

Показано, что смесь ПВХ с бутадиен-акрилонитрильными каучуками СКН-18, СКН-26 и СКН-40 является совместимой системой. При некоторых соотношениях компонентов, система имеет черты двухфазной и характеризуется двумя переходами. Высокотемпературный переход относится к ПВХ, пластифицированному СКН-40, а низкотемпературный, по-видимому, связан с процессами стеклования в микрообластях, состоящих из бутадиеновых групп бутадиен-акрилонитрильного каучука.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Кироваканский государственный
институт полимерных kleев

Поступила в редакцию
23 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schmieder, in R. Nitsche, K. A. Wolf, «Kunststoffe», Berlin, 1962, s. 200.
2. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, Уч. записки МОПИ им. Н. К. Крупской, 147, 129, 1964.
3. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2041, 1956.
4. В. С. Затеев, Каучук и резина, 1965, № 12, 15.
5. В. А. Былоев, В. А. Воскресенский, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 5, 474, 1962.
6. C. C. Lee, W. Rowatti, S. M. Scina, S. G. Bobalek, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2047, 1965.
7. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1688, 1964.
8. А. Г. Кронман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1703, 1966.
9. И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова, Л. О. Бунина, Высокомолек. соед., Б10, 507, 1968.

УДК 541.64 : 678.746

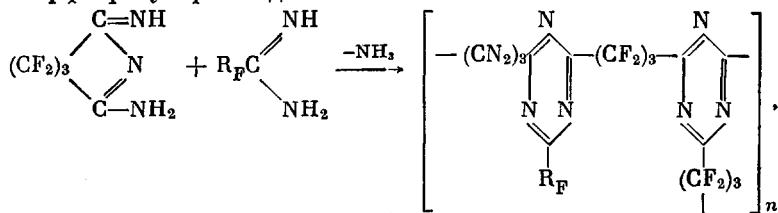
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПЕРФТОРАЛКИЛЕНТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. Б. Федорова, И. М. Долгопольский

В соответствии с требованиями специальных областей современной техники и разработкой проблемы термостойких полимеров представляют интерес полимеры с карбо- и гетероциклическими звеньями в основной цепи, в частности полимеры триазинового ряда [1].

Известные фторуглеродные эластомеры стабильны длительное время при температурах порядка 300°. Задача повышения термостойкости фторполимеров, видимо, может быть решена введением в структуру полимера кольца 1,3,5-триазина. Такой системой являются перфторалкилентриазиновые полимеры, сочетающие высокую термостойкость (~400°), превышающую термостойкость фторуглеродных эластомеров на 100°, со стойкостью к действию сильных окислителей и радиации [2—5].

С целью выяснения влияния величины перфторалкильного заместителя на условия сополиконденсации и свойства перфторалкилентриазиновых полимеров нами получены полимеры на основе C₂—C₇-перфторалкиламидинов и перфторглутароимидина по схеме:



где R_F = CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₆F₁₃.

Мономеры (перфторамидины и перфторглутароимидин) были получены из соответствующих перфторкислот путем их этерификации, аммонолиза эфиров до амидов, дегидратации амидов до нитрилов и конденсации последних с жидким аммиаком [6—12]. Следует отметить, что дегидратация диамида перфторглутаровой кислоты до динитрила по методу Мак-Би и Вайзмена проходит с выходом 30% вследствие параллельно идущей реакции образования имида перфторглутаровой кислоты. Увеличение выхода динитрила до 60% было достигнуто в результате регенерации имида в исходный диамид (раскрытием имидного цикла аммиаком), а также проведением реакции дегидратации при температурах более высоких (200—260°), чем указаны в опытах Мак-Би [11]. Перфторамидины C₅—C₇ ранее не были описаны в литературе (C₅-амидин, т. пл. 71—73°; C₇-амидин, т. пл. 85—87°).

Принцип метода синтеза перфторалкилентриазиновых полимеров, предложенный Брауном, базируется на сополиконденсации моно- и бифункциональных перфторамидинов. Моноамииды в значительной степени подавляют процесс структурирования, но не исключают его из-за значительного различия в реакционной способности моно- и бифункциональных мономеров. Величина перфторалкильного заместителя моноамидина также оказывает влияние на процесс роста цепи и оптимальное соотношение мономеров для получения высокомолекулярных и низкомолекулярных полимеров.

Показано, что, начиная с C₄-амидина, величина перфторалкильного заместителя практически не влияет на свойства полимеров и условия их получения.

Установлено, что низкомолекулярные перфторалкилентриазиновые полимеры (характеристическая вязкость в ацетоне 0,04—0,07), полученные при мольном соотношении моноамидин : глутароимидин = 1,6—1,8 : 1, свиваются перфторглутароимидином с образованием нерастворимых высокомолекулярных полимеров.

В связи с полученными данными высказано предположение, что возможный механизм образования высокополимеров свитой структуры по методу Брауна включает стадию свивания низкомолекулярных полимеров перфторглутароимидином. В пользу такого предположения свидетельствуют данные о растворимости (увеличение содержания растворимой части при повышении количества моноамидина в исходной смеси мономеров и характер растворимой части), наличие активных функциональных групп в низкомолекулярных полимерах (амидиновых, нитрильных). Сшивание перфторглутароимидином, видимо, происходит в результате конденсации вышеуказанных функциональных групп до триазинов.

Экспериментальная часть

Методика поликонденсации и характеристика полимеров. В цилиндрический реатор с двумя тубусами, снабженный пальцеобразным холодильником, вводной и выводной трубками для инертного газа, помещали смесь мономеров, которую нагревали при 180—200° до прекращения выделения аммиака. Низкомолекулярные летучие продукты удаляли дополнительным нагреванием полимера при пониженном давлении и температурах порядка 250—300°. При сополиконденсации C₂-амидина с перфторглутароимидином (ПФГИ) были получены твердые структурированные полимеры даже при соотношении мономеров 1 : 3 (ПФГИ : моноамидин). При сополиконденсации C₃-амидина с ПФГИ каучукоподобные сополимеры были получены только при соотношении мономеров 1 : 2; при дальнейшем повышении избытка моноамидина были получены низкомолекулярные полимеры.

C₄—C₇-амиидины давали высокомолекулярные каучукоподобные полимеры при соотношении мономеров 1 : 1—1,4 и низкомолекулярные полимеры при соотношении 1 : 1,6—1,8.

Температура стеклования высокомолекулярных полимеров на основе C₄—C₇-амидинов — 18—23°, низкомолекулярных полимеров (характеристическая вязкость в

ацетоне 0,04—0,07) — 25—30°. Вышеуказанные полимеры стабильны к действию органических растворителей. Экстракция растворителями была применена для дополнительной очистки сополимеров от низкомолекулярных продуктов (составляющих 10—20 вес. %). Термостойкость полимеров после обработки растворителями, определенная по потере веса в вакууме (10^{-3} мм), равна 400—420°.

Выходы

Проведен синтез спицых перфторалкилентриазиновых полимеров на основе C_2-C_7 -перфторалкиламидинов.

Показано, что, начиная с C_4 -амидина, величина перфторалкильного заместителя практически не влияет на условия получения низкомолекулярных и высокомолекулярных спицых полимеров и на их свойства.

Установлена возможность спшивания низкомолекулярных полимеров перфторглутароимидином.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Пласт. массы, 1964, № 11, 1; Успехи химии, 31, 153, 1962.
2. Н. С. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9, 1960.
3. Н. С. Brown, Пат. США 3086946, 1960, Chem. Abstrs, 59, 9813, 1963.
4. Chem. Week., 1964, № 5, 35.
5. М. П. Красуская, И. Л. Куняин, Авт. свид. 145748, 1961; Бюлл. изобретений, 1962, № 6, 51.
6. W. L. Reilly, N. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 78, 6032, 1956.
7. D. R. Husted, пат. США 2676985, 1954; Chem. Abstrs, 49, 5511, 1956.
8. E. T. McBee, P. A. Wiseman, Industr. and Engng Chem., 39, 485, 1947.
9. E. T. McBee, P. A. Wiseman, пат. США 2515246, 1960; Chem. Abstrs, 44, 9475, 1950.
10. E. T. McBee, P. A. Wiseman, пат. США 2554786, 1954; Chem. Abstrs, 45, 9555, 1951.
11. И. М. Долгопольский, Г. Б. Федорова, Авт. свид. 147183, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 10, 24.
12. D. C. Remy, пат. США 3061590, 1962; Chem. Abstrs, 58, 8057, 1963.

УДК 678.01:53

«КОНДЕНСАЦИЯ» ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА

А. А. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян

В работе [1] нами было рассмотрено влияние особенностей полимерного состояния макромолекул в растворах на термодинамику и кинетику химических реакций. На основании термодинамического анализа был сделан вывод о влиянии длины полимерной молекулы на ее реакционную способность. Кроме того, теоретически предсказаны некоторые критические явления, появляющиеся при реакциях, протекающих с изменением молекулярно-весового распределения полимера. Остановимся здесь еще на одном таком эффекте.

Рассмотрим поведение разбавленного раствора полимера, макромолекулы которого способны равновесно соединяться с помощью химических связей или каких-либо других межмолекулярных сил. Пусть при этом образуются объединенные полимерные клубки, подчиняющиеся тем же статистическим законам, что и сами полимерные молекулы. Пусть степень полимеризации исходного полимера i , начальное количество полимерных молекул N_0 , количество клубков в растворе, содержащих 1, 2, 3 и т. д. по-