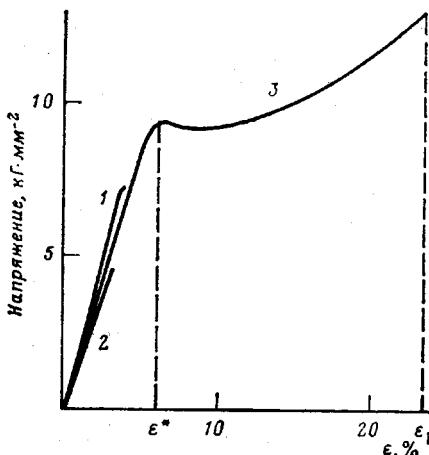


ние деформации ϵ^* при достижении предела вынужденной высокоэластичности оказалось малозависящим от содержания высокомолекулярной компоненты и λ и составляло величину 4–5 %. Величина ϵ_p повышалась с ростом содержания высокомолекулярной компоненты, но мало зависела от λ .



Диаграммы растяжения при комнатной температуре моноволокном ПС, полученных из низкомолекулярной компоненты при 190 (1), 220° (2) и из смеси с 35% высокомолекулярной компоненты при 220° (3). $\lambda=20$. Скорость растяжения $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ с} \text{с}^{-1}$

Деформационные характеристики образцов из некоторых смесей, определенные при доверительной вероятности $\alpha=0,9$, представлены в таблице.

Явление вынужденной высокоэластичности для смесей, не наблюдавшееся для низкомолекулярной компоненты, мы связываем с наличием в них высокомолекулярной компоненты. Данное явление может иметь большое практическое значение.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Логучева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б9, 252, 1967.
2. В. В. Поликарпов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А14, 1116, 1972.
3. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, № 6, 944.
4. С. Л. Добрецов, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977.

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ЗВЕНЬЕВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИПЕРФТОРОКСАЛКИЛЕНТРИАЗИНОВ

*Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Толмачева Г. М.,
Круковский С. П., Пономаренко В. А.*

Ранее нами было показано [1], что уменьшение термостойкости структурированных полиперфтороксаалкилентриазинов по сравнению с индивидуальными соединениями этого класса обусловлено наличием в этих полимерах дефектных звеньев.

Термическую деструкцию спицых полиперфтороксаалкилентриазинов исследовали также Уолл [2] и Праведников с сотр. [3]. Однако в этих работах не давалось четкого указания на химическую природу дефектных звеньев, поскольку определение их в спицых полимерах затруднительно.

В связи с этим мы исследовали линейный полиперфтороксаалкилентриазин, $[\eta] = 0,10 \text{ дL/g}$ (C_6F_6 , 20°), полученный по несколько видоизмененному методу, предложенному Дорфманом с сотр. [4], который не подвергался какой-либо специальной подготовке.

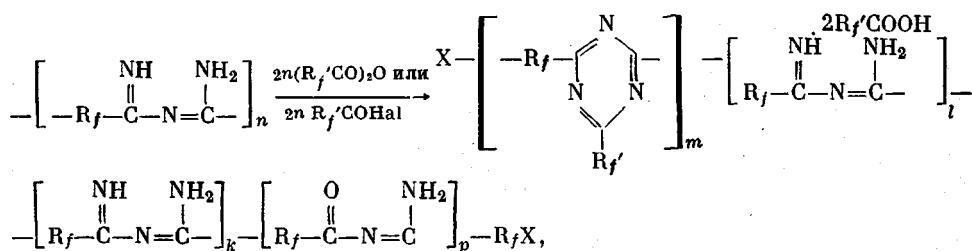
В ИК-спектре этого полимера (рис. 1) кроме полосы поглощения 1555 cm^{-1} , характерной для триазинового цикла, наблюдались еще полосы поглощения в области $1500—1800 \text{ cm}^{-1}$, присутствие которых может быть связано с наличием функциональных групп и примесей. С помощью специально синтезированных модельных соединений, а также на основании литературных данных [5] была установлена их химическая природа (таблица).

Соединения, моделирующие некоторые дефектные звенья линейных полиперфтороксаалкилентриазинов

Соединение, №	Формула *	Поглощение, cm^{-1}
I	$\begin{array}{c} \text{NH} & \text{NH}_2 \\ & \\ \text{R}_f-\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{R}_f \end{array}$	1600, 1650
II	$\left[\begin{array}{c} \text{NH} & \text{NH}_2 \\ & \\ \text{R}_f-\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{R}_f \end{array} \right]_2 \text{R}'_f\text{COOH}$	1710
III	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}_f-\text{C} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	1750

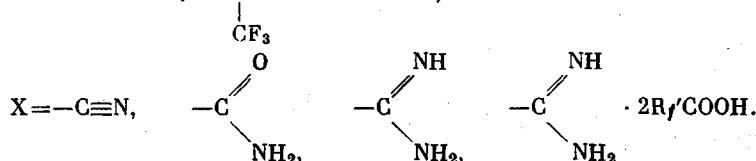
* $\text{R}_f = -\text{CF}-\left(-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\right)_n-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$; $\text{R}'_f = \text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

Таким образом, линейные полиперфтороксаалкилентриазины, полученные ацилированием — циклодегидратацией соответствующих полиимидоиламидинов ангидридами или галогенангидридами перфторалкан- или оксаалканкарбоновых кислот, представляют собой в ряде случаев полимеры с различной степенью разнозвенности, имеющие более сложное строение цепи по сравнению с принятым для них в литературе



где

$$m \ll n; \quad \text{R}_f = -\text{CF}-\text{O}-\left(\text{CF}_2\right)_5; \quad \text{R}'_f = \text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-;$$



Обычно величина m значительно больше, чем $l+k+p$. Соотношение между этими величинами зависит от ряда факторов и в том числе от методики получения полимера и полноты удаления из него побочных продуктов реакции.

Приведенные выше дефектные звенья, концевые группы, а также такие примеси, как вода, карбоновые кислоты и др., которые трудно

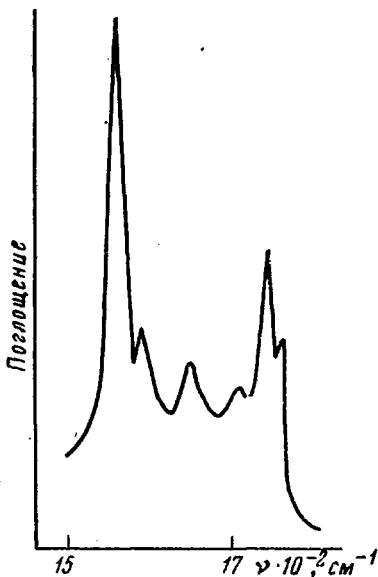


Рис. 1

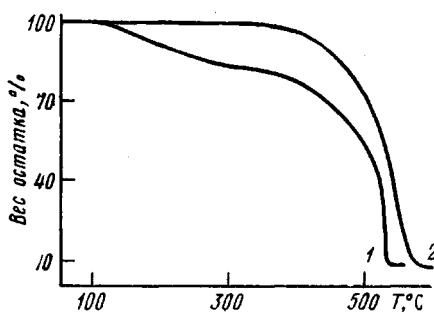


Рис. 2

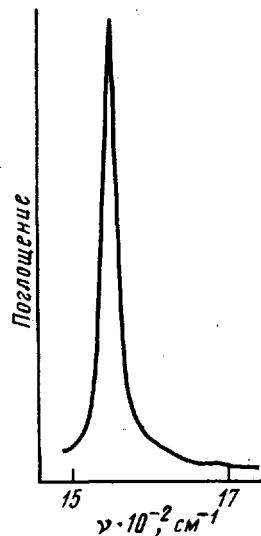


Рис. 3

удаляются из вязкого полимера, снижают термостойкость полиперфтороксаалкилентриазинов (рис. 2, кривая 1).

Если такой полимер до проведения термогравиметрического анализа прогреть в токе инертного газа до 400°, то термостойкость его резко увеличивается (рис. 2, кривая 2) как за счет разрушения дефектных звеньев и некоторых концевых групп (рис. 3), так и за счет удаления части низкомолекулярных примесей.

Модельные соединения (таблица) имели следующие характеристики:

N' -{(Перфтор-2,5,8,11-тетраметил-3,6,9,12 - тетраоксапентадецилимидоил)} - перфтор-2,5,8,11-тетраметил-3,6,9,12-тетраоксапентадецилимидин (I), т. кип. 96–106°/0,01 тор. Найдено, %: C 22,25; H 0,20; N 2,90; F 67,75. $C_{38}H_5N_3O_8F_{58}$. Вычислено, %: C 22,02; H 0,18; N 2,57; F 67,40.

Перфторметоксипропионат имидоиламидина I (II). Разлагается при нагревании. Найдено, %: C 22,03; H 0,26; N 2,09; F 64,38. $C_{38}H_5N_3O_4F_{72}$. Вычислено, %: C 21,76; H 0,24; N 2,00; F 65,30.

Амид перфтор-2,5,8,11-тетраметил-3,6,9,12-тетраоксапентадекановой кислоты (III), т. кип. $27^{\circ}/0,01$ тор. Найдено, %: С 21,85; Н 0,21; N 1,69; F 66,58. $C_{15}H_2NO_5F_{29}$. Вычислено, %: С 21,77; Н 0,24; N 1,67; F 66,63.

Строение и чистота соединений I – III подтверждены данными УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Термогравиметрический анализ выполняли на электронных термовесах «Сетарам» (Франция) в атмосфере гелия. Скорость нагревания 6 град/мин. Навеска образца 20 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10. В качестве растворителя использовали очищенный перфторгексан.

Институт органической химии
АН СССР им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
17 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пономаренко, В. Н. Шелгаев, А. Г. Кечина, А. А. Ярош, С. П. Круковский, Высокомолек. соед., A16, 553, 1974.
2. L. A. Wall, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, 65A, 227, 1961.
3. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1081, 1967.
4. E. Dorfman, W. E. Emerson, L. K. R. Carr, C. T. Bean, Rubber Chem. and Technol., 39, 1175, 1966.
5. H. C. Brown, P. D. Shuman, J. Organ. Chem., 28, 1122, 1963.

УДК 541.64:547.1'128:539.2

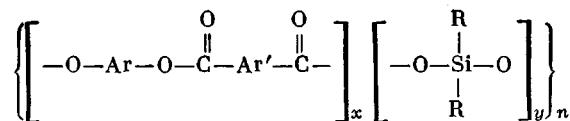
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕР ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРЫ АРИЛАТСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Рамш А. С., Сидорович Е. А., Грязнова Г. В.,
Кувшинский Е. В.

Арилатсилоxановые блок-сополимеры представляют собой типичные сегрегированные системы [1, 2], свойства которых определяются полнотой их фазового разделения и характером надмолекулярных структур.

Так как эти полимеры перерабатывают только выпариванием из растворов, можно ожидать, что характер образующихся сегрегационных структур монолитов в первую очередь будет определяться природой растворителя, из которого отливают пленки.

Ранее было изучено влияние добавки селективного растворителя гибкого блока (гексана) к исходному раствору блок-сополимера в хорошем в термодинамическом отношении растворителе (хлороформе) на реологические свойства растворов и прочностные свойства отлитых из них пленок [3, 4]. В настоящей работе исследованы деформационные, динамические механические и фотоупругие свойства арилатсилоxановых блок-сополимеров структуры $(AB)_n$.



с $n=6-8$ и состава $x/y=10/60$ (сополимер I), 10/80 (II) и 10/100 (III).

Гексан добавляли к растворам блок-сополимеров в хлороформе. Содержание гексана в смеси доходило до 40 об.%; при дальнейшем увеличении количества гексана происходило высаждение полимера.