

Из рисунка, б видно, что экспериментальные точки для всех изученных образцов хорошо ложатся (в пределах ошибки опыта) на одну прямую. Таким образом, можно считать доказанной существование универсальной калибровочной зависимости для гибких олигомеров.

Не вызывает сомнения, что подтверждение применимости универсальной зависимости Бенуа для олигомеров представляет, помимо теоретического, и практический интерес, например, для получения калибровочных коэффициентов ГПХ в соответствии с формализмом, развитым в работе [13], используя универсальную калибровку и определяя \bar{M} и $[\eta]$ полидисперсного образца олигомера.

Авторы благодарят Л. И. Грачеву за предоставленные для исследований образцы сложных полизифиров и С. И. Кленина за обсуждение результатов работы.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
2. H. Coll, D. K. Gildings, J. Polymer Sci., 8, A-2, 89, 1970.
3. J. V. Dewkins, J. Polymer Sci., 7, A-2, 912, 1969.
4. D. Goedhart, A. Opscheer, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1227, 1970.
5. Z. Grubisic, L. Reibel, G. Spach, Compt. rend., C264, 1960, 1967.
6. E. F. Casassa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1968.
7. E. F. Casassa, J. Tagami, Macromolecules, 2, 14, 1969.
8. Б. Г. Веленький, Л. З. Виленчик, П. П. Нефедов, К. Б. Цараков, Высокомолек. соед., А14, 1227, 1972.
9. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 7, A-2, 47, 1969.
10. J. Miltz, A. Ram, Polymer, 12, 685, 1971.
11. A. R. Weiss, Z. Cohn-Ciasberg, J. Polymer Sci., B7, 379, 1969.
12. M. C. Morris, J. Chromatogr., 55, 203, 1971.
13. Б. Г. Веленький, П. П. Нефедов, Высокомолек. соед., А14, 1658, 1972.
14. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberger, J. Polymer Sci., 14, 193, 1954.
15. J. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
16. J. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
17. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 8, 882, 1968.

УДК 541.64 : 542.954

ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ

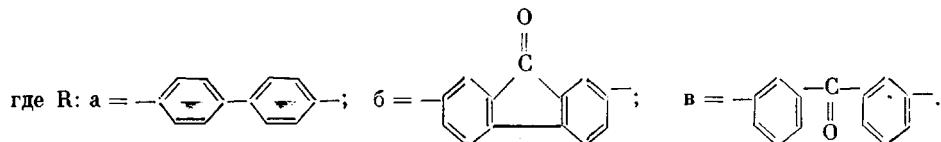
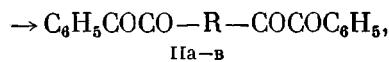
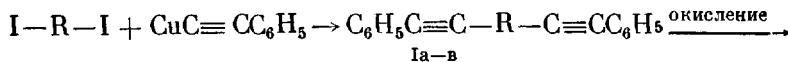
*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин,
Н. М. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук*

Высокая химическая, термическая и термоокислительная устойчивость полифенилхиноксалинов (ПФХ), хорошая растворимость в органических растворителях, а также необычная легкость реакции их образования вызывают неослабевающий интерес к этим полимерам. В отличие от большинства известных полигетероариленов ПФХ могут перерабатываться в изделия обычными методами уже в циклизованном виде; полученные при этом материалы отличаются высокими деформационно-прочностными показателями и другими цennыми свойствами.

Основным недостатком описанных ПФХ является их относительно низкая теплостойкость (они размягчаются при $\sim 300^\circ$), не позволяющая использовать их при более высоких температурах.

Данная работа предпринята с целью повышения теплостойкости ПФХ путем введения в молекулу *бис*-(α -дикетона) большего количества фениленовых звеньев или конденсированных циклов, а также реакционных групп, способных образовывать «шивки».

Синтез ряда новых *бис*-этинильных соединений и исходных *бис*-(α -дикетонов) на их основе проводили по следующей схеме:



Свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства *бис*-этинильных соединений и *бис*-(α -дикетонов)

Соединение	Выход, %	T. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			С	Н	С	Н
Ia	96,0	253—254	95,06 95,18	5,28 5,12	94,88	5,12
Ib	92,5	191—193	91,42 91,66	4,26 4,17	91,55	4,26
Iv	94,5	154—155	91,08 91,21	4,69 4,75	91,08	4,74
IIa	92,0	203—205 *	—	—	—	—
IIb	50,0	239—241	78,79 78,84	3,70 4,00	78,37	3,63
IIv	87,8	152—153,5	77,75 77,95	3,93 4,19	78,02	4,06

* По литературным данным т. пл. 205—206° [1].

Таблица 2

Свойства полифенилхиноокалинов

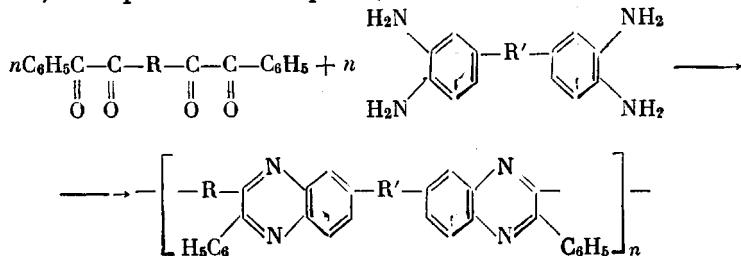
Полимер, №	R	R'	$n_{\text{пр}}^*$, д.з	T. размягч., °C **	T. разл., °C ***
1		O	1,3	300	500
2		Отсутствует	2,02	380	510
3		SO ₂	1,04	360	510
4		Отсутствует	1,57	420	500
5		O	1,62	320	520
6		SO ₂	1,41	410	520
7		Отсутствует	1,04	260	510
8		O	1,3	240	520
9		SO ₂	0,84	260	510

* 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле при 25°.

** Определены термомеханическим методом при нагрузке 100 г на пулансон диаметром 4 мм.

*** По данным ТГА на воздухе, $\Delta T=4,5$ град/мин.

Синтез полимеров осуществляли взаимодействием полученных бис-(α -дикетонов) с тетрааминами по реакции



Характеристика полученных полимеров представлена в табл. 2, из которой видно, что применение 4,4'-бис-(фенилглиоксалил)дифенила, 2,7-бис-(фенилглиоксалил)флуоренона значительно повышает температуры размягчения ПФХ. В случае введения в полимерные макромолекулы реакционноспособных групп СО повышение теплостойкости достигается последующей обработкой полимеров ароматическими диаминами; при этом термическая и химическая устойчивость не понижается.

Все полученные ПФХ обладали пленкообразующими свойствами. Из 10%-ных растворов ПФХ в хлороформе или в хлористом метилене (кроме полимеров 2, 4) поливом на целлофановую подложку получены прочные эластичные пленки, обладающие прочностью на разрыв 900—1100 кГ/см² и удлинением при разрыве 10—12%.

Экспериментальная часть

Синтез бис-этинильных соединений. Получение 2,7-бис-(фенилэтинил)флуоренона. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и водом для аргона помещали 17,5 г 2,7-диiodфлуоренона и 15,2 г фенилацетиленида меди в 250 мл сухого пиридина (пиридин сушили перегонкой над молекулярными ситами) и проводили реакцию при кипении пиридина в течение 30 час. в токе аргона. Затем реакционную смесь выливали в двухлитровый стакан с водой, осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения запаха пиридина и сушили. После экстракции бензолом получали ярко-оранжевое, ватообразное вещество; выход 14,8 г; очищали кристаллизацией из смеси бензол — петролейный эфир (1:1).

Получение 4,4'-бис-(фенилэтинил)дифенила проводили аналогично описанному выше из 9,76 г 4,4'-диоддифенила и 11,86 г фенилацетиленида меди в 100 мл пиридина. После экстракции бензолом получено белое вещество в количестве 8,2 г; очищали кристаллизацией из смеси ДМФА — этанол (2:1).

Получение 3,3'-бис-(фенилэтинил)бензофенона проводили аналогично из 10,85 г 3,3'-диодбензофенона и 12,35 г фенилацетиленида меди в 150 мл пиридина. Выход 9,26 г белого вещества; очищали кристаллизацией из этанола.

Синтез бис-(α -дикетонов). Получение 2,7-бис-(фенилглиоксалил)флуоренона. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником загружали 3,69 г 2,7-бис-(фенилэтинил)флуоренона, 6,11 г KMnO₄, 200 мл ацетона, 15 мл воды и кипятили в течение 2 час., пропуская при этом интенсивный ток CO₂. Далее горячий раствор отфильтровывали и осадок промывали горячим ацетоном. Объединенный фильтрат и промывной ацетон упаривали на роторном испарителе до объема 10 мл, а затем разбавляли водой (200 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и очищали кристаллизацией из толуола; выход 2,15 г.

4,4'-Бис-(фенилглиоксалил)дифенил получали из 1,86 г 4,4'-бис-(фенилэтинил)дифенила и 3,25 г KMnO₄ в 100 мл ацетона, содержащего 8 мл воды и 1,5 мл ледяной уксусной кислоты, и очищали кристаллизацией из этилацетата или уксусной кислоты.

3,3'-Бис-(фенилглиоксалил)бензофенон получали из 3,71 г 3,3'-бис-(фенилэтинил)бензофенона, 6,11 г KMnO₄ в 200 мл ацетона, содержащего 15 мл воды и 2,7 мл ледяной уксусной кислоты; выход 3,76 г, очистка из этанола.

Синтез полимеров. В трехгорлую колбу загружали 0,004 моля тетраамина и 0,004 моля бис-(α -дикетона), 10 мл *m*-крезола и интенсивно перемешивали в токе аргона при 20—190° в бане. Полимеры выделяли осаждением в метанол и очищали перосаждением из раствора в хлороформе в метанол. Сушили при 100° в вакууме.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.