

Использование в качестве инициатора H_2O_2 приводит к ряду вторичных явлений в процессе полимеризации. Являясь активными акцепторами Н-атомов, радикалы HO^\cdot вызывают, по-видимому, как деструкцию полимерных цепей, так и явления передачи цепи на полимер, что приводит к образованию моно- и полифункциональных соединений. Наличие вторичных реакций в процессе полимеризации также подтверждается более широким МВР олигомера ОБП по сравнению с МВР олигомера ОБД.

Выходы

Исследованы функциональность и молекулярно-весовое распределение олигомеров бутадиена-1,3 с гидроксильными группами и показано, что эти характеристики олигомеров зависят от типа инициатора, примененного для их синтеза.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г обран, в кн. Химические реакции полимеров, т. 1, изд-во «Мир», 1967, стр. 263.
2. Ю. Л. С пирин, Ю. С. Л и пат о в, В. К. Г рищенко, Высокомолек. соед., А10, 263, 1968.
3. R. A. H. St g e c k e r, D. M. F r e n c h, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1967, 1968.
4. Р. А. Ш лях т е р, Лекции второй школы по методам очистки и оценки чистоты мономеров и полимеров, Черноголовка, изд-во «Наука», 1968, стр. 34.
5. И. Б. Б е л о в, Э. В. К о в а л е н к о, З. Е. К о г а н, А. Е. К а л а у с, Авт. свид. 224069, 1967, Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
6. В. И. В а л у е в, Р. А. Ш лях т е р, Н. П. А п у х т и н а, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
7. В. И. В а л у е в, Р. А. Ш лях т е р, И. Б. Б е л о в, Пласт. массы, 1969, № 4, 59.
8. Б. А. Д о л г о п л о с к, Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Т. Н. К у р е н ъ г и н а, Е. И. Т и н я к о в а, Изв. АН ССР, Отд. хим. н., 1960, 311.
9. Б. А. Д о л г о п л о с к, Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Е. И. Т и н я к о в а, Изв. АН ССР, Отд. хим. н., 1958, 469.

УДК 541.64:536.58

О ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА

В. В. Коршак, Л. К. Соловьева

Вопрос о зависимости температурных характеристик, т. е. теплостойкости и термостойкости полимеров от строения элементарного звена является в настоящее время одним из важнейших вопросов полимерной химии. Успехи в выяснении этой зависимости составят, несомненно, важный этап в развитии всей проблемы связи между строением и свойствами полимеров.

Несмотря на большую актуальность этого вопроса и тот интерес, который он вызывает среди исследователей, в настоящее время имеются лишь отрывочные данные относящиеся к отдельным классам полимеров [1, 2]. Так, в [3, 4] было показано наличие связи между температурой размягчения алифатических полиамидов и содержанием амидных групп в звене, что выражалось уравнением $T_{разм} = aT_x + b$, где $T_{разм}$ — температура размягчения, a и b — константы, характерные для каждого класса полимеров, T_x — гетероцепная характеристика, представляющая отношение числа амидных групп к числу метиленовых групп в звене полиамида (мол. %).

Качественное наличие подобной связи было отмечено у четных полиамидов Хиллом и Уокером [5], а также Шампетье и Элионом [6].

Геци [7, 8] предложил метод расчета температуры плавления полимеров путем простого сложения величин мольной обратной температуры плавления звеньев полимер-

ной цепи. Этот метод был проверен на полизифирах, полиуретанах и полиамидах. В первых двух классах было получено хорошее совпадение найденных и вычисленных температур плавления.

В [9] предложено уравнение для вычисления температур плавления полиамидов и полиуретанов, содержащих фениленовые группы. Общий подход к вопросу о зависимости свойств полимеров от строения, и в особенности от величины молекулярной когезии, был предложен Марком [10] и развит Баном [11]. Однако полного соответствия между теорией и опытом здесь не наблюдается.

У полизифиров наличие зависимости теплостойкости от величины молекулярной когезии было показано в [12—14]. Аскадский [15] предложил математическое уравнение, связывающее ряд физических констант с температурой размягчения полиарилатов. Таким образом, пока еще нет общего метода, пригодного для всех типов полимеров.

Еще менее ясным является вопрос о связи термостойкости полимеров с их строением. Поэтому, очевидно, для создания общей теории о связи между тепло- и термостойкостью полимеров и их строением необходимо нахождение частных зависимостей, характерных для отдельных классов, на основе которых может быть осуществлен более общий подход.

Мы сделали попытку найти связь между температурными характеристиками, т. е. теплостойкостью и термостойкостью и строением элементарного звена на примере эпоксидных полимеров. С этой целью нами были исследованы аналогично построенные эпоксидные полимеры, синтезированные ранее путем отверждения соответствующих диглицидных эфиров тримеллитовым ангидридом [16].

На основании данных таблицы построены графики, показывающие зависимость теплостойкости и термостойкости исследованных полимеров от содержания бензольных колец в звене.

Как видно из рис. 1, а, отчетливо выявляется наличие определенной линейной зависимости, которая, несмотря на отличие в строении элемен-

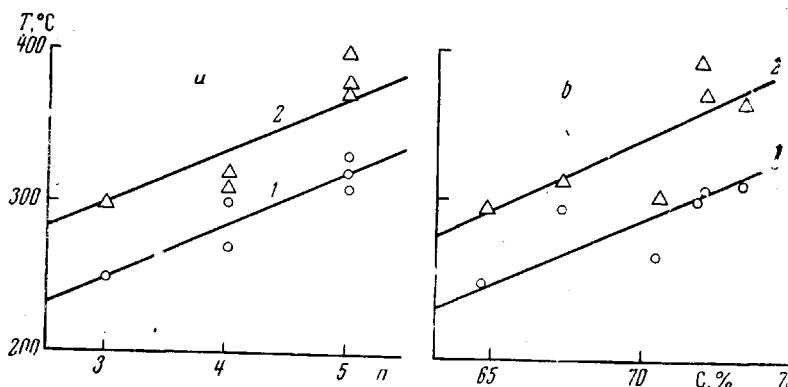
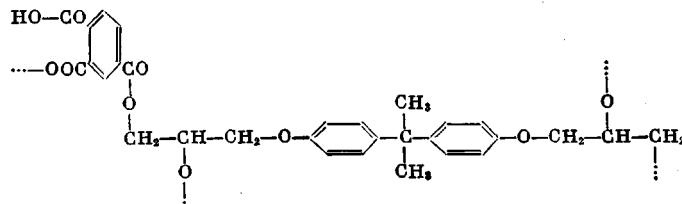


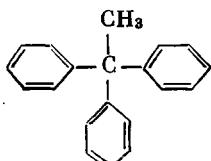
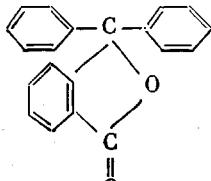
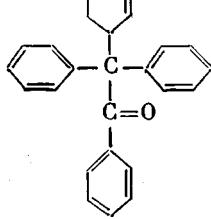
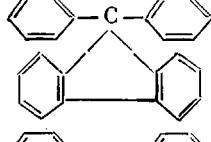
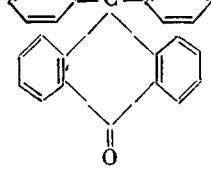
Рис. 1. Зависимость теплостойкости (1) и термостойкости (2) эпоксидных полимеров от количества бензольных колец n (а) и от содержания углерода (б) в элементарном звене,

тарного звена исследованных эпоксидных полимеров, проявляется как в случае определения физических свойств (теплостойкость), так и в химическом поведении полимеров при высоких температурах (термостойкость). При этом обе зависимости имеют симбатный характер, как это хорошо видно на рис. 1, а.

Во всех случаях термостойкость исследованных полимеров выше их теплостойкости в среднем на 50°. Это можно объяснить на основании работы [17] тем, что интенсивный распад полимеров происходит после перехода их из стеклообразного состояния в эластичное или текучее. В нашем случае теплостойкость соответствует температуре размягчения и, следовательно, только после перехода макромолекул в вязкоэластичное состояние происходит их интенсивное разрушение, выражющееся в потере веса при динамическом термогравиметрическом анализе этих полимеров.

Термостойкость и теплостойкость эпоксидных полимеров типа



| R | Число бензольных колец в звене | Термостойкость, °C | Теплостойкость, °C | Содержание углерода, % |
|---|--------------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
|  | 3 | 300 | 250 | 64,7 |
|  | 4 | 310 | 270 | 70,4 |
|  | 4 | 320 | 300 | 67,2 |
|  | 5 | 400 | 310 | 71,7 |
|  | 5 | 375 | 320 | 73,2 |
|  | 5 | 380 | 315 | 71,9 |

Интересной особенностью в данном случае является то обстоятельство, что характер замещения в бензольных кольцах и число заместителей практически не влияют на наблюдаемую картину, в то время как у большинства исследованных линейных полимеров, содержащих бензольные кольца, указанные факторы проявляются достаточно отчетливо [2]. Понятно, что эту особенность в поведении данной группы полимеров можно объяснить тем, что здесь мы имеем дело с сильно структурированными полимерами, в которых гибкость отрезков цепей между узлами сетки практически не проявляется ввиду малых размеров этих отрезков.

Для полученных зависимостей были составлены уравнения, связывающие тепло- и термостойкость исследованных эпоксидных полимеров с числом бензольных колец в звене. В случае теплостойкости получено следующее уравнение:

$$T_{pl} = 35n + 145,$$

где T_{pl} — теплостойкость, $^{\circ}\text{C}$, n — число бензольных колец в звене.

Для термостойкости было получено уравнение:

$$T_{rm} = 35n + 195,$$

где T_{rm} — термостойкость.

Интересно отметить, что в случае исследованных нами полимеров отмеченную выше зависимость можно выразить также и несколько иначе, как это показано на рис. 1, б. На этом рисунке показано, как зависят теплостойкость и термостойкость исследованных полимеров от содержания

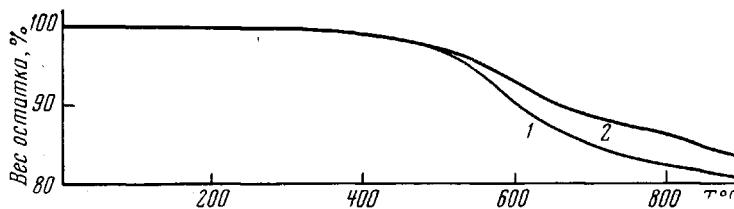


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ полифенилена, полученного по Ковачику (1) и поликлиотримеризацией диэтинилбензола (2)

углерода в их макромолекулах. Как видно из рис. 1, б, здесь также наблюдается линейная зависимость температур размягчения и разложения от содержания углерода и наблюдается симметричная зависимость между обоими графиками, обусловленная, очевидно, тем, что бензольные кольца содержат много углерода, и увеличение их числа в звене оказывает существенное влияние на элементарный состав полимера.

Эту зависимость мы также выразили в виде уравнений

$$T_{rm} = 9,7x - 334 \text{ и } T_{pl} = 8,6x - 308,$$

где x — содержание углерода, %.

Хотя мы не имеем данных, подтверждающих пригодность этих уравнений для любых значений x , однако весьма интересно воспользоваться этими уравнениями, чтобы проверить их применимость и для полимеров с большим содержанием углерода. С этой точки зрения интересным является полифенилен, содержащий 94,7% углерода. С помощью этих уравнений находим для полифенилена $T_{pl} = 506^{\circ}$, $T_{rm} = 584^{\circ}$.

Если учесть, что полифенилен, полученный Ковачиком [18], начинает разлагаться при 530° , а полученный Марвелом [19] — при 530° , то совпадение вычисленной и найденной термостойкости полифенилена можно признать удовлетворительным.

На рис. 2 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа двух образцов полифенилена, которые подтверждают сделанный выше вывод.

Эти образцы были получены нами различными способами. Термостойкость первого $T_{rm} = 550^{\circ}$, а второго $T_{rm} = 570^{\circ}$, что близко к вычисленной нами величине термостойкости (T_{rm} — температура 5%-ной потери веса).

Выводы

1. Найдено, что теплостойкость и термостойкость ряда эпоксидных полимеров возрастают при увеличении содержания бензольных колец или углерода в элементарном звене макромолекул.
2. Обнаружено наличие симметрии в изменении теплостойкости и термостойкости исследованных полимеров, соответственно с изменением их состава и строения.
3. По предложенным формулам вычислена термостойкость полифенилена и показано, что она согласуется с экспериментальными данными.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 261, 1954.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 121, 460, 1958.
5. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609, 1948.
6. G. Chaptetier, R. Aelion, Bull. Soc. chim. France, 1948, 683.
7. I. Gezey, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 428, 1965.
8. И. Гедци, Высокомолек. соед., Б9, 81, 1967.
9. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов, Химия и химич. технология, 1958, № 4, 106.
10. H. Mank, Industr. and Engng Chem., 34, 449, 1343, 1942.
11. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1473, 1959.
13. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Гетероцепные полизифиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 228.
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
15. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
16. В. В. Коршак, Л. К. Соловьева, И. В. Каменский, Высокомолек. соед., А12, 150, 1970.
17. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
18. P. Kovacis, R. M. Lange, J. Organ. Chem., 28, 968, 1963.
19. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.

УДК 541.64:542.952/954

ПОЛИМЕРЫ ЭФИРОВ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*P. M. Минкова, Г. М. Лучина, С. А. Плоткина,
И. А. Арбузова*

Ранее нами была изучена полимеризация и некоторые свойства полимеров эфиров муконовой кислоты [1].

В данной работе изложены результаты изучения синтеза полимеров эфиров сорбиновой кислоты.

В литературе описаны полимеры 1,4-транс-конфигурации регулярной структуры, полученные полимеризацией эфиров сорбиновой кислоты в присутствии катализаторов анионного типа [2]. Полимеры эфиров сорбиновой кислоты, полученные по радикальному механизму, изучены сравнительно мало. Имеются указания об образовании димеров метилового эфира сорбиновой кислоты при нагревании мономерного эфира от 190 до 230° [3, 4]. Известно, что оксиэтиловый эфир сорбиновой кислоты образует