

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) IX

1967

№ 10

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.742:678.01:54

### СШИВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ СМЕСИ АТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИБУТЕН-1 — ПОЛИЭТИЛЕН

Я. Бартона, Э. Степхникова

Процесс вулканизации смесей двух полимеров имеет не только теоретическое значение, но представляет также и практический интерес для получения различного типа сополимеров. В предлагаемой работе рассмотрено действие перекиси дикумила на атактический полибутен (АПБ) и изучены условия сшивания смеси АПБ с полиэтиленом (ПЭ) с точки зрения влияния состава смеси на образование геля и на соотношение процессов деструкции и сшивания  $p/q$  (где  $p$  — число разрывов, приходящихся на макромолекулу,  $q$  — число образований межмолекулярных связей).

#### Экспериментальная часть

В работе использовали ПЭ высокого давления (алкатен 20). АПБ очищали пересаждением ацетоном из его раствора в эфире (мол. вес 350 000). Перекись дикумила очищали перекристаллизацией из этилового спирта (т. пл. 39°). Приготовление смесей полиолефинов с перекисью дикумила, условия вулканизации и выделение продуктов реакции описаны ранее [1, 2].

Нерастворимую часть после экстракции продуктов вулканизации дихлорметаном выражали в весовых процентах от навески полимеров в смеси. Гель рассчитывали по количеству нерастворимой доли продуктов реакции после экстракции тетрахлорметаном в весовых процентах от навески полимеров в смеси. Характеристическую вязкость АПБ определяли в толуоле при 30°.

#### Обсуждение результатов

Влияние перекиси дикумила на вязкость растворов АПБ показано на рис. 1. Изменение соотношения характеристических вязкостей АПБ после распада перекиси дикумила и в ее отсутствие вызвано деструкцией полимера и образованием разветвленных или циклических структур вследствие межмолекулярного и внутримолекулярного сшивания. При экстракции продуктов реакции смеси ПЭ — АПБ дихлорметаном происходит экстрагирование только части АПБ (рис. 2). При этих условиях, как было показано ранее [1, 2], неспицтый ПЭ не переходит в раствор.

На рис. 3 изображена зависимость количества геля от концентрации АПБ в исходной смеси при концентрации 3% перекиси дикумила. Из сравнения количества геля, образовавшегося в смеси полипропилен — ПЭ при одинаковых концентрациях АПБ, следует, что количество геля в смеси с АПБ значительно ниже [3]. Это обстоятельство вызвано тем, что для образования геля решающей стадией является рекомбинация макrorадикалов, ведущая к образованию прежде всего четырехфункционального разветвления. Этот вид разветвления типичен для спицтого ПЭ. Количество геля будет, следовательно, зависеть в первую очередь от концентрации звеньев ПЭ в смеси, а также от количества макrorадикалов ПЭ и АПБ,

т. е. от соотношения констант скоростей элементарных реакций передачи [1] на АПБ и ПЭ. Можно предположить, что у АПБ, содержащего большее количество вторичных водородных атомов по сравнению с атактическим полипропиленом, это соотношение будет более высоким.

Для сравнения соотношения процессов деструкции и спшивания ( $p/q$ ) мы использовали известное отношение, видоизмененное для

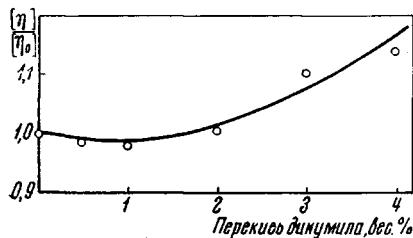


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $[\eta]/[\eta_0]$  для раствора АПБ в толуоле при  $30^\circ$  от концентрации перекиси дикумила

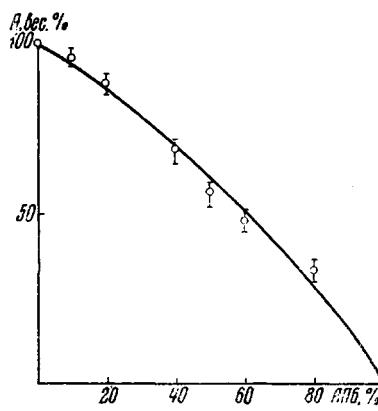


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества нерастворимой фракции ( $A$ ) после экстракции продуктов реакции дихлорметаном от концентрации АПБ в его смеси с ПЭ.

Условия реакции: время — 4 часа, температура —  $145^\circ$ , концентрация перекиси дикумила — 3 вес. %

полимеров с наиболее вероятным МВР [4]. На рис. 4 приведена зависимость  $s + s^{0.5}$  ( $s$  — золь-фракция) смеси АПБ — ПЭ от обратной концентрации перекиси дикумила. Отсутствие линейности для указанной зависи-

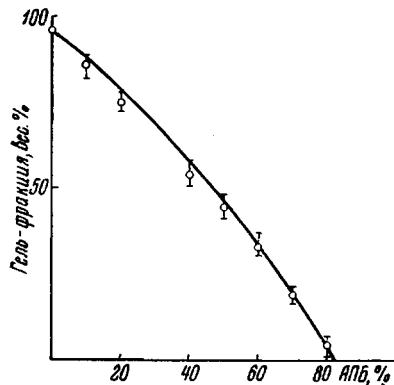


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества геля от концентрации АПБ в смеси с ПЭ

Условия реакции см. рис. 2

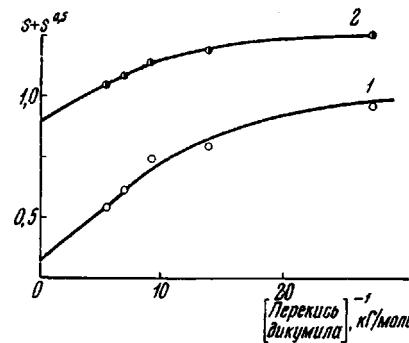


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $s + s^{0.5}$  от обратной величины концентрации перекиси дикумила (моль/кг) для смеси АПБ — ПЭ

Количество АПБ (вес. %): 1 — 20, 2 — 40

мости определяется широким МВР полимеров в смеси. Однако, как было показано, для полистирола это не влияет на величину соотношения  $p/q$ . Из рис. 4 были рассчитаны значения соотношения  $p/q$ , равные 0,9 и 0,3 при содержании АПБ в смеси в количестве соответственно 25,0 и 11,1 мол. %. Это соотношение  $p/q$  имеет большие значения, чем соответствующие значения для смесей атактического полипропилена с ПЭ, например при концентрациях 14,1 и 30,7 мол. % атактического полипропилена в смеси  $p/q = 0,24$  и  $0,50$ , соответственно [3].

## Выходы

1. Разложение перекиси дикумила в атактическом полибутене-1 (АПБ) и в смеси АПБ — ПЭ (полиэтилен) приводит к деструкции и сшиванию полимеров, соответственно.
2. Количество гель-фракции, образовавшейся в смеси АПБ — ПЭ, уменьшается, а соотношение процессов деструкции и сшивания ( $p/q$ ) растет с увеличением концентрации АПБ в смеси.
3. Сравнительное исследование процессов разложения перекиси дикумила в смесях АПБ — ПЭ и атактический полипропилен — ПЭ показало меньшую способность первой системы к образованию геля и более высокую склонность к деградации (большие величины отношения  $p/q$ ).

Институт полимеров  
Словацкой АН, Братислава

Поступила в редакцию  
1 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bartoň, M. Lazár, J. Polymer Sci., C16, 361, 1967.
2. M. Lazár, J. Bartoň, Chem. zvesti, 20, 28, 1966.
3. J. Bartoň, Chem. zvesti, 20, 169, 1966.
4. A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
5. W. W. Graessley, J. Phys. Chem., 68, 2256, 1964.

УДК 541.64 + 678.675

## СИНТЕЗ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОИМИНОВ

*B. B. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова*

Ранее нами было показано [1], что полипиромеллитимидоамиды, полученные из дигидразидов ароматических и алифатических кислот и пиромеллитового диангидрида, обладают достаточно высокой термостойкостью; потеря в весе полимера не наблюдалась до 350°.

В этом исследовании для синтеза термостойких полимеров были использованы ароматические дигидразины, которые также подвергали конденсации с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА).

Исходными мономерами служили *n*-фенилен-, *m*-фенилен и 4,4'-дифенилендигидразины, синтезированные нами из соответствующих диаминов diazotированием и последующим восстановлением.

### Конденсация дигидразинов с ПМДА

Дигидразин	Полигидразидокислоты				Temperatura начала разло- жения поли- пиромеллит- имидоимина, °C	
	получена в диметил- сульфокисиде		получена в гексаметил- фосфорамиде			
	выход, %	$\eta_{ud}$ 0,5%-ного раствора в диметилсуль- фокисиде	выход, %	$\eta_{ud}$ 0,5%-ного раствора в диметилсуль- фокисиде		
<i>n</i> -Фенилен	68	0,17	70	0,28	290	
<i>m</i> -Фенилен	60	0,11	75	0,21	250	
4,4'-Дифенилен	57	0,16	65	0,23	380	