

По активности влияния наполнителей на разложение дифенилфталида их можно расположить в ряд  $\text{MoS}_2 < \text{MoS}_2 + \text{Cu} < \text{Cu}$ .

В такой же последовательности, как отмечено выше (рис. 1, а), располагаются наполнители и в случае наполненного полиарилата Ф-2.

Таким образом, полученные результаты исследований как полимерных систем на основе полиарилата Ф-2, так и соединений, моделирующих строение звена полимера, показали, что их деструкция в присутствии кислорода протекает более активно, чем в вакууме, а количество выделяющихся окислов углерода определяется природой наполнителя. Влияние природы наполнителя на устойчивость фталидной группировки позволяет более обоснованно подходить к выбору наполнителей. Преобладающее влияние наполнителей на понижение устойчивости сложноэфирной связи основной цепи полиарилата по сравнению со фталидной группой предопределяет необходимость изыскания путей повышения термоокислительной устойчивости наполненных систем на основе полиарилата Ф-2.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Грибова, О. В. Виноградова, Успехи химии, 48, 177, 1979.
2. Н. М. Эмануэль, ЖВХО им. Менделеева, 11, 186, 1966.
3. В. В. Коршак, Разновидность полимеров, «Наука», 1977, стр. 92.
4. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A10, 1362, 1968.
5. Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Н. Г. Арико, Процессы окисления в природе и технике, «Наука и техника», 1978, стр. 19.
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, А. В. Виноградов, И. О. Русакова, Высокомолек. соед., A19, 2009, 1977.
7. W. Langenbeck, W. Pritzkow, Fette und Seifen, 55, 435, 506, 1953.
8. Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
9. W. Hawkins, J. Polymer Sci., A1, 3499, 1963.
10. А. И. Сиднев, А. С. Телешова, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B9, 134, 1967.

УДК 541.64:547.241

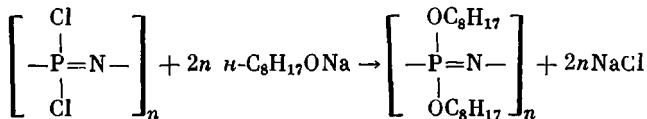
#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИОКТИЛОКСИФОСФАЗЕНА

*Биттирова Ф. А., Киреев В. В., Микитаев А. К.*

Линейные высокомолекулярные полифосфазены представляют большой научный и практический интерес в связи с наличием у них ряда специфических свойств, например, необычно широкого ММР и сложной зависимости его от условий получения и природы замещающих радикалов.

Для ряда гибкоцепных полифосфазенов обнаружено и интенсивно исследуется жидкокристаллическое состояние [1]. Однако характер образующих мезофазу структур пока еще не ясен, в частности остается неподтвержденной роль природы и размера соединенных с атомами фосфора боковых органических радикалов. С целью последующего установления относительного вклада в формирование полифосфазеновой мезофазы размера боковых алcoxирадикалов нами предприняты исследования условий син-

теза и некоторых свойств поли-ди-*n*-октилоксифосфазена (ПОФ)



Наиболее быстро максимальное замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене достигается в среде диглима (таблица, рис. 1), который был использован для последующего синтеза ПОФ. С целью понижения содержания остаточного хлора в полимере завершающую стадию реакции замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене на октилоксирадикалы проводили в диглиме при 130—140° в течение 50—60 час. Полученный после выделения полимер очищали пересаждением из раствора в бензоле ацетоном и фракционировали методом дробного осаждения 3%-ного раствора в бензоле ацетоном. Исходный ПОФ и его фракции имеют одинаковый элементный состав, совпадающий с вычисленным значением. ИК-спектры всех фракций (рис. 2) идентичны и содержат полосы поглощения, характерные для связей P=N (1250—1350  $\text{cm}^{-1}$ ), P—O—C (1020—1070 и 1220—1250  $\text{cm}^{-1}$ ), C—H (2850—2960  $\text{cm}^{-1}$ ). Отсутствие полос поглощения в области 550—650  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о полноте замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене, что подтверждается также отсутствием максимумов в области 2700—2800 и 3200—3400  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний групп P—OH и NH (они могли появиться вследствие побочной реакции гидролиза групп P—Cl).

Несмотря на идентичность состава и ИК-спектров, некоторые из выделенных фракций обнаруживают аномалии в концентрационной зависимости приведенной вязкости. Отсутствуют также корреляции между при-

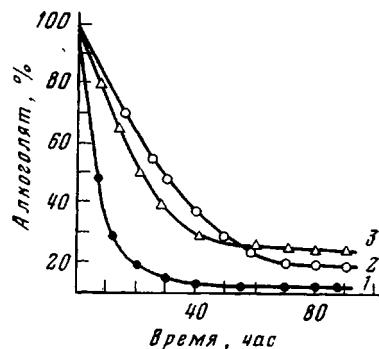


Рис. 1. Изменение содержания алкоголята в реакционной смеси в процессе его реакции с полидихлорфосфазеном в среде диглима (1), ТГФ (2) и диоксанда (3). Температура: 1 — 130, 2 — 60, 3 — 100°

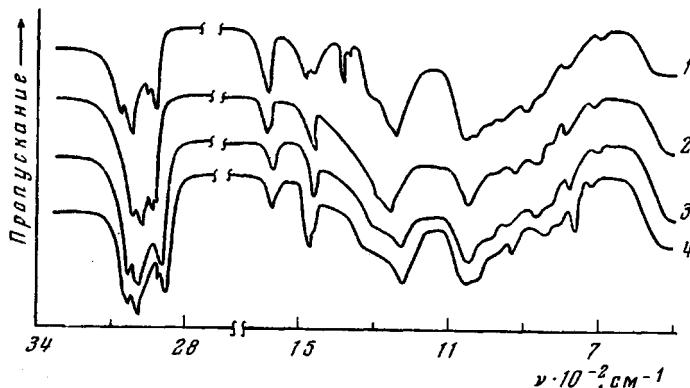


Рис. 2. ИК-спектры:

1 — исходный ПОФ, 2—4 — его фракции со значениями приведенной вязкости (0,5%-ных растворов в хлороформе при 25°), д.л./г: 2 — 0,35, 3 — 0,25, 4 — 0,14

веденной вязкостью и молекулярной массой, которая, по данным свето-рассеяния, колеблется в пределах от 700 000 до 3 000 000. Причина этих аномалий пока не ясна и требует специального исследования, возможно

#### Изменение содержания хлора в процессе синтеза ПОФ

Время реакции, час	Содержание хлора в полимере (%) при осуществлении реакции в среде		
	диглима	диоксана	ТГФ
1,5	15,2	21,8	20,1
5,0	13,0	20,1	15,3
8,5	10,8	18,4	13,4
20,0	1,8	10,0	7,0
40,0	1,3	6,9	6,8
60,0	0,5	5,6	4,2

емистых боковых заместителей, а также дефекты в основной цепи макромолекул [2]. Синтезированный ПОФ из раствора в хлороформе образует прозрачные гибкие эластичные пленки со значениями коэффициента проницаемости по  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $N_2$   $12,84 \cdot 10^{-7}$ ,  $11,88 \cdot 10^{-7}$ ,  $5,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$

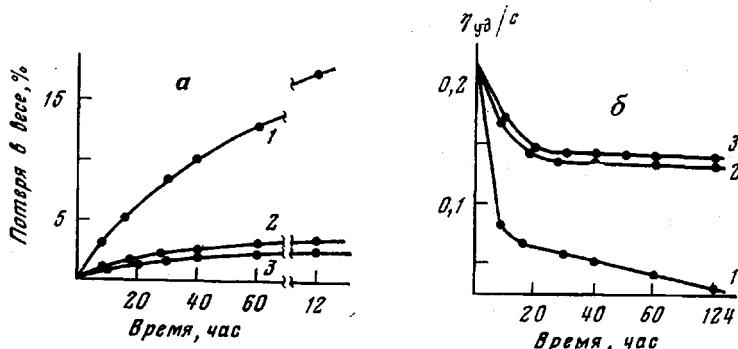


Рис. 3. Изменение веса (а) и приведенной вязкости (б) в процессе выдержки пленок толщиной 500 мкм на воздухе при 140 (1) и при 25° в 5%-ных водных растворах HCl (2) и KOH (3)

соответственно. По данным термомеханических испытаний температура стеклования ПОФ находится в интервале 40–50°; он переходит в вязкотекущее состояние при температуре выше 160°.

**Исходные вещества.** Гексахлорциклогексафазен (ГХФ) очищали сублимацией в вакууме и последующей перекристаллизацией из петролейного эфира, т. пл. 113–114°. Растворители (бензол, диоксан, ТГФ, петролейный эфир, диглим) использовали в сухом свежеперегнанном виде. *n*-Октиловый спирт сушили свежепрокаленной окисью кальция и перегоняли, т. кип. 195°.

Полидихлорфосфазен получали блочной термической полимеризацией ГХФ в стеклянных ампулах, которые вакуумировали при  $10^{-3}$  тор в течение 30 мин и запаивали в вакууме. Полимеризацию осуществляли при 250° до образования при этой температуре высоковязкой массы (40–50 час). Не вступивший в полимеризацию ГХФ отделяли многократной экстракцией петролейным эфиром. Выход полимера 40–50% от теории, приведенная вязкость 1,2–1,4 дЛ/г (0,5%-ный раствор полимера в бензole, 25°).

**Синтез полиоктилоксифосфазена.** В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, перемешивали 220 мл *n*-октилового спирта и 12 г натрия в присутствии 700 мл диглима. К полученной взвеси *n*-октилата натрия при перемешивании добавляли частями раствор 20 г полидихлорфосфазена в 400 мл бензола, перемешивали при 20° 4–5 час. Затем постепенно, отгоняя бензол в ловушку Дина – Старка, температуру реакционной среды доводили до 130–140°. Продолжительность реакции при этой температуре 50–60 час. Кон-

она связана с процессом структурообразования в растворе. При изотермическом нагревании ПОФ на воздухе при 140° происходит постепенное уменьшение его массы и приведенной вязкости без заметного изменения внешнего вида, в то же время в среде 5%-ных водных растворов HCl и NaOH деструктивные процессы выражены значительно слабее (рис. 3).

Причиной низкой термической стабильности ПОФ могут быть дестабилизирующее основную цепь пространственное взаимодействие объ-

троль реакции вели по количеству непрореагированного алкоголята, определяемому титрованием проб реакционной смеси спиртовым раствором HCl. После завершения процесса частично отгоняли в вакууме диглим и охлажденную реакционную массу выливали в избыток этанола. Выпавший полимер многократно промывали этанолом, водой и переосаждали из раствора в бензоле ацетоном. Выход полимера 70–80%.

Кабардино-балкарский государственный  
университет  
Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
4 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. N. Alexander, C. R. Desper, P. L. Sagalyn, N. S. Schneider, *Macromolecules*, **10**, 721, 1977.
2. Г. Оллок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», 1976.

УДК 541.64:547.315

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ НА АНИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Зализная Н.Ф., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э.,  
Кубасова Н.А.

В наших работах [1–4], посвященных изучению анионной полимеризации фенилацетилена (ФА), было показано, что процесс завершается при неполной конверсии мономера.

Мы высказали предположение, что этот факт обусловлен специфическим для полисопряженных систем полимер-мономерным взаимодействием. Подробному изучению этого явления и посвящено настоящее сообщение.

Известно, что неполная конверсия виниловых мономеров при анионной полимеризации, протекающей по типу «живущих» центров, может быть обусловлена либо наличием в системе полимеризационно-деполимеризационного равновесия, либо протеканием реакций, приводящих к гибели активных центров. Однако приведенные ниже данные свидетельствуют о том, что ни один из этих факторов не является причиной неполной конверсии ФА при анионной полимеризации. Изучение зависимости конверсии ФА от температуры (рис. 1) показывает, что при повышении температуры от 10 до 100° предельный выход ПФА увеличивается от 50 до 90%, что указывает на отсутствие в исследуемом интервале температур полимеризационно-деполимеризационного равновесия.

В изученном нами процессе не имеет места гибель активных центров. Действительно, по завершении полимеризации мономера присутствующий в реакционной среде макроион может вновь инициировать полимеризацию ФА и других мономеров, в частности акрилонитрила (АН). О присоединении вновь добавленной порции ФА судили как по увеличению выхода полимера, так и по убыли мономера, используя метод ГЖХ. Введение новой порции ФА приводило к возобновлению процесса, что убедительно подтверждало отсутствие дезактивации активных центров. Добавление АН в реакционную смесь после завершения процесса полимеризации ФА также вызывает полимеризацию АН с образованием блок-сополимера ФА–АН. Об образовании сополимера ФА–АН судили по ИК-спектрам продукта, тщательно отмытого от гомополимеров различными растворителями (рис. 2).

В ИК-спектре сополимера в области 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями СН-групп ароматического