным весам исследуемого полимера с  $P = 0,988$  приближается к наиболее вероятному распределению.

Кроме того, нами была изучена зависимость предела прочности пленок при разрыве от молекулярного веса. Как видно из рис. 4, предел

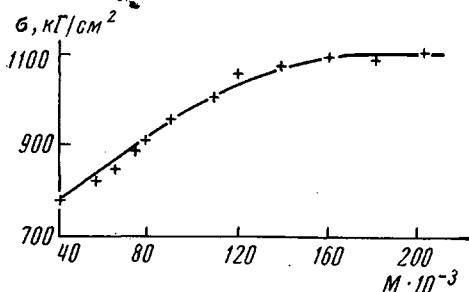


Рис. 4. Зависимость предела прочности пленок при разрыве  $\sigma$  от молекулярного веса

прочности при разрыве увеличивается с ростом молекулярного веса и выходит на асимптоту при молекулярном весе  $< 160 000$ . Для первых фракций с молекулярным весом  $> 35 000$  механических показателей измерить не удалось ввиду хрупкости пленок, полученных из этих фракций.

### Выводы

- Исследованы гидродинамические свойства растворов поли-[2,2'-(4',4''-дифениленфталид)-5,5'-дибензоксазолоксида] (ПБО).
- Получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость и константу седиментации с молекулярным весом.
- Исследована полидисперсность ПБО; коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,9$ , что близко к наиболее вероятному распределению Флори.
- Исследована зависимость предела прочности пленок при разрыве от молекулярного веса. Показано, что предел прочности увеличивается с ростом молекулярного веса до 160 000.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Бойко, В. К. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2435.
2. K. Gerke, G. Reinisch, Faserforsch. und Textiltechn., 17, 201, 1966.
3. G. Reinisch, G. Rafler, G. Timofeeva, Angew. Makromolek. Chemie, 7, 110, 1969.
4. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
5. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
6. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
7. G. W. Schulz, Z. phys. Chem., 46B, 1937, 1940.
8. M. Teichgraber, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 249, 1968.
9. L. I. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1958, 1952.
10. N. Gralen, Sedimentation and diffusion measurements on cellulose and cellulose derivatives, Upplala, 1940.
11. P. I. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы исследования молекулярных весов и полидисперсности, «Наука», 1964.

УДК 541.(64+024)

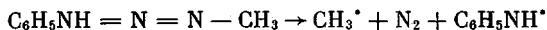
### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ МЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ДЕГИДРОПОЛИАЦЕНАФИЛЕНОМ

*С. И. Бейлин, Н. Н. Елисеева, С. Б. Гольштейн,  
Т. Г. Самедова, Б. А. Долгоплоск*

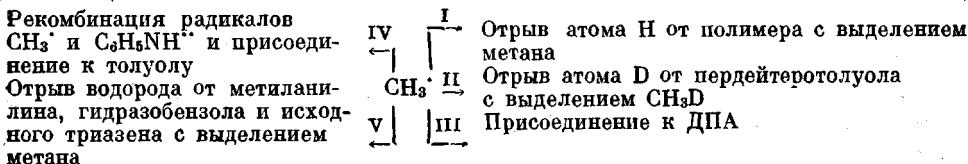
Ранее сообщалось [1], что при термическом распаде полиаценафтилена протекает реакция дегидрирования полимерной цепи выделяющимся аценафтиленом с количественным переходом последнего в аценафтен. В результате образуется растворимый в углеводородах дегидрополиаценафтилен (ДПА), содержащий в основной цепи систему сопряженных двойных связей. Было установлено, что ДПА является ингибитором термодеструкции ряда полимеров [2] и что парамагнитные частицы, содержащиеся в ДПА, не только не расходуются, но в некоторых случаях их содержание возрастает при взаимодействии ДПА со свободными алкильными радикалами [3]. Данная работа посвящена исследованию реакций свободного метильного радикала с ДПА с целью изучения механизма ингибирующего действия полисопряженных полимерных систем.

Источником свободных радикалов служил метилфенилтриазен (МФТ). Анализ газообразных продуктов реакции (метан, азот) осуществляли хроматографически, как описано ранее [3], а при использовании в качестве растворителя дейтерированного толуола — с помощью масс-спектрометра. Спектры люминесценции снимали на флюориметре «Jobin et Iyon».

Как известно, МФТ распадается при нагревании согласно уравнению



Образующийся метильный радикал может участвовать в следующих реакциях:



Как было показано ранее [3], при распаде МФТ в кумоле выход метана составляет около 60% и остается постоянным с увеличением глубины распада триазена. В присутствии ДПА предельный выход метана (около 60%) достигается только после превышения ~30% глубины распада МФТ, что связано с «поглощением» метильных радикалов ДПА. В связи с этим представилось возможным на основании определения выхода метана количественно оценить долю реакций свободных радикалов с ингибитором. Этот принцип был использован и в данной работе.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.