

Рис. 3

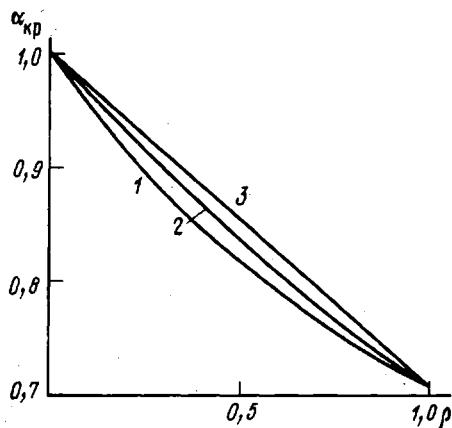


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\ln(\alpha_2/\alpha_3)$ от степени завершения реакции α при $k_2/k_3=1,87$
 Рис. 4. Зависимость $\alpha_{кр}$ от содержания трифункционального компонента при значениях $k_2/k_3=1,0$ (1), 1,87 (2) и ∞ (3)

ликонденсации с дихлорангидридом терефталевой кислоты. При нестехиометрической сополиконденсации это должно отражаться как на точке гелеобразования, так и на степени разветвленности конечного сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фармазян З. М., Павлова С. А., Дубровина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 124.
2. Фармазян З. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
3. Коган В. Б. Справочник по растворимости. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, кн. 2, с. 992.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию 17.XI.1982

УДК 541.64:542.954

ОЛИГОЭФИРКАРБОНАТПРОПАРГИЛАТЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

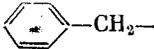
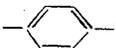
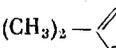
*Шерле А. И., Гусарова Е. Б., Зеленецкая Т. В.,
Сельская О. Г.*

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию нового класса полимеризационноспособных олигомеров—олигоэфиркарбонатпропаргилатов (ОКП).

ОКП получали неравновесной низкотемпературной конденсацией пропаргилового спирта с бис-хлорформатами полиолов в среде хлоралканов в присутствии пиридина как акцептора хлористого водорода [1]. Для сравнения этим же методом были получены аналоги исследуемых олигомеров, содержащие вместо пропаргилатных групп остатки аллилового спирта (ОКА).

Результаты хроматографического, химического и спектрального анализов показали, что полученные олигомеры представляют собой индивидуальные продукты (таблица).

Характеристика полученных олигомеров

Олигомер	—R— в олигомере	Элементный анализ, %		$K_{C=C}^*$ ИК/ЯМР	\bar{M}_n	n_D^{20}	Данные термического анализа: $T_5/T_0/T_{\max}^{**}$
		С	Н				
Пропагилаты							
I	—CH ₂ —CH ₂ —	53,17/53,10	4,72/4,46	2,10/2	—	1,4600	195/235/275
II	—(CH ₂) ₄ —	56,60/56,69	6,0/5,55	2,07/2	260/254	1,4606	220/230/285
III	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	52,96/53,33	5,41/5,22	2,02/2	270/270	1,4635	220/210/275
IV	—(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ —	52,14/56,37	6,08/6,08	1,74/1,66	—	1,4662	225/200/265
V	—(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₂ —	53,0/53,63	6,83/6,19	1,80/1,54	—	1,4680	230/175/260
VI	—CH ₂ —  —CH ₂ —	63,73/63,50	4,64/4,60	2,01/2,0	300/302	—	245/235/280
VII	—  —	61,00/61,31	3,69/3,65	1,98/—	—	—	245/225/285
VIII	—  —C(CH ₃) ₂ —  —	69,63/70,40	5,41/5,14	1,95/—	390/392	—	260/215/290
Аллилаты							
IX	—CH ₂ —CH ₂ —	—	—	—	—	1,4462	180/100/185
X	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	—	—	—	—	1,4533	190/140/210
XI	—(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ —	—	—	—	—	1,4608	—/125/205

* Количество полимеризационноспособных тройных связей в молекуле, определенное по данным ИК-спектроскопии и ЯМР.

** T_5 — температура, соответствующая 5%-ной потере веса образца, T_0 , T_{\max} — температура начала и максимума первого эндотермического пика (навеска образца 100 мг, скорость подъема температуры 3 град/мин).

Примечание. Т. пл. олигомера VI — 80, VII — 100 и VIII — 115°. Элементный анализ и \bar{M}_n в числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

ОКП на основе гликолей — бесцветные жидкости, вязкость и показатель преломления которых больше, чем у соответствующих аллиловых аналогов и растут с увеличением длины гликоля.

ОКП с ароматическими фрагментами в блоке — белые кристаллические вещества с температурой плавления 80—115°.

Полученные соединения растворяются в ацетоне, хлористом метиле, хлороформе, нерастворимы в воде, спиртах, эфире, ароматических углеводородах, устойчивы при длительном (свыше 4 лет) хранении на воздухе без ингибитора.

По данным термического анализа (таблица), T_g для ОКП с ароматическими фрагментами на 30—50° выше, чем у производных гликолей, что

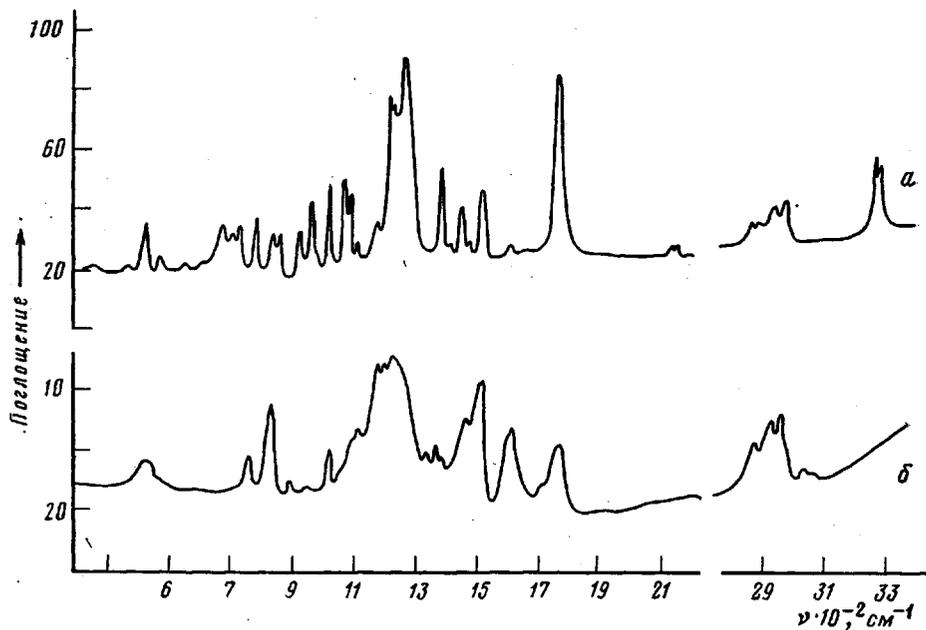


Рис. 1. ИК-спектры ОКП (а) и полимера на его основе (б)

указывает на их большую устойчивость при нагревании на воздухе. T_g и $T_{\text{макс}}$ ОКП выше, чем у ОКА, т. е. термическая полимеризация полученных соединений протекает при более высоких температурах, чем в случае их аналогов с двойными связями.

Действительно, в отсутствие каких-либо инициаторов при температурах ниже 200° полимеризация ОКП практически не наблюдается. При 200° реакция протекает медленно и достигает за 30 ч 90- и 80%-ной конверсии олигомера III и VIII соответственно. При этом скорость полимеризации, как и свойства конечных продуктов, не зависят от того, где проводилась реакция — на воздухе или в вакууме.

Использование перекисных инициаторов позволяет понизить температуру отверждения ОКП до 140—150°, однако достичь высоких значений конверсии в этом случае невозможно.

Гораздо большее влияние на полимеризацию оказывают соли переменновалентных металлов: добавка 1% CuBr или ацетилацетоната Ni позволяет вести отверждение ОКП с 90—95%-ной концентрацией при 150 и 75° соответственно.

Полимеризация ОКП сопровождается изменениями в ИК-спектрах: постепенно уменьшаются до полного исчезновения полосы 2140—2148 и 3309—3313 см^{-1} , характеризующие связи $\text{C}\equiv\text{CH}$, максимумы при 1392, 1450, 1460 см^{-1} сдвигаются в область 1405, 1460—1470 см^{-1} соответственно; возникает, постепенно увеличиваясь, полоса при 1620 см^{-1} , которая с рос-

том глубины полимеризации сдвигается в сторону коротких длин волн, занимая в случае предельной глубины положение при 1605–1602 см⁻¹ (рис. 1).

В то же время сохраняются полосы, характеризующие блок олигомера. Все это указывает на то, что полимеризация ОКП протекает по связи $-C\equiv CH$ с образованием полимерных цепей с сопряженными двойными связями, сшитых поперечными мостиками, представляющими собой насыщенные блоки исходных олигомеров.

Необычная структура полученных полимеров обусловила специфику их свойств, сочетающих характерные черты полимеров с системой сопряжения и насыщенных макромолекул.

В зависимости от глубины отверждения полимеры на основе ОКП представляют собой как каучукоподобные (глубина <70%), так и твердые (нерастворимые в органических растворителях) вещества, интенсивность

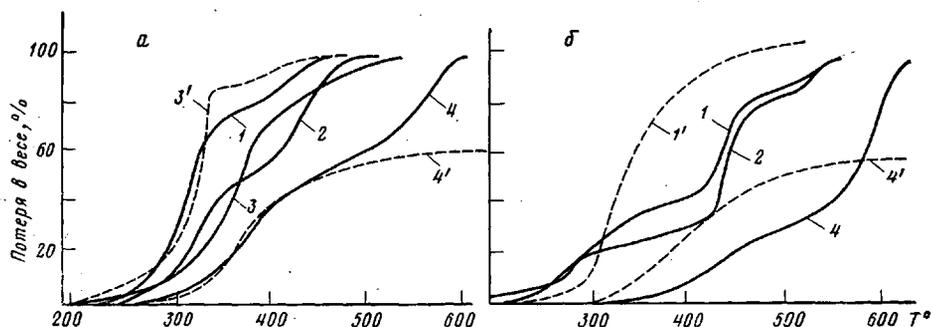


Рис. 2. Кривые ТГА на воздухе (1–4) и в вакууме (1'–4') для полимеров, полученных на основе олигокарбонатдиэтиленгликоля (а) и -диана (б), содержащих концевые метакрилатные (1), акрилатные (2), аллилатные (3) и пропаргилатные полимеризационноспособные группы (4). Скорость нагревания 3 град/мин, толщина образца 0,7 мм

окраски которых (как и их парамагнетизм) растет с увеличением глубины полимеризации и выше у полимеров, содержащих в структуре ароматические фрагменты, сопряженные с основной цепью.

Легко допустить, что это связано с большей протяженностью и большей удельной долей участков сопряжения, симбатно растущих с увеличением глубины полимеризации исследуемых олигомеров.

Абсолютные значения величин деформации и наличие S-образного участка на термомеханических кривых указывают на образование при полимеризации ОКП пространственно-структурированных густосшитых систем, подобных полиэфиракрилатам [2], с температурой стеклования 90–96° (по данным термомеханического анализа при нагрузке 2,4 МПа).

Полученные полимеры начинают терять вес при нагревании на воздухе выше 300–350° (рис. 2). При этом те из них, которые содержат в своей структуре ароматические фрагменты, оказываются более устойчивыми, чем полимеры на основе алифатических олигомеров. Сравнение кривых ТГА полимеров ОКП и ранее известных [3] аналогичного строения, не содержащих в структуре систему сопряжения, выявило гораздо большую термостабильность ОКП (рис. 2).

В отличие от насыщенных аналогов, полностью разлагающихся при нагревании в вакууме, полиэфиркарбонатпропаргилаты дают в этих условиях неразлагающийся остаток (для данных полимеров 40–45% от веса исходного образца) (рис. 2), что характерно для полимеров с системой сопряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Гусарова Е. Б., Кефели Т. Я., Филипповская Ю. М., Шерле А. И. А. с. 777044 (СССР). — Опул. в БИ, 1981, № 41.
2. Берлин А. А., Сельская О. Г. Пласт. массы, 1964, № 11, с. 10.
3. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Куреева С. М., Маршавина Н. Л., Сельская О. Г., Сивергин Ю. М., Филипповская Ю. М. Пласт. массы, 1974, № 5, с. 33.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.XI.1982.

УДК 541.64:547(241+538.241)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ТРИФЕНИЛФОСФИН — АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ НИКЕЛЯ**

*Кириленко Ю. К., Мойса В. А., Кудрявцев Г. И.,
Борисенко Л. А., Черкашин М. И.*

Каталитическая система трифенилфосфин (ТФФ) — ацетилацетонат никеля (ААН) нашла широкое применение для синтеза полиарилацетиленов, используемых в виде термостойких легко карбонизируемых волокон, абляционных покрытий, высокоэффективной модифицирующей добавки в

Условия полимеризации ФА и выход ПФА

Опыт, №	[ФА], моль/л	[ФА] /ААН	[ТФФ]/ /[ААН]	Время, ч	Т°	Общий выход, вес. %	Выход фракции, вес. %		η _{уд} мета- ноль- ной фрак- ции
							мета- ноль- ная	водная	
1	2,3	375	2	18	120	57	3	54	0,03
2	2,3	375	10	18	120	90	2	88	0,03
3	2,3	375	20	18	120	97	2	95	0,03
4	2,3	375	40	18	120	98	2	96	0,04
5	3,7	375	2	18	100	72	6	66	—
6	3,7	375	10	18	100	94	6	88	—
7	3,7	375	40	18	100	99	4	95	—
8	2,3	750	20	6,5	120	32	0	32	—
9	2,3	375	20	6,5	120	42	2	40	0,03
10	2,3	150	20	6,5	120	91	10	81	0,03
11	2,3	150	2	6,5	120	93	11	82	0,03
12	2,3	15	2	6,5	120	99	19	80	0,02
13	1,4	150	20	6,5	120	48	0	48	—
14	1,4	15	20	6,5	120	88	10	79	0,03

эпоксидное и фенолформальдегидное связующее при получении композиционных материалов [1].

В данной работе исследовалась полимеризация фенилацетиленов (ФА) в ДМФ в присутствии системы ТФФ—ААН в токе аргона.

ФА (ч.) очищали по методике, приведенной в работе [2] (т. кип. 141,7°/760 мм).

ДМФ (ч.) перегоняли под вакуумом и сушили над молекулярными ситами, прокаленными в вакууме при 300° в течение 3 ч.

Полимеризацию осуществляли в трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и трубкой для ввода аргона. ТФФ и ААН вводили в растворенном виде в начале реакции. Полученный полимер высаживали из раствора в пятикратный объем метанола, а затем после отфильтровывания выпавшего полимера (метанольная фракция) — в воду (водная фракция).

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, спектры ЯМР — на приборе «Varian FT-80A». Гель-хроматографические исследования проводили на приборе «Waters