

ЛИТЕРАТУРА

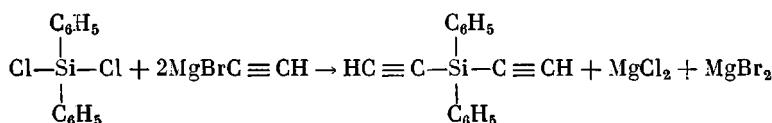
1. Л. А. Мкртчян, Диссертация, 1976.
2. Д. А. Топчев, Л. А. Мкртчян, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 226, 883, 1976.
3. D. A. Topchiev, A. I. Kurilova, T. M. Karapetadze, L. A. Mkrtchian, V. A. Kabanov, Preprints of International Symposium of Macromolecular Chemistry, Madrid, 1974, p. 23.
4. G. B. Butler, R. L. Goette, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1939, 1952.
5. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975.

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

**В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Б. С. Лиознов,
В. В. Коршак**

С целью расширения синтетических возможностей реакции полициклогидрилизации [1–3] мы провели синтез полифенилена на основе дифенилдиэтинилсилана (ДФДЭС), а также ДФДЭС и фенилацетилен (ФА). ДФДЭС был нами синтезирован по методике [4] путем взаимодействия дифенилдихлорсилана с реагентом Иоцича по схеме



Выход продукта — 72%, т. пл. 43–44° (лит. данные 44–45° [4]). Найдено, %: С 82,9; Н 5,34; Si 11,53. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Si}$. Вычислено, %: С 82,75; Н 5,17; Si 12,07.

Полициклогидрилизацию осуществляли в гептане в присутствии катализатора $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ при концентрациях исходного мономера и катализатора, использованных ранее [1] для получения полифениленов из диэтинилбензола (ДЭБ). Реакцию проводили при комнатной температуре. Исходные мономеры вводили в реакционный сосуд в виде раствора в гептане. Продукт выделяли осаждением в спирте.

Влияние условий синтеза на свойства полифениленов

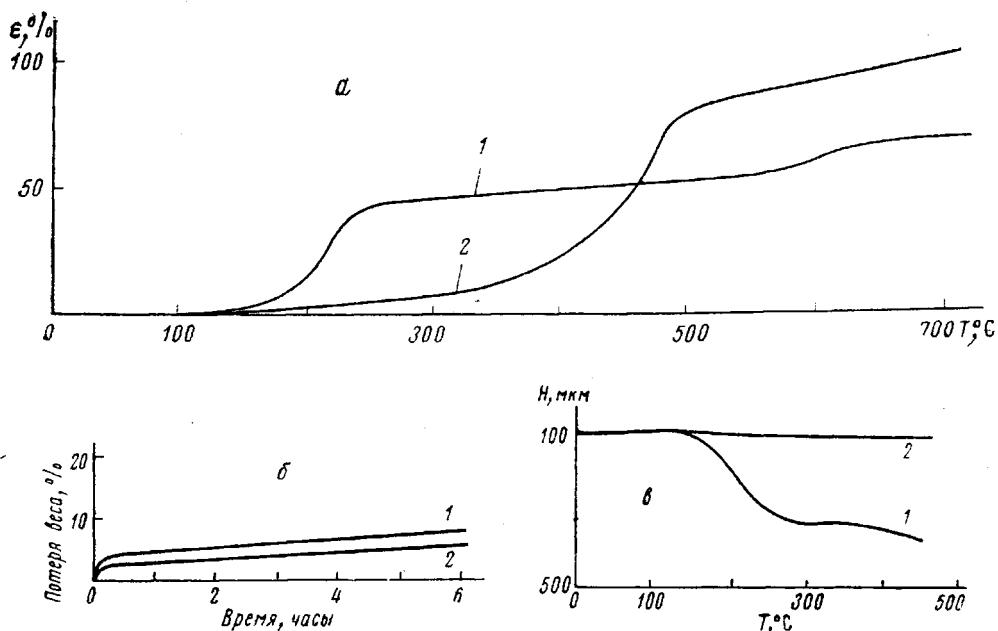
Мольное соотношение ДФДЭС : ФА	Выход поли- фениленов, %	Растворимость в бензолне и хлороформе *	Отношение этинильных групп к фениль- ным **
1:0	60	ч.р	0,081
1:0,5	35	р	0,043
1:1	70	р	0,041
1:2	55	р	0,030

* ч.р — частично растворим, р — растворим.

** Ненасыщенность по внутреннему ИКС.

Из таблицы видно, что выход продуктов реакции изменяется от 35 до 70%. Уже при мольном соотношении ДФДЭС : ФА = 1 : 0,5 образуется полностью растворимый в ароматических и хлорированных углеводородах полимер, в то время как для случая взаимодействия ДЭБ с ФА для получения полностью растворимого полимера требовалось мольное соотношение исходных мономеров 1 : 1,5 соответственно. Ненасыщенность продукта реакции уменьшается по мере увеличения доли ФА в исходной смеси мономеров.

Синтезированные полифенилены — аморфные порошки оранжевого цвета, частично или полностью растворимые в органических растворителях.



Термомеханические (а), изотермические (б) и пластометрические кривые (в) полифениленов из ДФДЭС (1) и ДЭБ (2); б — нагревание на воздухе при 300°

В процессе реакции элементный состав продукта поликлиотримеризации ДФДЭС не меняется; в ИК-спектре продукта появляется полоса поглощения 820 см^{-1} , характерная для 1,2,4-замещенного бензола, уменьшается интенсивность полосы 3300 см^{-1} , характерной для концевых этинильных групп.

Полимер из ДФДЭС имеет на термомеханической кривой четко выраженную область течения образца в интервале 180 – 240° (его относительная деформация достигает 45 %), а также область спшивания в интервале 240 – 500° , в которой деформация не изменяется; в то же время на термомеханической кривой полимера из ДЭБ отсутствует область течения образца, а деформация монотонно возрастает (рисунок, а).

Как показали изотермические исследования полимера из ДФДЭС на воздухе при 300° , потери массы образца составляют 4–8 %, что немного выше аналогичных потерь полимера из ДЭБ (рисунок, б).

На рисунке, в показаны пластометрические кривые образцов полифениленов, полученных из ДФДЭС и из ДЭБ путем формования олигомеров при 250° и при давлении 1500 кГ/см^2 . Видно, что образец из ДЭБ не обнаруживает эластических свойств, его деформация не наблюдается вплоть до температур термического разложения, в то время как образец из ДФДЭС начинает деформироваться при 180 – 200° .

Полифенилен на основе	ДФДЭС	ДЭБ (по данным [5])
Модуль упругости ($E \cdot 10^{-3}$), kГ/см^2 :		
при 23°	10,0	49
при 160°	2,5	35 (при 300°)

Меньшие значения модуля упругости полифенилена из ДФДЭС по сравнению с модулем упругости полифенилена из ДЭБ являются проявлением большей эластичности «шарнирной связи» в полимере, содержащем кремний.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., *B14*, 886, 1972.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомолек. соед., *B16*, 201, 1974.
3. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Polymer Preprints, *16*, §29, 1975.
4. L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971, p. 88.
5. H. Jabloner, L. C. Cessna, Polymer Preprints, *17*, 169, 1976.

УДК 541.64:539.3

О ФОРМЕ КРИВОЙ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ЖИДКИХ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

А. Г. Александров, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

При растяжении стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах их неупругая деформация осуществляется путем локализованного перехода в ориентированное состояние внутри специфических микротрешин [1]. Особенности процесса развития микротрешин в зависимости от величины приложенного напряжения, природы жидкой среды, геометрии образца, температуры и других условий были предметом многочисленных исследований [2–7]. В то же время имеется большое число работ, посвященных исследованию механических свойств полимеров в жидкостях [8–11]. Однако только в работах Брауна с сотр. [12–16] сделаны попытки связать процессы развития микротрешин с макроскопическими деформационно-прочностными свойствами полимера. Эти исследования были связаны с низкотемпературным (77° К) деформированием полимеров в окружении разного рода газообразных сред (CO_2 , N_2 , O_2 и др.). В данной работе сделана попытка на примере аморфного стеклообразного ПЭТФ связать механическое поведение полимера в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью с процессом развития в нем микротрешин под действием жидких сред при комнатной температуре.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 30–80 мкм. Для микроскопического исследования и механических испытаний вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 5·15 мм. Для нахождения зависимости числа микротрешин от величины деформации образцы ПЭТФ растягивали в специальном устройстве непосредственно в поле зрения микроскопа МИН-8 в соответствующей жидкости. Скорость растяжения составляла примерно 2 мм/мин. Более точно скорость растяжения оценить невозможно, так как деформацию образца периодически приостанавливали на 3–5 сек. для получения фотоснимков. После обработки полученных фотоснимков определяли число микротрешин на единицу длины образца в направлении оси растяжения от степени вытяжки. Кривые растяжения ПЭТФ в жидкостях получали по методике, описанной ранее [17] при скорости растяжения 1,67 мм/мин. В работе использовали реагенты марки х.ч. без дополнительной очистки. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены результаты подсчета числа микротрешин, возникающих в ПЭТФ при его растяжении в адсорбционно-активных средах от степени вытяжки. Хорошо видно, что число микротрешин, возникающих при растяжении ПЭТФ в *n*-пропаноле (рис. 1, кривая 1), возрастает при невысоких значениях деформации, а затем, начиная примерно с 25%, перестает изменяться. Однако в случае олеиновой кислоты (рис. 1, кривая 2) количество микротрешин при растяжении в тех же условиях оказывает-