

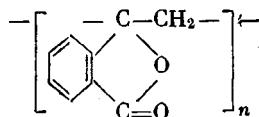
К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ БОКОВЫХ ОБЪЕМНЫХ ЦИКЛОВ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ КАРБОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. В. Коршак, С. Н. Салаэкин, С. В. Виноградова,
Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Г. Ш. Челидзе,
К. А. Бычко, Л. И. Комарова*

Известно, что введение в поликонденсационные полимеры боковых циклических группировок приводит к увеличению теплостойкости. Наибольший эффект достигается в случае, когда один из атомов основной цепи входит в состав цикла (фталидный, фталимидиновый, флуореновый, анtronовый и другие циклы) [1—5]. В связи с этим было интересно ввести такие циклы в состав карбоценных полимеров, получаемых полимеризацией, и проследить их влияние на теплостойкость.

В качестве примера мы рассмотрим полимеры, содержащие в своем составе фталидную группировку.

Ранее [6] было показано, что карбоценные полимеры, содержащие фталидную группировку



являются твердыми стеклообразными телами, обладающими высокой температурой размягчения ($\sim 250^\circ$). Однако, поскольку при $250\text{--}300^\circ$ полиметилиденфталид (ПМФ) претерпевает деполимеризацию, можно было предположить, что истинная температура стеклования T_c ПМФ лежит гораздо выше [6]. Так расчет, проведенный по уравнению

$$\lg T_c = \frac{d}{M} \sum K'_i - A^* \quad [4, 7, 8]$$

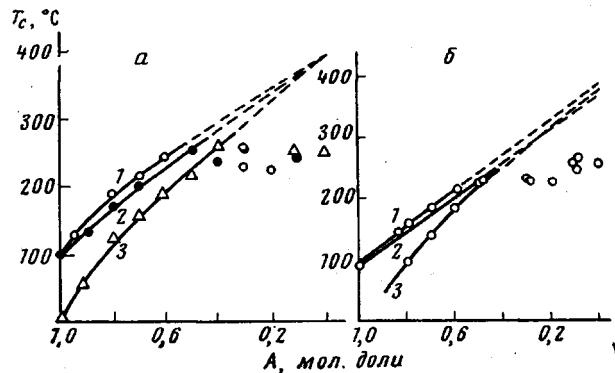
показывает, что T_c ПМФ составляет 390° . Чтобы определить температуру стеклования полимеров, для которых она лежит выше температуры термической деструкции, можно применить приемы, изложенные в работах [9, 10]. В частности, можно определить T_c ряда сополимеров метилиденфталида с различными мономерами и путем экстраполяции найти T_c чистого ПМФ.

Для проверки высказанных предположений, а также экспериментального определения T_c ПМФ, был синтезирован ряд сополимеров метилиденфталида со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, метилакрилатом и другими мономерами. Сополимеры получали блочной полимеризацией соответствующих мономеров, взятых в различных соотношениях, в запаянных ампулах в инертной среде [6]. В качестве инициатора была использована перекись бензоила в количестве 0,1 вес. %. Полимеризацию проводили при постепенном подъеме температуры для сополимеров со стиролом от 60 до 120° , сополимеров с метилметакрилатом от 50 до 120° , сополимеров с метилакрилатом от 60 до 120° и для сополимеров с акрилонитрилом от 40 до 120° . Продолжительность полимеризации составляла до $120\text{--}150$ час. T_c полученных полимеров определяли на блочных образцах

* В этом уравнении T_c — температура стеклования, $^\circ\text{K}$, d — плотность полимера при 25° , M — молекулярный вес повторяющегося звена, $\Sigma K'_i$ — эффективный мольный объем повторяющегося звена, A — параметр данного ряда полимеров. Значения величин K'_i для различных групп и циклов приведены в [4]. Плотность ПМФ $d = 1,346 \text{ г/см}^3$, $A = -0,94$.

термомеханическим методом при сжатии * и из областей работоспособности по ранее описанному способу [8, 11].

На рисунке *a* приведены зависимости T_c , определенные термомеханическим методом, от состава сополимеров метилиденфталида со стиролом, метилметакрилатом и метилакрилатом. Из рисунка, *a* видно, что при уменьшении содержания в сополимерах метилметакрилата или стирола до 0,5, а метилакрилата до 0,4 мол. долей, T_c сополимеров плавно увеличивается с ростом концентрации метилиденфталида **. Дальнейшее увеличение концентрации метилиденфталида в сополимерах уже не приводит к повышению их температур стеклования, которые остаются постоянными и лежат в интервале 220—250°. Причем следует заметить, что в этой об-



Зависимость T_c , определенной термомеханическим методом (*a*) и из областей работоспособности (*b*), от состава сополимеров

Сополимеры на основе: 1 — стирола, 2 — метилметакрилата, 3 — метилакрилата. А — стирол, метилметакрилат, метилакрилат

ласти концентрации наблюдается некоторый разброс значений по температурам стеклования, вызываемой процессами термодеструкции.

Из рисунка *a* видно, что зависимость T_c от состава компонентов не является линейной, но обнаруживает небольшую кривизну. Аналогичные эффекты наблюдались для сополимеров на основе метилметакрилата в ряде работ, обобщенных в обзоре [9]. Там же приведен ряд примеров экстраполяции зависимостей T_c от состава.

Экстраполяция полученных нами зависимостей T_c сополимера от содержания с в сополимерах стирола, метилметакрилата и метилакрилата к $c = 0$ показывает (рисунок), что истинная T_c ПМФ лежит в области 370—380°. Это экспериментально найденное значение T_c хорошо совпадает с расчетным значением (390°). Для подтверждения полученных результатов нами была изучена аналогичная зависимость T_c от с сомономеров в сополимерах (рисунок, *b*), в которых T_c определяли по областям работоспособности. Это дает возможность более точно найти значение T_c для всех исследуемых гомо- и сополимеров.

Экстраполяция этих зависимостей к $c = 0$ также приводит к величине T_c для ПМФ, лежащей в той же области температур, 370—380°.

Таким образом, наличие в составе карбоцепного полимера боковых циклических группировок, один из атомов которых входит в состав основной цепи, как и в гетероцепных полимерах, приводит к резкому повышению теплостойкости. В таких системах теплостойкость превышает термо-

* При термомеханических испытаниях скорость подъема температуры составляла 80 град/час. Испытания проводили при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм.

** Состав испытываемых образцов сополимеров со стиролом проверяли по ИК-спектрам. Полученные результаты по составу сополимеров близки к исходным соотношениям взятых в реакцию мономеров (отклонения не превышают 5—7%).

стойкость. Следовательно, работоспособность полимеров на основе метилиденфталида и его производных ограничивается их термостойкостью. Имея большой запас теплостойкости, можно проводить модификацию полимера за счет сополимеризации, пластификации и т. д., не опасаясь понижения его реальной T_c . В частности можно в широких пределах варьировать, например, количество пластификатора или концентрацию фталидных групп при сополимеризации с другими мономерами. В то же время, как видно из рисунка, введение в состав обычных карбоцепных полимеров даже небольших количеств фталидных фрагментов приводит к значительному повышению их теплостойкости. Путем изменения в составе сополимера количества фталидных групп можно варьировать T_c в довольно широких пределах.

Выводы

При исследовании температуры стеклования сополимеров метилиденфталида экспериментально и расчетным путем показано, что температура стеклования самого полиметилиденфталида лежит в области 370—380°.

Введение в состав карбоцепного полимера боковых фталидных группировок, один из атомов которых входит в состав основной цепи, приводит к резкому повышению теплостойкости.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Салазкин, Диссертация, 1965.
2. В. А. Панкратов, Диссертация, 1965.
3. Я. С. Выгодский, Диссертация, 1967.
4. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. И. Сидорова, Высокомолек. соед. A10, 1058, 1968.
5. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 27, 1969.
6. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., A12, 178, 1970.
7. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед. A9, 418, 1967.
8. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
9. К. Х. Иллерс, Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 98.
10. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.

УДК 678.742.2:66.085.3

РАСТРЕСКИВАНИЕ ПЛЕНОК ФРАКЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ОБЛУЧЕНИИ

**В. И. Рязанцев, А. А. Кондратьев, М. Ф. Сисин,
З. А. Санкина, Т. А. Долженкова**

В развитие работ по исследованию влияния молекулярного веса и молекулярно-весового распределения (МВР) полиэтилена на физико-химические свойства [1, 2] мы производили фракционирование товарного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с целью изучения влияния молекулярного веса на характер растрескивания пленок при УФ-облучении.