

Таблица 2

Некоторые свойства полиимидов на основе
bis-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола (IV)

Исходный диамин	$[\eta]$ ПАК в ДМФ при 20°, д.л./с	σ_p , кГ/см²	ϵ_p , %	T_c , °C	E , кГ/см²	T_5 , °C	T_{10} , °C
V	0,62	1300	6,5	265	34 000	450	500
VI	0,6	1480	8,0	327	21 000	490	530
VII	0,65	1470	5,0	379	37 000	490	530

товой кислоты — т. пл. 313—315° и диангидрид *bis*-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола — т. пл. 286—287°.

Полиимиды получали обычным двухстадийным методом [5]. Полиамидокислоты (ПАК) синтезировали, исходя из диангидридов тетракарбоновых кислот I—IV и ароматических диаминов в растворе ДМФ или диметилацетамида. Из вязких 20%-ных растворов ПАК отливали пленки и подвергали термической имидизации [5].

Полученные полиимиды были охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектрами.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, J. Thermal Analysis, 7, 165, 1975.
2. Г. Н. Тимошенко, Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Ученые записки Ярославского технологического института, Химия и химич. технологии, 27, 78, 1971.
3. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Г. Н. Тимошенко, В. А. Казанская, Ж. органич. химии, 6, 1453, 1970.
4. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Г. Н. Тимошенко, Авт. свид. 318566, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
5. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайс, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

УДК 541.64:547.538.141

СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА
И *bis*-(*n*-ВИНИЛФЕНИЛ)АЛКАНОВ

Папукова Е. П., Ежова Н. М., Калюжная Л. М.,
Надежин Ю. С., Кузнецова Н. Н.

В работе рассмотрена сополимеризация стирола и *bis*-(*n*-винилфенил)-алканов (БВФА) формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, где $n=6$ (БВФГ) или 10 (БВФД) [1], охарактеризованы структура и свойства полученных сополимеров.

БВФА, имея близкую к дивинилбензолу (ДВБ) химическую природу, способны вступать в реакцию сополимеризации со стиролом с образованием сетчатых сополимеров с увеличенными межцепочечными расстояниями. Такие сетчатые сополимеры могут быть использованы для синтеза полиэлектролитов, характеризующихся более высокой проницаемостью по отношению к ионам органических веществ по сравнению со стиролом — ДВБ ионитами. С целью получения данных о реакционноспособности БВФА по отношению к стиролу и характере распределения поперечных связей в

сетчатом сополимере были определены параметры сополимеризации стирола в БВФА. Установлено, что сополимеризация БВФА со стиролом на малых глубинах превращения протекает по одной двойной связи, а вторая двойная связь в реакции не участвует и остается «подвешенной» в сополимере. Это позволило рассматривать реакцию сополимеризации БВФА со стиролом на начальных стадиях как бинарную и применить для расчета параметров сополимеризации модифицированную форму уравнения состава для бинарной сополимеризации, в котором за эффективную концентрацию диолефина в исходной смеси принимается концентрация его двойных связей [2, 3]. Так как состав сополимера не мог быть рассчитан по данным элементного анализа ввиду отсутствия в нем гетероатома, мы воспользовались тем фактом, что в растворимом сополимере стирола (M_1) с БВФА должны содержаться полностью не вступившие в реакцию «подвешенные» двойные связи, по содержанию которых можно рассчитать состав сополимера. Отсутствие в растворимом сополимере разветвленных и циклических структур доказывалось ПМР-спектроскопией. Сополимеры получали при трех соотношениях моно- и дивинильного соединений в исходной смеси — 20, 50 и 80 мол. % соответственно под действием перекиси бензоила в токе инертного газа при 70°. При всех соотношениях были получены растворимые сополимеры при глубине превращения 3—5 %. Содержание двойных связей в сополимере определяли меркурометрическим методом. Значения параметров сополимеризации находили как графическим, так и аналитическим методом. Получено хорошее совпадение значений r_1 и r_2 обоими методами. В системе стирол — БВФГ $r_1=1,38\pm0,07$, $r_2=0,86\pm0,3$, стирол — БВФД $r_1=1,47\pm0,05$, $r_2=0,70\pm0,04$.

Найденные величины r_1 и r_2 и их произведения, близкие к единице, указывают на произвольный порядок чередования звеньев моно- и дивинильного соединений в сополимере. Следовательно, при сополимеризации с небольшими количествами БВФА, как это имеет место при синтезе ионитов, будет наблюдаться более равномерное распределение поперечных связей по цепи макромолекул в отличие от сополимеров стирола с ДВБ.

Сетчатые сополимеры стирола с БВФА были получены сусpenзионной сополимеризацией как без телогена, так и в присутствии CCl_4 . Полученные сополимеры представляют собой сферической формы гранулы, набухающие в дихлорэтане, CCl_4 , толуоле (рис. 1) и других неполярных растворителях.

Для характеристики сетчатости полученных сополимеров, в частности плотности сеток, была оценена степень использования БВФА как спивающего агента. Учитывая, что при сополимеризации стирола с БВФА из-за стерических препятствий часть двойных связей может не прореагировать, оставаясь экранированной, была определена остаточная ненасыщенность сополимеров меркурометрическим методом. Найденное содержание двойных связей в конечных сополимерах, полученных с 2,5 и 10 мол. % БВФА, рассчитанное по отношению к одной двойной связи, составило 3 и 6 % соответственно. Данные титрования были подтверждены ИК-спектрами сополимеров, полученных в виде прозрачных пленок. В ИК-спектрах пленок не было обнаружено двойных связей. Таким образом, можно считать, что эффективность использования БВФА при сополимеризации со стиролом приблизительно равна единице. Высокая эффективность использования спивающего агента обусловлена большей длиной цепи и относительно жесткой структурой БВФА.

Для выяснения, в какой степени рассчитанное значение среднего числа звеньев стирола, заключенного между узлами спивки, отклоняется от экспериментальных данных, мы определяли плотность полимерной сетки $1/M_c$ методом равновесного набухания по уравнению Флори при использовании параметра взаимодействия полимер — растворитель для системы линейный ПС — толуол [4, 5].

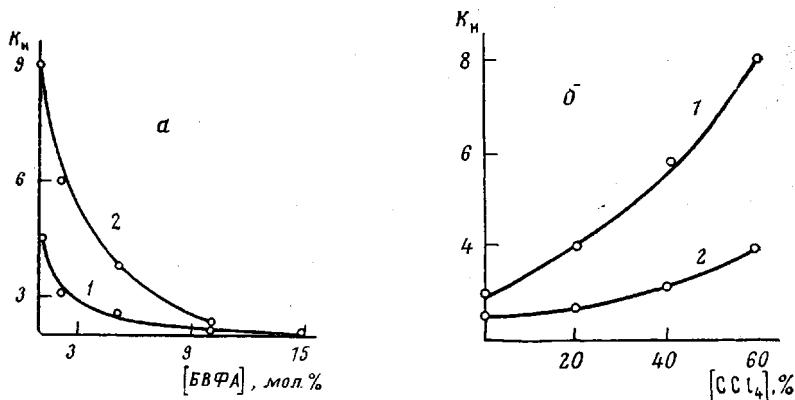


Рис. 1. Зависимость коэффициентов набухания в толуоле сополимеров стирола и БВФА от содержания дивинильного соединения, полученных:

a — без телогена (1) и в присутствии 50% CCl_4 (2); *b* — в присутствии различного количества CCl_4 с 2 (1) и 5% БВФА (2)

Найденные близкие значения средней молекулярной массы отрезка цепи между узлами спивки M_c к вычисленным из содержания дивинильного соединения указывают на малую роль физических узлов в процессе образования сеток (таблица).

При изучении сетчатости методом малоуглового рентгеновского рассеяния сополимеров стирола с БВФА в набухшем состоянии были обнаружены неоднородности электронной плотности, которые были интерпретированы как микропустоты (поры). Приближенный размер пор сополимеров стирола с БВФА в набухшем состоянии колеблется в пределах 20–100 Å, т. е. приблизительно на порядок выше по сравнению со стирол–ДВБ сополимерами.

Существенное отличие в размерах пор полученных сополимеров от сополимеров стирол–ДВБ подтверждается также кинетикой сульфирова-

Плотность сетки сополимеров стирола и БВФГ

БВФГ, %	Плотность сополимеров, g/cm^3	M_c		$1/M_c$	
		вычислено	найдено	вычислено	найдено
1	1,03	5148	5500	50	53
2	1,02	2548	2950	25	28
5	1,01	988	1150	10	11
10	1,01	468	497	4	5

ния и хлорметилирования сополимеров стирола и БВФА. Скорость сульфирования (рис. 2) незначительно изменяется в широком интервале значений спивающего агента в противоположность стирол–ДВБ сополимерам. Что касается хлорметилирования, когда в реакции участвуют молекулы больших размеров (комплекс монохлорметилового эфира и катализатора), наблюдается существенная разница в скоростях уже при малых содержаниях дивинильного компонента (рис. 3).

Сополимеризацию БВФГ и БВФД со стиролом (15–20 г) проводили в ампулах при 70° в атмосфере аргона под действием 0,125% ДАК. Обрывы реакции осуществляли охлаждением ампул (сухой лед с ацетоном). Для каждой мономерной пары получали по шесть сополимеров при исходных мольных соотношениях 80 : 20; 50 : 50; 20 : 80. Очистку сополимеров, полученных в виде вязких растворов, проводили трех-

кратным переосаждением из бензола в метанол (1 : 10), после чего определяли содержание двойных связей, не высушивая образцы во избежание спивки.

Сетчатые сополимеры стирола с 0,5, 1, 2, 5 и 10 мол.% БВФГ и БВФД получали сuspензионной сополимеризацией в 0,125%-ном растворе поливинилового спирта (ПВС-88) под действием 1% ДАК. Сополимеры очищали от непрореагировавших мономеров экстракцией дихлорэтаном в течение 10 час.

Величину равновесного набухания сополимеров стирола и БВФГ в толуоле определяли весовым методом с использованием торзионных весов ВТ-200 и центрифугированием.

Сульфирование сополимеров стирола и БВФА, предварительно набухших в дихлорэтане, проводили серной кислотой ($d=1,84 \text{ г/см}^3$) в присутствии 1% безводного

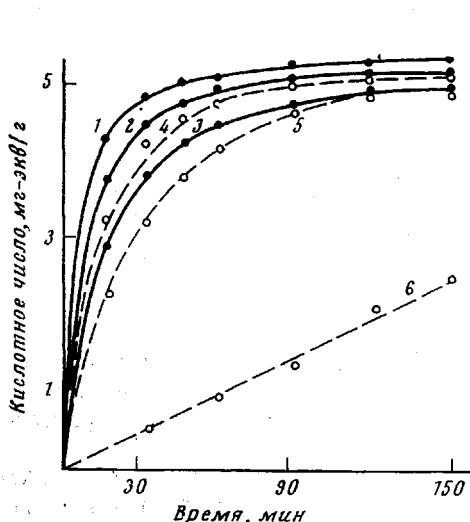


Рис. 2. Кинетика сульфирования сетчатых сополимеров в зависимости от содержания дивинильного соединения:

1 — 2, 2 — 5, 3 — 10% БВФГ; 4 — 2, 5 — 5, 6 — 10% ДВБ

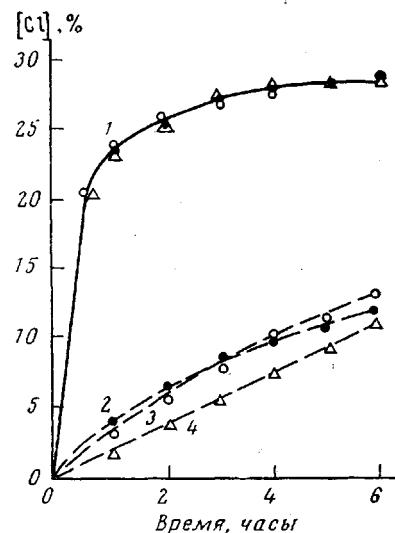


Рис. 3. Кинетика хлорметилирования сетчатых сополимеров в зависимости от содержания дивинильного соединения:

1 — 2, 5 и 10% БВФГ; 2 — 2, 3 — 5, 4 — 10% ДВБ

AlCl_3 при 80°. Емкость сульфирированных сополимеров определяли путем титрования навески в 10%-ном растворе NaCl 0,5 н. раствором NaOH . Хлорметилирование осуществлялиmonoхлорметиловым эфиром в присутствии SnCl_4 при кипении эфира.

Оценку максимальных и минимальных радиусов рассеивающей фазы сферической частицы проводили по методу, описанному в работе [6]. Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния проводили на приборе КРМ-1 в интервале углов 4'-50'. Расходимость первичного пучка составляла 2,6 угл.мин.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Папукова, Н. Н. Кузнецова, А. Н. Либелль, Н. М. Мягкова-Романова, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 600.
2. W. Gibbs, J. Polymer Sci., A2, 4809, 1964.
3. J. Malinsky, J. Klaban, K. Dušek, Collection, 34, 711, 1969.
4. F. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 495.
5. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен, сорбция органических веществ, «Наука», 1969, стр. 19.
6. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.