

Таблица 3

Влияние УФ-облучения на $[\eta]$ и T_c полимера З-ОПФБ при 50°

Время облучения, часы	$[\eta]$, дл/г	T_c , °С	Время облучения, часы	$[\eta]$, дл/г	T_c , °С
0	0,066	-68	17	0,038	-91
7	0,043	-88	25	0,036	-92
11	0,039	-90			

Из табл. 1 следует, что с увеличением времени полимеризации характеристическая вязкость полимера З-ОПФБ сначала уменьшается, а затем начинает расти, что свидетельствует о наличии двух конкурирующих процессов, ответственных за длину полимерной цепи.

Образующиеся при окислительной фотополимеризации З-ОПФБ полимеры содержат в основной цепи наряду с окисными перекисные группы, причем с повышением температуры полимеризации количество перекисных групп падает и одновременно снижается температура стеклования (табл. 2). При нагревании или под воздействием УФ-излучения перекисные группы в полимере частично превращаются в окисные, частично разрушаются. В этом случае также наблюдали снижение температуры стеклования (табл. 3).

Суммарный квантовый выход процесса окислительной фотополимеризации З-ОПФБ составляет 85 ± 5 вес. % (для ГФП, по данным [2], квантовый выход равен 10—60 вес. %).

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

Поступила в редакцию
2 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

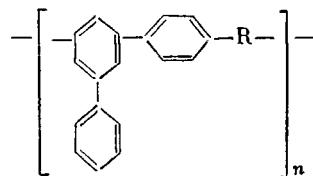
1. В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина, Фторсодержащие гетероцепные полимеры, «Наука», 1973.
2. D. Sianesi, Polymer Preprints, 12, 411, 1971.
3. D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. C. Bernardi, G. Coporiccio, Chimica e industria, 50, 208, 1973.
4. В. П. Сас, Л. С. Бреслер, С. В. Соколов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 459, 1972.

УДК 541.64 : 542.954

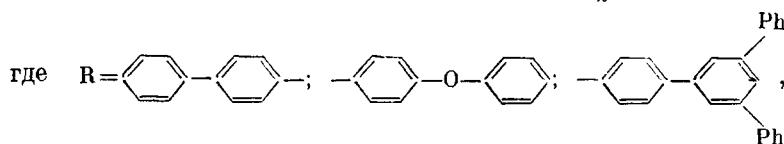
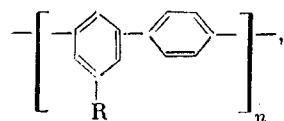
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ
С АРИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ЦЕПИ

В. В. Коршак, М. М. Тепляков, И. А. Хотина,
В. П. Чеботарев

Метод синтеза полифениленов, заключающийся в совместной поликликлоконденсации кетала я ацетофенона с кеталами различных диацетилариленов [1, 2], приводит к полимерам, содержащим 1,3,5-замещенные бензольные циклы общей формулы



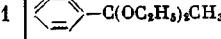
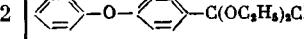
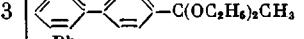
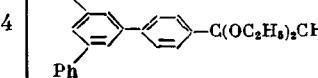
Дальнейшая термообработка этих продуктов дает полимеры полифениленового типа сетчатого строения. Как было показано [2], наибольшей термостойкостью обладают полимеры на основе кеталей *n*-диацетилбензола и 4,4'-дикацетилдифенила. Введение в основную цепь полимера мостико-вых групп типа —O—; —CH₂— приводит к понижению термостойкости полимеров. С точки зрения сохранения высокой термостойкости и увеличения растворимости и текучести на стадии растворимых продуктов, наиболее целесообразным является создание полностью ароматической основной полимерной цепи с различными боковыми заместителями. Исходя из этого, мы синтезировали полифенилены общей формулы



совместной полициклоконденсацией диэтилового кетала *n*-диацетилбензола и диэтилового кетала соответствующего метиларилкетона, взятых в эквимольном соотношении. Свойства синтезированных полифениленов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полифениленов, полученных совместной полициклоконденсацией кеталей *n*-диацетилбензола и различныхmonoацетильных соединений в соотношении 1 : 1

Полимер, №	Исходный кеталь моноацетиларилена	Мол. вес (эбулиос- копечес- ки в хло- роформе)	Количе- ство концевых групп по данным ПМР	$\eta_{\text{пп}}, \text{dl/g}$ (0,5%-ный раствор в хлорофор- ме, 20°)	Раст- вори- мость в толуо- ле при 20°, г/л	Элемен- тный сос- тав, % *		Темпера- тура текущи- сти, °С
						С	Н	
1		1500	2,7	0,08	24	89,30	5,93	160
2		3100	1,8	0,06	30	89,38	6,21	130
3		1280	1,7	0,04	33	85,5	5,22	160
4		2750	2,6	0,08	50	85,23	5,47	165
						88,38	6,38	
						91,50	6,61	
						91,73	5,80	

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено в перерасчете на две концевые кетальные группы.

Предполагаемое строение полифениленов подтверждают данные элементного анализа, ПМР- и ИК-спектров. В спектрах ПМР всех полифениленов имеется сигнал $\tau = 7,4$ м.д., отвечающий сигналу метильных протонов и триплет в области $\tau = 2,2$ — $2,8$ м.д., отвечающий сигналам протонов бензольных ядер [3]. Количество концевых групп, определенное из интегральных кривых спектров ПМР, близко к двум.

В ИК-спектре полифениленов присутствует характерная полоса поглощения 880 cm^{-1} , отвечающая внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н-связей 1,3,5-триарилзамещенного бензольного ядра [4]. Кроме того, в спектрах всех полученных полимеров имеются полосы 1070 и 1680 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи С—О и С=О в

концевых кетальных и ацетильных группах соответственно [5]. Последние могут образовываться при гидролизе кетальных групп в процессе удаления следов катализатора.

Все полученные полифенилены обладают хорошей растворимостью; наилучшая растворимость — в дихлорэтане, диоксане и хлороформе ($\sim 150 \text{ г/л}$); более низкая — в толуоле (до 50 г/л). Как и следовало ожидать, при введении объемистых заместителей растворимость олигомеров

Рис. 1. Кривые текучести полифениленов, термообработанных при 450° . Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам в табл. 1

Рис. 2. Кривые ДТГА полимеров, термообработанных при 450° (1—4) и 350° (1'—4')

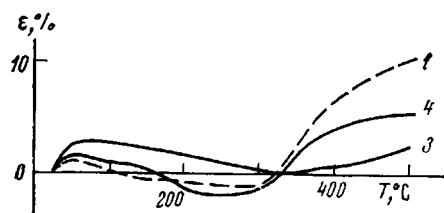


Рис. 1.

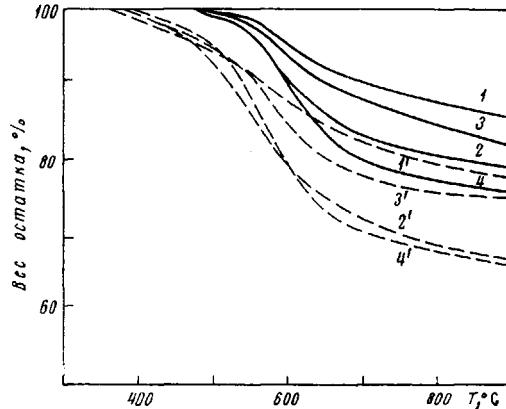


Рис. 2.

увеличивается: наибольшую растворимость имеет полимер, в котором замещающей группировкой является радикал 1,3,5-трифенилбензола. Следует заметить, что растворимость полимеров с мостиковыми группировками в основной цепи [2] ниже, чем полимеров с замещающими группировками.

Температуры текучести для всех синтезированных полифениленов лежат в интервале 130 — 165° (табл. 1).

Все полученные полифенилены подвергали термообработке при 350° в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или без нее при 450° . В ИК-спект-

Таблица 2

Влияние температуры термообработки на относительное содержание 1,3,5-замещенных фенильных колец в цепи полимера

Температура термообработки, °С	Соотношение оптических плотностей D_{880}/D_{1600}^* для полимеров (см. табл. 1)		
	1	3	4
20	0,116	0,082	0,243
350	0,388	0,972	0,558
450	0,268	0,280	0,480

* 880 см^{-1} — внеплоскостные деформационные колебания связей C—H 1,3,5-замещенного бензольного цикла; 1600 см^{-1} — валентные колебания связей C=C бензольных колец.

рах полимеров, подвергавшихся термообработке при 350° , присутствовали очень слабые полосы при 1070 и 1680 см^{-1} , относящиеся к кетальным и ацетильным группам соответственно [5]. В спектрах полимеров, подвергавшихся термообработке при 450° , эти полосы отсутствовали полностью. Исчезновение концевых групп связано с дальнейшим протеканием реакции конденсации, что подтверждается увеличением содержания 1,3,5-замещенных бензольных колец (табл. 2).

Некоторое уменьшение содержания 1,3,5-замещенных бензольных кольц в полимерах, термообработанных при 450°, вероятно, связано с отщеплением фенильных радикалов при этой температуре, как это было замечено в случае фенилированных полифениленов [6].

Определение теплостойкости на пластометре [7] при удельной нагрузке 200 кГ/см² для полимеров, обработанных при 450°, показало (рис. 1), что они обладают высокой теплостойкостью и претерпевают незначительную деформацию при нагревании до 500°, за исключением полимера, содержащего феноксибензольные заместители.

По данным ДТГА (рис. 2) полимеры, подвергшиеся термообработке, являются достаточно термостойкими. Начало потерь в весе для полимеров, прогретых при 350°, лежит в интервале 470—480° и потери возрастают в ряду полимеров 1 < 3 < 2 < 4 (табл. 1).

Повышение температуры прогревания до 450° приводит к повышению температуры начала разложения до 520—540° и уменьшению суммарных потерь при 900°, однако характер зависимости термостойкости от природы заместителя сохраняется. Следует отметить, что введение мостиковой кислородной группы в боковую цепь полимера приводит к повышению температуры начала потерь в весе на 60—70° по сравнению с полимером, содержащим мостиковую кислородную группу в основной цепи [2].

Полифенилены получали по методике [2] полициклоконденсацией в растворе кеталия *n*-диацетилбензола с соответствующим кеталем моноацетиларилена при эквимольном соотношении. Кетали моноацетилариленов были получены из соответствующих моноацетилариленов по методике [8]. Термообработку полифениленов проводили в атмосфере инертного газа в конденсационных пробирках в течение 4 час. при 350° в присутствии 10 вес. % *n*-толуолсульфокислоты или при 450° без катализатора.

ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-10; ПМР-спектры — на приборе Perkin-Elmer R-12 (60 Мегц) в растворе в хлористом метилене.

Температуру текучести определяли на пластометре [7]. ДТГА проводили на термовесах фирмы «DAM» со скоростью подъема температуры 5 град./мин в атмосфере гелия.

Растворимость полифениленов определяли следующим образом: 0,05 г полифенилена заливали 1 мл растворителя, выдерживали в течение 2 час. при 20° и определяли количество нерастворимой части.

Авторы выражают благодарность В. Г. Данилову за снятие термогравиметрических кривых.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Авт. свид. 416369, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 7, 78.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 702, 1972; Высокомолек. соед., A16, 494, 1974.
3. Дж. Бранд, Г. Эдинтон, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», 1967, стр. 90, 107.
4. H. L. McMurry, V. Thorneion, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 183.
6. H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2721, 1967.
7. Б. С. Лиознов, А. П. Краснов, Материалы и приборы для испытаний материалов, «Металлургия», 1971, стр. 96.
8. В. П. Чеботарев, М. М. Тепляков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1407.