

ЛИТЕРАТУРА¹

1. Л. Д. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
2. Е. И. Алексеева, Ж. общ. химии, 15, 1426, 1934.
3. Т. Alfrey, C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
4. В. А. Петросян, Диссертация, 1972.
5. F. K. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. M. Fineman, S. Poss, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
7. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605.
8. В. С. Дюрибаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1962, № 2, 10.

УДК 541 (64 + 24) : 539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

*Р. А. Курбанова, А. В. Рагимов, К. А. Асланов,
Д. Е. Мишиев*

Как сообщалось нами ранее [1], при алкилировании ПС эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) наблюдаются два параллельно протекающих процесса: внедрение хлоргидринных групп в ароматическое кольцо, способствующее улучшению физико- и термомеханических свойств, и деструкция макромолекулярной цепи, приводящая к снижению молекулярной массы полимера.

Поскольку при взаимодействии ПС с ЭФБ в отсутствие ЭХГ ухудшаются его свойства, то улучшение свойств алкилированного ПС(ПСА) было объяснено внедрением полярных хлоргидринных групп в состав полимера.

В связи с тем, что свойства ПСА зависят от обоих факторов — деструкции и алкилирования, настоящая работа посвящена изучению влияния условий реакции алкилирования на ММР, состав и свойства ПС.

Образцы ПСА были получены алкилированием промышленного эмульсионного ПС ($\bar{M}_v = 500\ 000$) ЭХГ марки ч. в присутствии свежеприготов-

Влияние условий реакции алкилирования на ММР и свойства образцов ПСА
(Продолжительность реакции 6 час. при 60 (опыты 1–4), 25 (опыт 5)
и 75° (опыт 6))

Опыт, №	Условия алкилирования		Хлоргидридные группы, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$\frac{W(v)^*}{W(v)_{\max}}$	$\sigma, \text{кг}/\text{см}^2$	$\varepsilon, \%$	$a^{**}, \text{кг}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	Теплостойкость по Вика, °С
	наименование компонентов	содержание компонентов в смеси, вес. %								
1	ЭФБ	18,5								
	ПС:ЭХГ	70:30	4,9	30	8,5	2,64	584	3,6	22,0	140
2	ЭФБ	37								
	ПС:ЭХГ	70:30	4,6	17,5	7,5	1,80	485	3,0	19,0	120
3	ЭФБ	18,5								
	ПС:ЭХГ	80:20	4,4	27,5	5,5	5,14	523	3,4	19,5	130
4	ЭФБ	18,5								
	ПС:ЭХГ	90:10	3,5	27,5	5,0	8,34	500	3,1	18,5	100
5	ЭФБ	18,5								
	ПС:ЭХГ	70:30	1,2	27,5	7,5	9,5	429	2,8	14,0	95
6	ЭФБ	18,5								
	ПС:ЭХГ	70:30	4,3	17,5	10,0	1,75	558	3,2	21,0	130
7	Исходный ПС	—	70,0	—	—	—	330	1,5	14,0	78

* Для образца 2 в качестве $W(v)$ был условно выбран средний максимум, поскольку он преобладает по интенсивности.

** a — удельная ударная вязкость.

ленного ЭФБ в атмосфере очищенного азота по ранее описанной методике [1], условия алкилирования ПС приведены в таблице.

С целью получения дифференциальных функций ММР образцов ПСА использовали метод экстрагирования в колонке с температурным градиентом [2]. Длина и внутренний диаметр колонки составляли 100 и 2,5 см соответственно. В качестве насадки использовали фракцию стеклянных шариков диаметром 0,1—0,12 мм. Колонку заполняли на $\frac{3}{4}$ чистой насадкой, поверх которой помещали насадку (обычно 50 г) с нанесенным на нее полимером (0,9—1,0 г). В качестве растворителя применяли бензол (ч.д.а.), а в качестве осадителя — метanol (ч.д.а.) Нижнюю часть колонки термостатировали при 25°, верхнюю при 50°.

Элюирование осуществляли при постоянном увеличении доли растворителя в смеси растворитель — осадитель, протекающей через колонку со скоростью 8 мл/час.

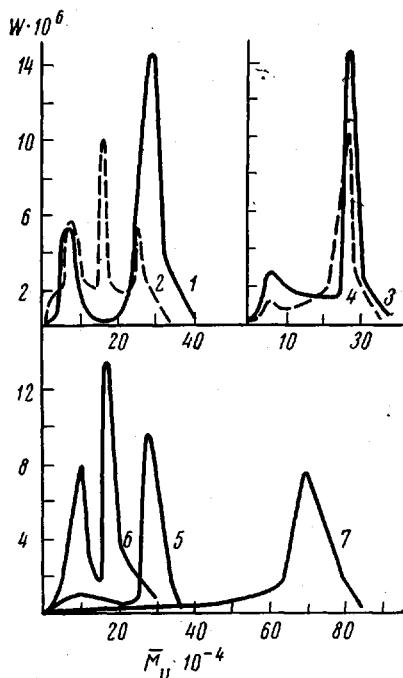
M_w фракций ПСА вычисляли по величинам $[\eta]$, определенным в бензоле при $25 \pm 0,1^\circ$ с помощью уравнения $[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} M_w^{0,72}$ [3].

Переход от результатов фракционирования к функциям ММР осуществляли по методу Шульца [4].

На рисунке приведены дифференциальные кривые ММР ПС и образцов ПСА, полученных при различных соотношениях реагентов, концентрациях катализатора и температурах. Сравнение этих кривых показывает, что наиболее характерными отличиями ММР образцов ПСА и ПС являются проявление на кривых ММР алкилированных полимеров двух максимумов (а в случае образца 2 — трех максимумов) и заметное смещение их по сравнению с максимумом исходного ПС в области низких молекулярных масс. В частности, максимумы низкомолекулярных фракций ПСА проявляются в области \bar{M}_w (н) = 50 000—100 000, высокомолекулярных M_w (в) = 175 000—275 000. Максимумы, характеризующие высокомолекулярные фракции ПСА, значительно уже максимума кривой ММР исходного ПС.

Месторасположение и высота максимумов кривых ММР образцов ПСА меняются в зависимости от изменения условий алкилирования ПС. Это особенно заметно для образцов, полученных при различных количествах катализатора, а также температурах. В частности, увеличение содержания ЭФБ от 18,5 до 37,0 вес. % в реакционной смеси при алкилировании ПС приводит к смещению максимумов низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций от значений $\bar{M}_w = 8,5 \cdot 10^4$ до $7,5 \cdot 10^4$ и от $30 \cdot 40^4$ до $17,5 \cdot 10^4$ соответственно (таблица и рисунок). При этом отношение величин максимумов высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций ($W_{(b)}^{max}/W_{(n)}^{max}$) уменьшается от 2,64 до 1,80.

Аналогичная тенденция изменения характера кривых ММР наблюдается при увеличении температуры реакции алкилирования ПС от 25 до 75°. Однако, как следует из полученных результатов, деструкция и характер кривых ММР алкилированных образцов ПС зависят главным образом от содержания катализатора.



Дифференциальные кривые ММР образцов ПСА, полученных при различных условиях. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

Определение хлоргидринных групп по элементарному хлору, а также дегидрохлорирование показывают, что в зависимости от условий алкилирования ПС их содержание в составе ПСА меняется от 1,2 до 4,9 %. Повышение температуры реакции и количества алкилирующего агента способствуют росту доли хлоргидринных групп в составе полимера (таблица), причем последнее сопровождается увеличением теплостойкости, удельной ударной вязкости, и наконец, разрывной прочности образцов алкилированного ПС. Данная зависимость нарушается лишь для образца, полученного в присутствии большого количества (37 вес. %) катализатора. Это, очевидно, обусловлено тем, что данный образец, как было показано при рассмотрении кривых ММР, значительно больше подвержен деструкции, чем другие образцы.

Сумгайитский филиал института
нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзербССР

Поступила в редакцию
15 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Садых-заде, Р. А. Исмайлова, А. В. Рагимов, К. А. Асланов. Пласт. массы, 1974, № 6, 66.
2. Методы исследования полимеров, под ред. М. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1971, стр. 342.

УДК 541.64 : 547.463.4

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАНГИДРИДОВ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Б. А. Жубанов, Л. Б. Рухина, П. Е. Мессерле

Исследование относительной реакционной способности диангидридов в реакции ацилирования аминов при синтезе полiamидокислот встречает определенные трудности ввиду быстроты протекания процесса. В последнее время появились работы, в которых эта задача решается исследованием кинетики реакции ацилирования методом ИК-спектроскопии [1—3]. Относительную реакционную способность мономеров можно оценить также при совместной поликонденсации по содержанию фрагментов сомономеров в полимере [4].

В настоящей работе приведены результаты определения относительной реакционной способности пиromеллитового диангидрида и диангидридов трициклодесцентетракарбоновых кислот при совместной поликонденсации их с 4,4'-диаминодифениловым эфиром.

Пиromеллитовый диангидрид (ПМДА) очищали сублимацией; т. пл. 284°. Диангидрид трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-деп-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола (АБ)) и его производные с заместителями в положении 7 у двойной связи — фотом (АФБ), хлором (АХБ), изопропилом (АИ) получали по реакции дленового синтеза из малеинового ангидрида, бензола или его гомологов [5]. АБ очищали сублимацией; т. пл. = 349°. АФБ, АХБ, АИ очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида; т. пл. = 312, 302 и 241° соответственно. 4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали сублимацией, т. пл. 190°.