

Интересно, что найденные величины длины связи метил — кремний в этой группировке, по данным рентгеноструктурного анализа, 1,837 Å [6] и 1,82 Å [7] отличаются от принятой для этой связи величины в полидиметилсилоксанах 1,84–1,87 Å [8].

Все полученные полимеры представляют собой твердые, хрупкие вещества (I, II) или вязкие продукты (IV, V) и растворимы в бензоле, толуоле, ксиоле, CCl_4 , плохо или совсем не растворяются в предельных углеводородах.

Термомеханические кривые полимеров сильно отличаются друг от друга в зависимости от молекулярных масс, от наличия и длины полидиметилсилоксанового звена между спироциклическими фрагментами (рис. 2). Так, шарнирное влияние диметилсилоксанового звена и, как следствие, увеличение гибкости макромолекул полимера, существенно отражается на величине T_c полимера (кривая 2).

Данные ТГА (дериватограф, скорость нагревания на воздухе 5 град/мин) приведены на рис. 3. Потери веса полимеров I и II при 450° не превышают 5–7%, а для полимера V они достигают 10% уже при 350°.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Е. А. Бурлова, Авт. свид. 602510, 1976; Бюлл. изобретений, 1978, № 14, 85.
2. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, О. В. Мукбаниани, Высокомолек. соед., B18, 359, 1976.
3. К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Д. Я. Цванкин, А. И. Ногайдели, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, М. Г. Витовская, Я. В. Генин, Г. Ф. Колбина, Высокомолек. соед., A18, 890, 1976.
4. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Д. Я. Цванкин, Н. Н. Макарова, О. В. Мукбаниани, Докл. АН СССР, 229, 1353, 1976.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 191, 347, 1970.
6. В. Е. Шкловер, П. Адъяасурэн, Ю. Т. Стручков, Е. А. Жданова, В. С. Свищунов, Г. В. Котрелев, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 241, 377, 1975.
7. Gy. Menczel, J. Kiss, Acta crystallogr., B31, 1214, 1975.
8. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 1968, № 2, 722.

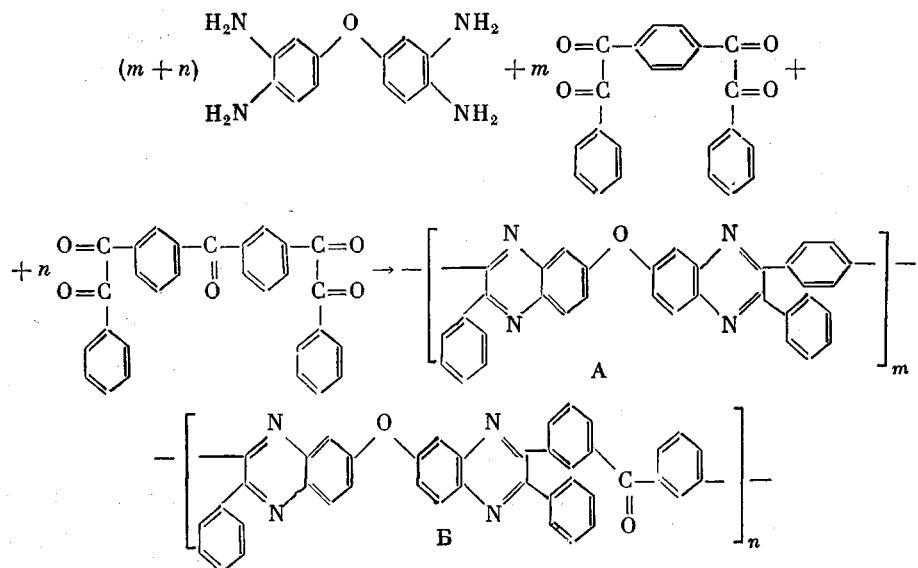
УДК 541.64:542.954

СВОЙСТВА СПИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА

Коршак В. В., Грибова И. А., Кронгауз Е. С.,
Краснов А. П., Травникова А. П., Мамацашили Г. В.,
Беломоина Н. М.

Ранее нами были показаны пути получения спитых полифенилхиноксалинов в процессе их переработки за счет реакций по концевым группам [1]. В случае полифенилхиноксалина, синтезированного из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида и 3,3'-бис-(фенилглиоксалил)бензофенона, взятых в стехиометрическом соотношении, поперечные азометиновые связи также образуются при взаимодействии концевых аминогрупп с карбонильными группами основной цепи. В результате образования спитой структуры заметно улучшаются термомеханические свойства полифенилхиноксалина. Следовало ожидать, что, изменяя количество карбонильных групп в цепи макромолекулы, можно в широких пределах варьировать свойства спитых полифенилхиноксалинов. С этой целью были синтезиро-

ваны статистические блок-сополимеры из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилосида и смеси *бис*- α -дикетонов – 1,4-*бис*-(фенилглиоксалил)бензофенона, взятых в весовом соотношении 90 : 10, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75 при соблюдении стехиометрического соотношения между тетрааминным и тетракетонным компонентами



Для сравнения были синтезированы гомополимеры из указанного тетраамина и индивидуальных тетракетонов.

Сополимеры полифенилхиноксалина получали по известной методике работы [2] при комнатной температуре добавлением к суспензии тетраамина в *m*-крезоле смеси твердых *бис*- α -дикетонов, взятых в заданных соотношениях, при перемешивании в токе аргона при общей концентрации реагирующих веществ 0,8–1,0 моль/л. Продолжительность реакции 2–3 час., выход сополимеров количественный, $\eta_{\text{пр}} = 0,7$ –1,5 дL/g. Следует отметить, что вместо *m*-крезола могут быть использованы другие растворители, например, хлорированные углеводороды [3]. Однако в этом случае для получения сополимеров при комнатной температуре за это же время необходимо добавление к растворителю катализатора (фенолы, спирты, кислоты).

Образцы для испытаний получали компрессионным прессованием при температурах 320 и 360° и давлении 660 кГ/см². Термомеханические свойства образцов исследовали на плоскостном пластометре ПП-1 [4] при нагрузке 100 кГ/см². Количество спицового полимера определяли по содержанию золь-фракции экстрагированием образцов хлороформом в течение 6 час.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые сополимеров, отпрессованных при температуре 360°. Как видно, с увеличением содержания в сополимере фрагмента Б (уменьшении количества звеньев А) температура размягчения образцов понижается. Это связано с возрастанием гибкости макромолекул полифенилхиноксалина в результате увеличения количества «шарнирных» карбонильных групп в цепи [5].

Заметное влияние оказывает введение карбонильных групп в цепь макромолекулы полифенилхиноксалина и на его деформационные свойства. Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания в цепи макромолекулы фрагментов с карбонильными группами примерно до 40–45% наблюдается уменьшение величины деформации, несмотря на возрастание гибкости макромолекул. Результаты золь-гель-анализа, представленные на рис. 3, показали, что одновременно с этим понижается выход растворимого полимера. У образцов, отпрессованных при более высокой температуре (360°), количество золь-фракции ниже, чем в случае отпрессованных при 320°.

Ранее [1] было показано, что уменьшение деформируемости и растворимости исследуемых полифенилхиноксалинов связано с образованием перечных связей в результате взаимодействия между концевыми амино-

группами и карбонильными группами макромолекул. Полученные результаты показали, что вероятность этого взаимодействия возрастает как с увеличением числа карбонильных групп в цепи, так и с повышением температуры переработки.

С увеличением содержания фрагментов Б в цепи макромолекулы свы-

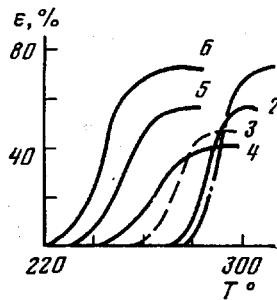


Рис. 1

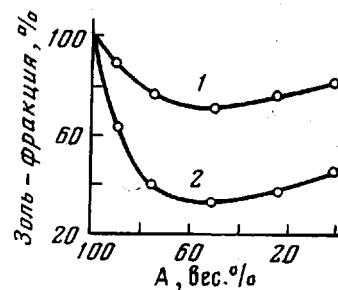


Рис. 3

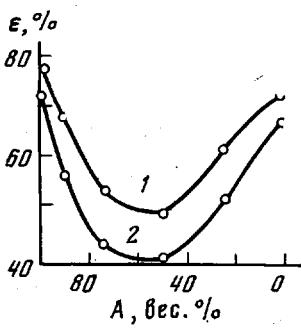


Рис. 2

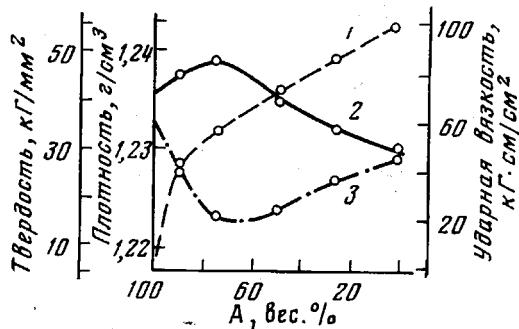


Рис. 4

Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров полифенилхиноксалина. Весовое соотношение звеньев А: 1 - 100:0; 2 - 90:10; 3 - 75:25; 4 - 50:50; 5 - 25:75; 6 - 0:100

Рис. 2. Зависимость величины деформации сжатия от содержания звеньев А в полифенилхиноксалине, отпрессованном при температуре 320 (1) и 360° (2). (Нагрузка - 100 кГ/см², температура - 300°)

Рис. 3. Зависимость количества золь-фракции от содержания звеньев А в полифенилхиноксалине, отпрессованном при 320 (1) и 360° (2)

Рис. 4. Зависимость плотности (1), твердости (2) и ударной вязкости (3) от содержания звеньев А в полифенилхиноксалине

ше 40–45% вновь возрастает деформируемость образцов (рис. 2) и наблюдается увеличение выхода золь-фракции (рис. 3). Это может быть связано с достижением предельно возможного числа поперечных связей, ограниченного количеством концевых аминогрупп. Дальнейшее увеличение числа «шарнирных» карбонильных групп в сополимере приводит к возрастанию гибкости межузловых фрагментов, которая начинает оказывать преобладающее влияние на деформируемость спицких образцов. Не исключено, что понижение выхода спицкой структуры может быть связано с возникновением таких элементов разнозвенности, как внутримолекулярные циклы [6], вероятность образования которых возрастает с увеличением числа реакционноспособных групп в цепи [7].

Полученные данные, вероятно, могут объяснить и изменение некоторых физико-механических свойств исследуемых сополимеров в зависимости от содержания карбонильных групп в цепи макромолекулы (рис. 4). Увеличение плотности отпрессованных образцов с возрастанием содержания карбонильных групп в цепи макромолекулы определяется повышением гибкости, а следовательно, понижением температуры размягчения, что

способствует лучшей упаковке макромолекул и монолитности образцов. При введении в цепь макромолекулы полифенилхиноксалина карбонильных групп показатель ударной вязкости понижается, а твердость возрастает. Это происходит в результате того, что сополимер становится более хрупким из-за образования сплитой структуры. Увеличение содержания фрагментов Б выше 40–45%, обусловливающее возрастание гибкости межузлового фрагмента сплитых макромолекул, вновь приводит к возрастанию удельной ударной вязкости и понижению твердости.

Таким образом, проведенное исследование показало, что, изменяя количество карбонильных групп в цепи макромолекул и температуру переработки полифенилхиноксалина, можно управлять процессом образования сплитой структуры и получать материалы с заданными свойствами.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Е. С. Кронгауз, А. П. Краснов, Г. В. Мамацашили, Л. И. Комарова, Пласт. массы, 1978, № 2, 9.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. М. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук, Высокомолек. соед., Б16, 509, 1974.
3. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. М. Берлин, Х. Раубах, Авт. свид. 483409, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 33.
4. Б. С. Лиознов, А. П. Краснов, В сб. Заводская лаборатория, «Металлургия», 1971, стр. 96.
5. Г. В. Мамацашили, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1977.
6. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», 1977, стр. 136.
7. И. М. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А21, 1176, 1979.

УДК 541(64+24):546.185

О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИКАПРОАМИДА, ПОЛУЧАЕМОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ H_3PO_4

Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г., Филатов В. М.

Как показано в работе [1], одна из особенностей катионной полимеризации капролактама (КЛ), катализируемой H_3PO_4 , заключается в быстром (при конверсии мономера порядка нескольких процентов) достижении стационарной концентрации растущих цепей n и последующем увеличении их степени полимеризации \bar{P} согласно уравнению

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{1}{n} \frac{d[\text{КЛ}]}{dt} \quad (1)$$

В соответствии с этим выражение для максимального значения \bar{P} имеет вид

$$\bar{P}_{\max} = \frac{[\text{КЛ}]_0 - [\text{КЛ}]_p}{n}, \quad (2)$$

где $[\text{КЛ}]_0$ и $[\text{КЛ}]_p$ – начальная и равновесная концентрации капролактама соответственно, и существенно отличается от соотношения [2, 3]

$$\bar{P}_{\max} = \sqrt{\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]_p}}, \quad (3)$$

описывающего зависимость \bar{P}_{\max} от условий гидролитической полимеризации капролактама, являющейся с этой точки зрения поликонденсационным процессом, приводящим к получению полимера с величиной $M_w/M_n=2$ [4].

Учитывая сказанное, а также заторможенность обменных реакций в безводном расплаве полиамида [5], вполне логичным представляется