

го нерастворим в гексане. Сополимеры, содержащие 25, 50 и 75 мол. % силоксановых звеньев (остальные диметилсилоксановые), аморфны и растворимы как в ароматических, так и в предельных углеводородах. Их температуры стеклования равны -78 , -30 и 12° соответственно.

По данным термогравиметрического анализа, выполненного Е. А. Головским и Л. А. Коротких, термостойкость гомополимера приблизительно такая же, как диметилсилоксанового каучука СИТ, а термоокислительная стабильность несколько выше. (По данным ДТА начало окисления при 296° .)

Выводы

Описаны синтез и свойства новых термостойких силоксановых полимеров с октафтордифениленоксидными группами в основной цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
11 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

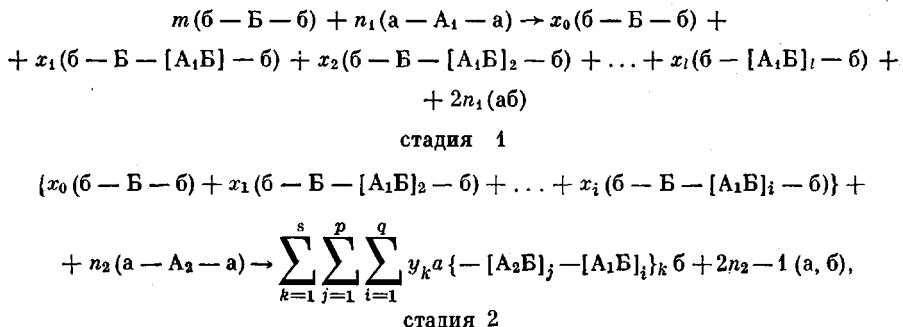
1. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, И. А. Зевакин, А. В. Харламова. Высокомолек. соед., **Б11**, 854, 1969.

УДК 541.64 : 542.954

О СИНТЕЗЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

*С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич,
Ю. И. Перфилов, В. А. Васнев*

В настоящее время для получения блок-сополимеров неравновесной поликонденсацией используют постадийное введение в реакцию исходных соединений [1, 2]. Схематически этот метод можно представить следующим образом (без реакций обрыва на примесях):



где $m = n_1 + n_2$.

Однако, с нашей точки зрения, сам по себе принцип постадийного введения в реакцию сомономеров ($\text{а} - \text{A}_1 - \text{а}$ и $\text{а} - \text{A}_2 - \text{а}$) не обязательно должен обеспечивать образование блок-сополимеров. Действительно, если допустить, что реакционная способность функциональных групп сомономера ($\text{а} - \text{A}_1 - \text{а}$) и интермономера ($\text{б} - \text{Б} - \text{б}$) после вступления одной из групп в реакцию остается неизменной, то прекращение роста цепей на первой стадии за счет их блокировки взятым в избытке интермономером будет происходить по закону случая.

В результате на второй стадии будет наблюдаться образование сополимера не с блочным, а со статистическим распределением звеньев. Если же реакционная способность групп «б» существенно уменьшится, то на стадии 1 образуются преимущественно $\text{б} - \text{Б} - \text{A}_1 - \text{Б} - \text{б}$, что на стадии 2 приведет к регулярно-чередующемуся сополимеру $\dots - [-\text{A}_1\text{Б}_2\text{Б}] - \dots$. Значительное увеличение реакционной

способности вторых групп «б» после вступления первых в реакцию обуславливает образование относительно высокомолекулярных полимеров даже при неэквивалентном соотношении а — А₁ — а и б — Б — б, что на второй стадии приведет к получению блок-сополимера.

Цель данной работы — исследование характера распределения звеньев в сополимерах, полученных в условиях неравновесной низкотемпературной полиэтерификации в растворе при постадийном введении в реакцию исходных соединений. В качестве сомономеров были взяты 1,6-гексаметиленгликоль и один из бисфенолов — *bis*-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропан (диметилдиан) или *bis*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан (дихлордian). Относительные реакционные способности указанных диолов в реакции с хлорангидридом терефталевой кислоты (интермономером) в присутствии триэтиламина соответственно равны 0,09:0,20:1,0 [3]. Выбор исходных соединений был обусловлен тем, что ранее нами методом ЯМР высокого разрешения была показана возможность количественного определения в сополиэфирах триад типа: $-\text{OArOCO} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \end{array} \text{COOArO}-$ (I), $-\text{OArOCO} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2 \end{array} \text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$ (II) и $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCO} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2 \end{array} \text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$ (III) [4].

Экспериментальная часть

Исходные соединения и растворители были очищены по описанным методикам и их константы соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию проводили в две стадии, причем на первой стадии применяли разные последовательности введения исходных реагентов в сферу реакции.

По методу А на первой стадии реакции к дихлорэтановому раствору одного из диолов и триэтиламина добавляли хлорангидрид терефталевой кислоты в твердом виде или в дихлорэтановом растворе (концентрация 1 моль/л).

В том случае, когда хлорангидрид терефталевой кислоты вводили в растворе (продолжительность введения его составляла 15 мин.) загрузку второго диола проводили через 25 мин. после добавления хлорангидрида, и вторую стадию поликонденсации продолжали в течение 1 часа. При введении хлорангидрида в твердом состоянии, что занимало всего несколько секунд, первую и вторую стадии поликонденсации проводили 30 мин. и 1 час соответственно.

По методу Б на первой стадии реакции в дихлорэтановый раствор хлорангидрида терефталевой кислоты и диола вводили триэтиламин. Через 30 мин. добавляли второй диол и поликонденсацию продолжали 1 час.

Мольное соотношение диолов, хлорангидрида терефталевой кислоты и триэтиламина составляло 0,5:0,5:1,0:2,0. Начальная концентрация в реакционной смеси хлорангидрида терефталевой кислоты — 0,2 моль/л.

Спектры ПМР высокого разрешения снимали для 10%-ных растворов сополиэфиров в тетрахлорэтане на спектрометре «Перкин — Эльмер» при 34°.

Степень неупорядоченности *B* сополиэфиров и длины блоков *L_n* вычисляли, исходя из относительного содержания триад I, II и III по схеме, приведенной в работе [5]. В соответствии с этой схемой смесь гомополимеров имеет *B* = 0, блок-сополимер *B* < 1, у статистического и регулярно-чередующегося сополимеров *B* = 1 и 2 соответственно.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных таблицы, степень неупорядоченности сополиэфиров существенно зависит от последовательности введения в реакцию исходных соединений на стадии 1. Интересно отметить, что если на первой стадии триэтиламин ввести в раствор хлорангидрида терефталевой кислоты и диола (метод Б, опыты 7—9, таблица), то независимо от реакционной способности диола, загружаемого первым, распределение звеньев в сополимере приближается к статистическому. Таким образом, использование принципа постадийного проведения неравновесной поликонденсации в нашем случае не привело к образованию блок-сополимеров. Можно с достаточной уверенностью полагать, что использованные в работе диолы заметно не увеличивают реакционной способности своих вторых НО-групп после вступления первых в реакцию. Значительно в большей степени должна

Результаты двухстадийного синтеза полиэфиров *

Опыт №	Исходные диолы, вводимые		Выход сополимера, %	η_{pr}^{**} , дL/g	$M_w \cdot 10^{-3}$ (свасторас- ением в хлороформе)	Содержание триад, мол. %			Длина блоков \bar{L}_n^{***}		Степень не- упорядочен- ности сополи- меров
	на стадии 1 (температура реакции и метод)	на стадии 2 (40°)				I	II	III	TB	TG	
1	1,6-Гександиол (40°, А)	Дихлордиан	93	0,32	19	17	62	21	1,6	1,7	1,23
2	То же ****	»	87	0,34	—	40	17	43	5,6	6,0	0,34
3	1,6-Гександиол (—20°, А)	»	96	0,33	17	31	39	30	2,6	2,6	0,78
4	Диметилдиан (40°, А)	1,6-Гексан- диол	87	0,35	—	39	30	31	5,4	4,6	0,61
5	Дихлордиан (40°, А)	»	86	0,43	50	47	12	41	9,1	7,7	0,24
6	То же ****	»	85	0,96	—	52	9	39	12,5	10,0	0,18
7	1,6-Гександиол (40°, Б)	Дихлордиан	97	0,41	34	16	64	20	1,5	1,6	1,28
8	Диметилдиан (40°, Б)	1,6-Гексан- диол	95	0,34	12	19	64	17	1,6	1,5	1,28
9	Дихлордиан (40°, Б)	»	90	0,33	—	25	54	21	1,9	1,8	1,09

* На первой стадии вводили в сферу хлорангидрид терефталевой кислоты, один из диолов и триэтиламины, на второй — другой диол.

** η_{pr} определяли для 0,5%-ных растворов сополимеров в тетрахлорэтане при 25°.

*** TB = $-[\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=C} \\ \diagdown \end{array} \text{COOArO}-]$; TG = $-[\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=C} \\ \diagdown \end{array} \text{COO(CH}_2)_6\text{O}-]$.

**** Хлорангидрид терефталевой кислоты вводили в растворе в дихлорэтане, в остальных опытах — в твердом виде.

уменьшаться реакционная способность второй COCl-группы у хлорангидрида терефталевой кислоты, связанной с первой через *n*-фениленовую группировку ($\sigma_{COOR} < \sigma_{COCl}$ [6] и $\rho > 0$ [7]).

Действительно, найденные величины $B \sim 1,3$ (т. е. > 1) указывают на больший вклад участков $-A_1BA_2-$, чем это требует статистическое распределение звеньев.

Блок-сополимеры нам удалось получить только при введении мономеров на первой стадии поликонденсации по методу А. Причем оказалось, что если хлорангидрид терефталевой кислоты добавлять в твердом виде, сополимеры с блочным распределением звеньев образуются только при относительно высокой реакционной способности диола (опыты 1, 4 и 5, таблица). Вероятно, длина полимерных цепей, образующихся на стадии 1, зависит от отношения скорости взаимодействия хлорангидрида к скорости его растворения. Если же реакционная способность гидроксильных групп диолов невелика, то хлорангидрид терефталевой кислоты успевает полностью раствориться, прежде чем какая-либо значительная его часть вступит в реакцию, т. е. будут созданы такие же условия, как при введении мономеров по методу Б.

Блок-сополимеры получаются при введении раствора хлорангидрида терефталевой кислоты в сферу реакции по методу А (опыты 2 и 6, таблица). Очевидно, что постепенное введение хлорангидрида в реакционную зону (растворение твердого мономера или дозировка его раствора) обеспечивает на определенной стадии эквивалентность исходных соединений. Это обстоятельство в условиях быстрого протекания поликонденсации может привести на стадии 1, с одной стороны, к образованию относительно длинных полимерных цепей, и с другой стороны, к сохранению достаточно- го количества непрореагировавшего интермономера, что в конечном счете будет способствовать синтезу на стадии 2 блок-сополимера.

Выводы

1. Найдено, что принцип постадийного введения в реакцию исходных соединений не является достаточным условием синтеза блок-сополимеров неравновесной поликонденсацией.

2. Установлено, что образование сополимеров блочного строения в условиях постадийного проведения неравновесной поликонденсации происходит при постепенном вводе в зону реакции интермономера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 218.
2. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967, стр. 65.
3. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Ю. И. Перфилов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б14, 457, 1972.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. О. Окулевич, Ю. И. Перфилов, В. А. Васнеев, Э. И. Федин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1629.
5. R. Yamada, M. Migaki, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2259, 1967.
6. Ю. А. Жданов, В. Н. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Рост. гос. ун-та, 1966, стр. 86, 384.
7. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б13, 600, 1971.

УДК 541.64:547.52

СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БИСМАЛЬИМИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Б. А. Жубанов, З. Г. Аккулова

Работа посвящена изучению полимеризации алифатических бисмальимида с рядом моноциклических ароматических соединений по реакции Дильса — Альдера.

Немногочисленные литературные данные [1—4] подтверждают возможность использования этой реакции для синтеза полииimidов.

Экспериментальная часть

Малеиновый ангидрид, этилендиамин, гексаметилендиамин, ацетофенон были очищены обычными методами; их константы совпадали с литературными. Декаметилендиамин синтезирован из мочевины и себациновой кислоты по [5]. Бензол, толуол, о-, *n*-ксилол, этилбензол и изопропилбензол были предварительно очищены от непредельных соединений концентрированной серной кислотой и абсолютизированы.

Бисмальимиды были приготовлены двухстадийным методом по [6]. При смешивании 50%-ных растворов малеинового ангидрида (1,0 моль) и соответствующего диамина (0,5 моль) в диоксане выпадал осадок бисмальамидокислоты, который отфильтровывали, промывали диоксаном и сушили в вакууме.

Таблица 1

Характеристика бисмальимидов

Бисмальимид	Т. пл., °C	Выход, %	Элементный анализ					
			найдено, %		вычислено, %		H	C
			N	C	N	C		
ЭДБИ	192	5	4,05	54,33	3,66	54,55		
ГДБИ	141	20	5,41	60,78	5,84	60,86		
ДДБИ	107	10	7,88	65,40	7,44	65,06		