

мера, определенный методом ГЖХ, относится, вообще говоря, к температуре опыта. Однако, как видно из полученных результатов (рисунок), эти значения для полизобутилена и полибутилметакрилата коррелируют с параметрами растворимости, рассчитанными из плотностей энергии когезии, определенных при 25° [3]. По-видимому, это можно объяснить тем, что при построении зависимости $\lg(t_1 p_1^0) - \delta_1$ брали параметры δ_1 при 25°.

Для точного и быстрого определения параметра растворимости эксперименты проводили выше температуры стеклования полимера. Для анализа использовали смесь 5—7 растворителей и определяли относительные времена удерживания; за эталон выбран гептан [4]. Хроматографическая колонка длиной 3 м, содержание полимера 0,4 г, носитель целит-545; методика приготовления насадки описана в [5]. Построение зависимости $\lg(t_1 p_1^0) - \delta_1$ проводили для 16 растворителей (таблица). Время удерживания растворителя в хроматографической колонке измеряли в секундах, а парциальное давление паров растворителя в тор. Найденные данным способом параметры составили: $\delta_2 = 9,15 \pm 0,05$ и $8,5 \pm \pm 0,05 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$ для полибутилметакрилата и полизобутилена соответственно.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Мак-Нейр, Э. Боннели, Введение в газовую хроматографию, «Мир», 1970.
2. Г. Шай, Теоретические основы хроматографии газов, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
4. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газожидкостная хроматография, «Недра», 1966.
5. Э. Лейбнитц, Г. Г. Штруппе, Руководство по газовой хроматографии, «Мир», 1966.

УДК 541(64 + 24) : 547.572

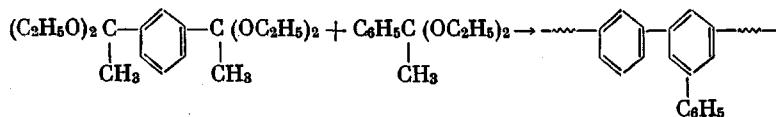
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ — ПРОДУКТОВ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ КЕТАЛЕЙ МЕТИЛАРИЛКЕТОНОВ

С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак,
Д. М. Кацауридзе, М. М. Тепляков

Один из перспективных методов синтеза полифениленов — полициклоконденсация кеталей ди- иmonoацетильных соединений [1—3], позволяющий в мягких условиях получать растворимые полимеры с активными концевыми группами, способными при нагревании превращаться в пространственные полимеры, обладающие высокой термо- и теплостойкостью. В качестве исходных дикеталей для синтеза полифениленов использовали этиловые кетали *n*-диацетилбензола или 4,4'-диацетилдифенила, проводя их совместную полициклоконденсацию с кеталем ацетофенона. Однако получение высокомолекулярных полифениленов в этом случае препятствует быстрое ухудшение растворимости с ростом молекулярной массы и, как результат, вынужденное прекращение процесса роста полимерной цепи при малых степенях превращения.

Для улучшения растворимости и возможного увеличения молекулярной массы в качестве мономера был выбран этиловый кеталь *m*-диацетилбензола, который позволил получить полифенилен с *мета*-замещенными бензоль-

ными кольцами [4]. По данным работы [4], полученный полифенилен обладал хорошей растворимостью и большей молекулярной массой по сравнению с полифениленами на основе кеталей *n*-диацетилбензола и 4,4'-дикацетилдифенила. В первом приближении реакцию образования полимера можно изобразить схемой



Однако образование полимера может идти через стадию синтеза трехфункционального центра ветвления. Реакцию проводили по методике [1] при эквивалентном соотношении исходных кеталей в бензole при 20° в присутствии газообразного хлористого водорода в качестве катализатора. Реакцию вели в течение 3-х часов, так как нами на предварительных опытах установлено, что за указанное время можно получить полимер с максимальной вязкостью; образование геля в данных условиях реакции не наблюдалось даже при продолжительности реакции 30 суток. Полученный полимер — порошок светло-желтого цвета, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей.

Изучение механизма циклоконденсации монокеталей [3, 5] показало довольно большую сложность этой реакции: наряду с основным процессом — образованием 1,3,5-замещенных бензольных ядер — протекают и побочные реакции, в результате которых образуется небольшое количество продуктов конденсации как циклического, так и линейного строения.

Одним из методов исследования механизма процесса полициклоконденсации является метод изучения молекулярно-массовых характеристик и ММР. В данной работе приведены результаты исследования ММР полифениленов на основе этиловых кеталей *m*-диацетилбензола и ацетофенона.

Во избежание возможных потерь низкомолекулярной фракции для исследования брали реакционную массу без переосаждения, растворитель удаляли испарением в вакууме и полимер сушили до постоянного веса. Молекулярно-массовые характеристики исходного полимера (в диоксане при 20°) $[\eta] = 0,068 \text{ д.л./г}$, $\bar{M}_n = 4560$, $\bar{M}_w = 34\,500$, $\Delta n / \Delta c = 0,094$; удельный парциальный объем $\bar{v} = 0,841$ измеряли пикнотретически. Инкремент показателя преломления рассчитывали из данных седиментационного анализа по опытам в границеобразующей ячейке и параллельно измеряли на дифференциальном рефрактометре. Исходный полимер фракционировали по методике [6] в системе диоксан — *n*-гептан при 20°. Было выделено 5 фракций, причем нами учитывалась возможность образования высокомолекулярной фракции, так как известно из работы [12], что у полифениленов, полученных полициклотримеризацией этинильных соединений и близких по строению к исследуемым нами, присутствуют высокомолекулярные фракции с $\bar{M}_w = 26 \cdot 10^4$. Измеряли вязкости фракций в диоксане при $20 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре с «висячим» уровнем в диапазоне концентраций 0,5—15 г/дл, и двойной экстраполяцией $\eta_{\text{уд}} / c$ и $\ln \eta_{\text{отн}} / c$ на бесконечное разбавление найдены характеристические вязкости. Молекулярные массы определяли из данных седиментационного анализа методом неуставновившегося равновесия (\bar{M}_w) [7] и методом скоростного равновесия (\bar{M}_n и \bar{M}_w) [8, 9] на ультракентрифуге Г-120 («МОМ»),

Молекулярно-весовые характеристики фракций полифенилена (Взято для фракционирования 2,4 г, потери 2,3%)

Фракция, №	Масса фракций, г	$[\eta]$, д.л./г	W_i	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ (седимента- ция)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$		$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
					(седимента- ция)	(эбулио- скопия)	
1	0,3405	0,024	0,142	1,4	11	11	1,3
2	0,6135	0,040	0,260	3,5	21	22	1,6
3	0,6058	0,061	0,250	6,3	52,5	51	1,2
4	0,7255	0,100	0,310	40	85	81	5,0
5	0,0581	0,120	0,0248	115	805	—	1,42

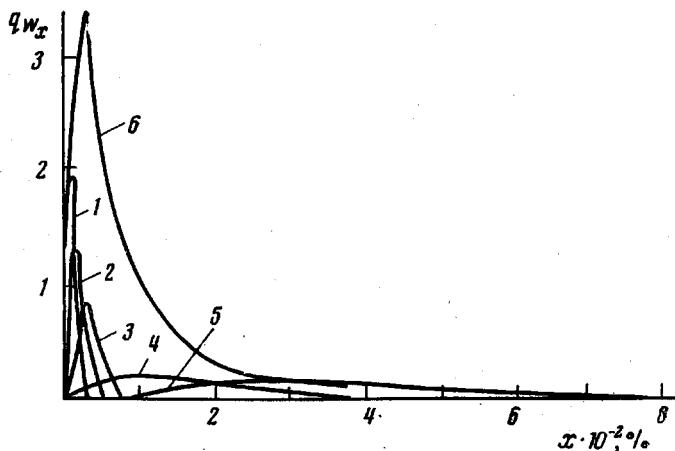


Рис. 1. Кривые MMP фракций (1—5) и нефракционированного полифенилена (6); x — степень полимеризации (номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице)

Венгрия). M_n параллельно определяли методом эбуллиоскопии. Все измерения проводили в свежеперегнанном диоксане при температуре в роторе $20 \pm 0,1^\circ$ в диапазоне концентраций $0,5$ — $1,0$ г/дл, и экстраполяцией значений $1/M_n$ как и $1/M_w$ как на бесконечное разбавление находили M_n и M_w (таблица).

По полученным значениям M_n и M_w строили кривые MMP каждой фракции по уравнению Шульца [10]:

$$q_w(M) = W_i \frac{\alpha^{n+2}}{\Gamma(n+2)} M^{n+1} e^{-\alpha M}, \quad (1)$$

где $q_w(M)$ — функция распределения; W_i — весовая доля фракции; M — молекулярная масса; α , n — параметры распределения, которые находили из отношений:

$$\alpha = 1/M_w - M_n \quad (2)$$

$$M_w/M_n = (n+2)/(n+1) \quad (3)$$

Суммируя функции распределения $q_w(M)$ фракций при фиксированных значениях MM, получили полную функцию распределения для исходного нефракционированного полимера, значения которых приведены ниже и на рис. 1.

$[\eta]$, дл/г	0,068 *	0,062 **
$M_w \cdot 10^{-2}$	345	367
	4560 ***	
M_n	4670	4600
M_w/M_n	7,6	7,3

Как видно из таблицы, M_n , определенные различными методами (эбуллиоскопией и из данных седиментационного анализа), практически совпадают. Кроме того, при сравнительно небольшой молекулярной массе исходного полимера при фракционировании нами выделена фракция с довольно большой ММ ($M_w = 115 \cdot 10^3$, $M_n = 80,5 \cdot 10^3$). Причем наличие микрогеля исключено, так как молекулярную массу этой фракции определяли как по дну, так и по мениску при использовании метода неуставновившегося равновесия ($112 \cdot 10^3$ и $118 \cdot 10^3$ соответственно). При наличии микрогеля M_w , определенная у дна кюветы, была бы значительно выше. Следовательно, можно сделать вывод, что при выбранной нами методике поликликлоконденсации кеталей метиларилкетонов можно получить высокомолекулярную часть без примесей микрогеля. Из данных, приведенных выше, видно, что исследуемый полимер имеет достаточно широкое

* Измеренные значения. ** Рассчитанные по MMP. *** В числителе — методом седиментации, в знаменателе — методом эбуллиоскопии.

ММР ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 7,3 - 7,6$). В сочетании с низкой характеристической вязкостью это однозначно указывает на разветвленный характер макромолекул исследуемого полифенилена. Такой же характер ММР был обнаружен у разветвленных полифениленов на основе диэтинильных соединений [12], где авторы обращают внимание на полидисперсность полифенилена и фракций $\bar{M}_w = 2,260 - 26 \cdot 10^4$. На разветвленность макромолекул исследуемого полифенилена указывает также и характер логарифмической зависимости $[\eta] - (M)$ (рис. 2), где наблюдается четкое ослабление зависимости с ростом молекулярной массы.

Интересно было также выяснить, не меняется ли структура полимерной цепи по фракциям. Мы установили, что в процессе полициклоконденсации

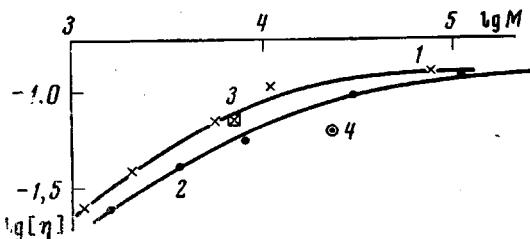


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

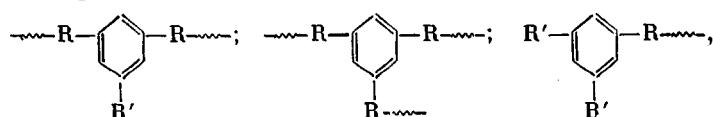
1, 3 и 2, 4 — \bar{M}_n и \bar{M}_w для фракционированного и нефракционированного полимера соответственно

этоловых кеталей метиларилкетонов не имеет места гомоконденсация исходных мономеров. В продуктах реакции нами не был обнаружен ни трифенилбензол — продукт циклоконденсации кетала ацетофенона, ни трехмерный спиртный гель-продукт гомополициклоконденсации кетала *m*-диацетилбензола. Идентичность структуры полимера по фракциям подтверждается также ИК-спектрами фракций. Следовательно, можно было ожидать лишь различия в степенях разветвленности по фракциям. К сожалению, мы не смогли рассчитать непосредственно степень ветвленности по известным уравнениям Зимма — Штокмайера [13], так как у нас нет в наличии линейного аналога исследуемого полифенилена. Но мы измерили $\Delta n / \Delta c$ и \bar{v} всех фракций и нефракционированного полимера (6), приведенные ниже, которые могут дать некоторое представление о структурных различиях макромолекулярных клубков, если такие имеются, так как они однозначно связаны со структурой цепи.

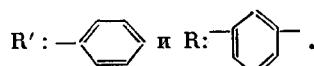
Фракция, №	1	2	3	4	5	6
$\Delta n / \Delta c \cdot 10^{-4}$	942	941	945	938	941	942
$\bar{v} \cdot 10^{-4}$	841	842	838	839	840	841

Как видно, обе величины для всех фракций практически одинаковы, что в пределах чувствительности метода указывает на неизменность структуры полимерной цепи по фракциям. Другими словами, степень разветвленности приблизительно одинакова во всем исследуемом диапазоне молекулярных масс.

Исходя из результатов приведенного выше исследования, можно предположить, что реакция между кеталами *m*-диацетилбензола и ацетофенона протекает с образованием следующих фрагментов в макромолекуле



где



Следует также отметить, что наряду с образованием разветвленных полифениленовых структур процесс может сопровождаться образованием ветвлений за счет поливиниленовых циклических и ациклических фрагментов. Однако, как было показано ранее с помощью модельных реакций [14, 15], их доля в условиях полициклоконденсации невелика.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Авт. свид. № 416369, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 7, 78.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., A16, 497, 1974.
3. M. M. Teplyakov, V. P. Tschebotarjow, Acta chim. (Budapest), 81, 281, 1974.
4. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Д. М. Какауридзе, Н. В. Кравченко, Докл. АН СССР, 219, 117, 1974.
5. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. А. Ли, В. М. Калинин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1091.
6. G. Reinisch, G. Rafler, G. I. Timofeeva, Angew. Makromolek. Chem., 7, 110, 1969.
7. D. A. Iphantis, Biochemistry, 3, 297, 1964.
8. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
9. H. Lütje, Makromolek. Chem., 72, 210, 1964.
10. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., B43, 25, 1939.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1965, стр. 145.
12. A. J. Chalk, A. R. Gilbert, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2033, 1972.
13. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
14. M. V. Shishkina, M. M. Teplyakov, V. P. Chebotarev, V. V. Korshak, Makromolek. Chem., 175, 3475, 1974.
15. Б. В. Розынов, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1602.

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК НА ПРОЦЕССЫ ДЕСТРУКЦИИ МЕДИЦИНСКОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО КЛЕЯ КЛ-3

Т. Э. Липатова, О. Е. Давыдова, Ю. К. Значков

В наших ранних исследованиях показано, что разработанный нами для склеивания мягких тканей организма клей КЛ-3 подвергается деструкции [1] и выводится из организма [2], изучен механизм деструкции свободно погруженного в модельные среды отверженного клея, а также под воздействием организма животного [1].

Между тем полимер, находясь в организме, подвергается механическим нагрузкам, обусловленным деятельностью последнего. Мы попытались хоть в малой степени приблизиться к условиям организма, понимая все несовершенство нашей модели, поставив исследование влияния статических и динамических нагрузок на деструкцию отверженного клея КЛ-3 в модельной среде.

Основные исходные компоненты клея — толуилидендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль [1]. Для выяснения влияния статической нагрузки полимер подвергали растягивающему усилию в физиологическом растворе при $37 \pm 1^\circ$. Напряжение при растяжении составляло $\sim 20\%$ разрушающего, равного $0,2 \text{ кГ/см}^2$. После снятия статической нагрузки у образцов определяли остаточное удлинение и разрушающее напряжение. Динамическое нагружение полимеров проводили на вибростенде при частоте 18 кГц , амплитуде колебаний $0,3 \text{ мм}$ и температуре $37 \pm 1^\circ$.