

Таблица 2

## Термические характеристики волокон на основе гомо- и сополиамидов

Содержание мономерных звеньев кислоты в сополиамидах, мол. %		Сохранение прочности после 75 час. термостарения при 300° на воздухе, %	Относительная прочность, % от исходной		Температура начала интенсивной деформации по ТМР, °C
терефталевой	изофталевой		при 300°	при 400°	
100	0	13	60	32	450
75	25	35	60	25	435
50	50	41	50	10	400
25	75	50	45	10	250
0	100	70	45	20	250

Этим же можно объяснить пониженную термостойкость более упорядоченных и лучше ориентированных волокон на основе *n*-фенилендиамина и терефталевой кислоты или *n*-аминобензойной кислоты типа PRD-49 или В, сравнительно с волокном «Номекс» на основе *m*-фенилендиамина и изофталевой кислоты [1—3].

Ленинградский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского института  
искусственных волокон

Поступила в редакцию  
28 I 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», 1971, стр. 274.
2. Plastica, 25, 437, 1972; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1973, № 4, 12.
3. Rubber World, 167, 20, 1973, Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1973, № 32, 14.
4. M. M. Котон, Пласт. массы, 1970, № 4, 59.
5. Mater. plast. ed elast., 38, 1043, 1972; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1973, № 15, 19.
6. В. К. Беляков, Высокомолек. соед., Б15, 99, 1973.
7. В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 657, 1972.
8. Е. П. Краснов, С. Н. Харьков, В. П. Напасников, В. С. Захаров, Л. П. Гречушкина, Б. Б. Лавров, Химич. волокна, 1972, № 5, 28.

УДК 541.64 : 547(678.3 + 672)

## СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АНТРАЦЕНА И ФЛУОРЕНА

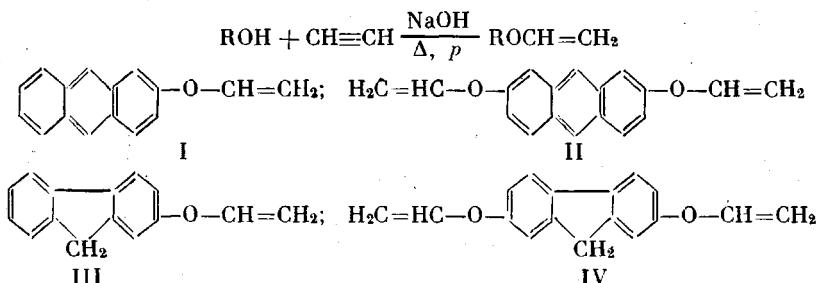
А. И. Левченко, Н. И. Шишкина, Т. Н. Плиев

Специфические особенности строения молекул винилариловых эфиров (расположение кратной связи (C=C) рядом с электроотрицательным гетероатомом кислорода, связанного с ароматическими радикалами различного строения) представляют большой интерес для химии мономеров и полимеров [1]. В отличие от других производных этилена процесс полимеризации винилариловых эфиров в значительной степени определяется взаимным влиянием двух ненасыщенных углеводородных радикалов, связанных атомом кислорода [2]. В молекуле происходит сопряжение неподеленной пары электронов кислородного атома как с π-электронами винильной группы, так и с электронами ароматического ядра, что является причиной

уменьшения реакционной способности винилариловых эфиров по сравнению с винилалкиловыми эфирами.

Данная работа является продолжением исследований по синтезу и установлению молекулярной структуры мономеров и полимеров винилариловых эфиров с полициклическими ароматическими радикалами. Результаты исследования мономеров и полимеров виниловых эфиров аценафтиена приведены в [1].

На основе конденсированных углеводородов антрацена и флуорена на-  
ми синтезированы простые виниловые эфиры I—IV по схеме



Оптимальные условия реакции винилирования оксипроизводных антрацена и флуорена ацетиленом: температура  $-180$ — $200^\circ$ , давление  $40$ — $50$  atm. Выход мономеров 85% (в пересчете на ароматическое оксипроизводное).

## Константы виниловых эфиров антрацена и флуорена

Мономер	Т. кип., °C/mop	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	O	C	H	O
I	168/16	0,930	1,511	86,81	5,62	7,57	87,27	5,46	7,27
II	184/16	1,069	1,568	82,00	5,57	12,43	82,40	5,35	12,25
III	148/10	0,972	1,525	86,12	6,10	7,78	86,58	5,77	7,65
IV	164/10	1,080	1,570	81,40	5,91	12,69	81,60	5,60	12,80

Полученные винилариловые эфиры — маслянистые жидкости. Физико-химические константы мономеров приведены в таблице.

Для полимеризации использовались свежеперегнанные эфиры. Реакцию проводили в конденсированной фазе по радикальному механизму в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (3 вес. %) при 90° в течение 100 час. Полученную смелообразную массу растворяли в бензоле, при этом полимеры дивинилового эфира 2,7-диоксиантрацена и 2,7-диоксифлуорена выпадали в осадок. Полимеры соответствующих моновиниловых эфиров осаждали из бензольного раствора метанолом. Порошки сушили до постоянного веса при 40°. Выход полимеров составлял 30—40 %.

В соответствии с химическим строением исходных мономеров I и III, а также с наиболее вероятным механизмом реакции молекулярное строение образующихся полимеров можно изобразить в виде линейной цепи, у которой конденсированные ядра находятся в качестве боковых заместителей.

Степень полимеризации данных соединений по средневязкостному молекулярному весу составляет 15—20. Полимеры имеют температуру текучести 160—170° и хорошо растворяются в бензоле, толуоле, хлороформе,  $\text{CCl}_4$ , дихлорэтане, уксусной кислоте и др.

Мономеры II и IV (дивиниловые эфиры) благодаря наличию двух функциональных реакционноспособных групп образуют полимеры сетчатой структуры, о чем свидетельствует их нерастворимость в органических растворителях и неплавкость. В полимерах дивиниловых эфиров в отличие

от полимеров моновиниловых эфиров ароматические ядра находятся в основной цепи макромолекул, что способствует повышению их термостойкости и снижению эластичности.

Рентгеноструктурные исследования показали, что синтезированные полимеры имеют аморфную структуру. ИК-спектры мономеров и полимеров и соответствующие спектрально-структурные корреляции приведены в [3].

Украинский заочный политехнический институт  
Северо-Осетинский государственный медицинский  
институт

Поступила в редакцию  
4 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Левченко, Т. Н. Плиев, Н. И. Шишкина, С. В. Тимошенко, Высокомолек. соед., A 13, 2279, 1971.
2. Ю. Л. Фролов, Ж. структ. химии, 7, 417, 1966.
3. Т. Н. Плиев, Н. И. Шишкина, А. И. Левченко, Ж. прикл. спектроскопии, в печати.

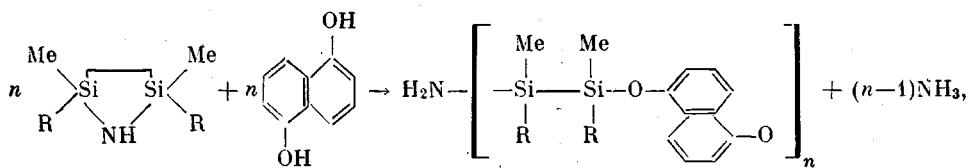
УДК 541.64 : 547.1'128

### О РЕАКЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАЗАНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ДИОЛАМИ

К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. В. Котрелев,  
Н. Г. Лекишвили, Б. А. Камаризкий, А. А. Крылов

Взаимодействие органоциклосилоксанов с ароматическими диолами протекает через раскрытие циклов по связи Si—N, последующую гетерофункциональную конденсацию амино- и OH-групп с выделением аммиака, и приводит к образованию высокомолекулярных соединений [1, 2]. Представляло интерес изучить эту реакцию на примере органоциклосилоксазанов различного строения и выяснить особенности их взаимодействия с ароматическими и кремнийорганическими диолами, а также свойства полученных на их основе полимеров.

Органоциклосилоксазаны с одной или двумя группами NH в цикле и с различным органическим обрамлением (таблица) реагируют с 1,5-дигидроксинафталином по схеме



где  $R = Me, Ph$ .

Реакция в блоке идет с оптимальной скоростью при  $150^\circ$  и через 2—3 часа заканчивается по выделяющемуся аммиаку с образованием полимеров, характеристические вязкости которых и содержание азота приведены в таблице.

В соответствии с экспериментальными данными можно предложить следующие возможные элементарные стадии реакции органоциклосилок-