

ТЭО и ДМЭ в течение 5 час. выход полимера составляет 7 %. Инициирование полимеризации в данном случае может быть обусловлено радикалами, образующимися при окислении ТЭО [9].

Для полимеризации использовали свежеперегнанные, хроматографически чистые ДМЭ и ДЭЭ (5% SE-30 на хроматоне, колонка длиной 2 м, детектор по теплопроводности, 150°, хроматограф ЛХМ-8МД). ТЭО и ТБО тщательно очищали от примесей хлоридов олова встрахиванием со спиртовым КF.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах под аргоном в бензоле. Раствор полимера высаживали в гексан, переосаждали дважды из хлороформа в гексан.

НМР-спектры снимали на приборе BS-467C в растворах  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  с внутренним стандартом ГМДС, ИК-спектры на приборе UR-20 в таблетках из КВг.

Молекулярную массу определяли методом измерения теплового эффекта конденсации.

Институт химии  
нефти СО АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Чaucer, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Успехи химии, 45, 695, 1976.
2. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВНИТИ, 1977, № 9, 56.
3. А. И. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
4. В. С. Серебренников, Л. П. Стоцкая, Б. Э. Давыдов, IV Всесоюзная конференция по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, стр. 341.
5. А. Г. Смирнов, В. И. Климов, Е. И. Медведева, Т. Г. Прохорова, А. Г. Филимошкин, Ю. Г. Кряжев, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1976, 127.
6. B. D. Baigrie, I. Brennan, G. G. Cadogan, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1060, 1975.
7. Е. И. Медведева, Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Л. А. Тагарова, Э. И. Бродская, И. С. Погуда, Высокомолек. соед., B16, 455, 1974.
8. K. Rubsamen, W. P. Neumann, R. Sommer, Chem. Ber., 102, 1290, 1969.
9. Ю. А. Александров, Б. А. Радиль, В. А. Шишунов, Ж. общ. химии, 37, 208, 1967.

---

УДК 541(11+64):539.2

#### ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УПОРЯДОЧЕННОСТИ СОПОЛИМЕРНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Соколова Д. Ф., Кудим Т. В., Соколов Л. Б.,  
Жегалова Н. И., Журавлев Н. Д.*

Структурные особенности полиарилатов, как и других полимеров, имеют важное значение для переработки их в изделия и могут в определенной степени обуславливать специфику их свойств. Поэтому важна разработка методов оценки упорядоченности структуры сополимерных полиарилатов, поскольку для многих из них такие традиционные методы оценки структуры, как рентгеновские и термомеханические исследования, не дают необходимой информации. Однако достаточно простых количественных или полуколичественных методов оценки упорядоченности структуры сополимерных полиарилатов до сих пор описано не было.

Термохимический метод оценки упорядоченности структуры, основанный на определении теплот растворения полимеров разной структуры в специально подобранном растворителе, использованный ранее при исследовании ароматических полиамидов [1], для исследования полиарилатов не применялся. Это связано, по нашему мнению, с тем, что растворение малополярных полиарилатов в малополярных растворителях предопределяет малые значения теплот растворения, и следовательно, непригодность казалось бы этого метода к данным объектам.

**В данной работе исследована возможность применения термохимического метода к оценке упорядоченности и структурных изменений сополимерных полиарилатов (СПА) на основе дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот (50:50) и дифенилолпропана.**

При оценке структуры полимеров по их теплотам растворения необходимо применять такой растворитель, в котором полимер имел бы наибольшее значение теплоты растворения  $Q_p$  и обладал бы способностью растворять не только аморфные, но и частично закристаллизованные образцы.

Для подбора такого растворителя для СПА были определены теплоты растворения одного и того же аморфного образца в следующих растворителях: в тетрахлорэтане  $Q_p$  составила  $17,2 \pm 0,2$  кал/г; в ДМАА —  $13,5 \pm 0,2$  кал/г; в дихлорэтане —  $10 \pm 0,1$  кал/г; в диоксане полимер полностью не растворился.

Данные показывают, что величина теплоты растворения СПА в тетрахлорэтане наибольшая и поэтому наиболее пригодна для оценки структурных изменений. Поэтому в качестве растворителя СПА был выбран тетрахлорэтан.

На теплоту растворения полимера, кроме структурных факторов, могут оказывать некоторое влияние молекулярная масса (ММ) полиарилата и природа концевых групп макромолекул. Чтобы определить влияние этих факторов на теплоту растворения СПА, были исследованы образцы с различной ММ и различными концевыми группами, полученные в идентичных условиях. Полученные данные приведены в табл. 1, из которой видно, что теплота растворения СПА, начиная с удельной вязкости 0,2, не зависит от ММ. Специальными опытами было показано, что и состав концевых групп не оказывает влияния на  $Q_p$ . Таким образом, ММ и концевые группы полимера не будут вносить ошибки при определении изменения теплот растворения.

Таблица 1

Теплота растворения СПА  
в зависимости от молекулярной массы

$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора полимера	$Q_p$ , кал/г	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора полимера	$Q_p$ , кал/г
0,15	16,2	0,45	18,2
0,34	18,8	0,59	18,3
0,40	17,7	1,10	19,3

Таблица 2

Теплота растворения СПА  
в зависимости от температуры прогрева

Температура прогрева, °С	$Q_p$ , кал/г	Время растворения, мин
Исходный	18,5	0,9
150	18,5	0,9
200	18,1	0,9
250	12,8	5,0

Для того чтобы оценить как влияет степень упорядоченности СПА на  $Q_p$ , были определены теплоты растворения двух образцов СПА с заведомо различной структурой, как это видно из рентгенограмм, приведенных на рис. 1. Теплоты растворения этих образцов СПА составили: для образца 1 (аморфный) 17,3 кал/г и для образца 2 (частично закристаллизованный) 10,0 кал/г. Найденная разница в теплотах растворения в 7,3 кал/г является достаточной и позволяет характеризовать промежуточные стадии упорядоченности.

Термохимический метод был применен для исследования некоторых процессов, приводящих к изменению упорядоченности структуры СПА. В табл. 2 приведены данные по  $Q_p$  образцов СПА, подвергнутых тепловой обработке в течение 2 час. при различных температурах (термическая кристаллизация).

Из данных таблицы видно, что прогрев СПА при 200° в течение 2 час. не приводит к изменению теплоты растворения и только прогрев при 250° приводит к значительному снижению теплоты растворения СПА. Предполагать протекание каких-либо химических превращений СПА в этой области температур не представляется возможным, так как специальными опытами было показано, что потеря в весе полимера составляет 1% при прогреве в воздухе при 380°, а в среде азота при 430°. Таким образом, при 250° в СПА происходит заметное упорядочение структуры. Это согла-

суется с данными по температуре стеклования СПА, которая лежит выше 200°.

Интересно было исследовать процесс изменения структуры СПА при обработке его смесями растворитель — осадитель, особенно в связи с тем, что подобные смеси являются реакционной средой при синтезе. В качестве органической фазы при синтезе СПА эмульсионным методом наиболее часто применяются ТГФ и этиленформаль [2].

Образцы СПА марки ДВ-101 выдерживали в смесях органический растворитель — вода различного состава в течение 7 суток. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что по мере увеличения содержания органического растворителя в смеси теплоты растворения полимера уменьшаются.

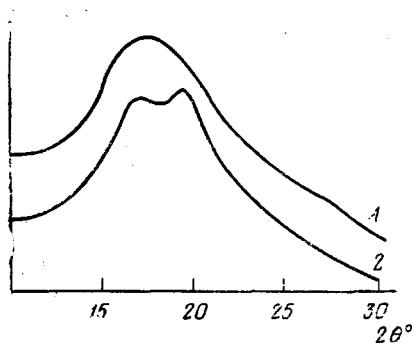


Рис. 1

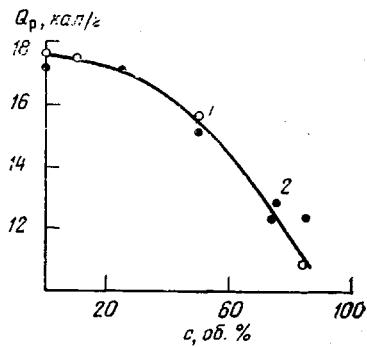


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы сополимерных полиарилатов: 1 — аморфный образец, 2 — частично кристаллизованный

Рис. 2. Зависимость теплоты растворения СПА от состава ванны (органический растворитель — вода), в которой полимер выдерживали в течение 7 суток; 1 — этиленформаль, 2 — ТГФ

Наиболее интенсивное упорядочение структуры наблюдается при составе смеси: 85 об. % органического растворителя и 15 об. % воды. При таком составе смеси полимер находится в сильно набухшем состоянии, что облегчает подвижность макромолекул и приводит к увеличению упорядоченности полимерных цепей. Длительное пребывание в среде, содержащей большое количество воды, оказывает менее значительное влияние на изменение структуры СПА. Пребывание полимера в среде, содержащей малое количество воды, приводит к растворению полимера в органическом растворителе и структура его зависит от условий осаждения. Интересно отметить, что данные по смесям, содержащим как ТГФ, так и этиленформаль практически совпадают. Следовательно, эти растворители обладают примерно одинаковой растворяющей силой. Это подтверждается данными по синтезу СПА [2].

Данные по скорости упорядочения СПА в этих смесях определяли после выдержки в течение определенного времени образцов полимера в смеси этиленформаль (85%) — вода (15%). Полученные результаты приведены на рис. 3, из которого видно, что процесс упорядочения структуры СПА в смеси такого состава в основном заканчивается за первые 10–12 мин.

Физико-механические свойства образцов СПА марки ДВ-101 в зависимости от упорядоченности структуры представлены в табл. 3. Для получения этих данных был взят аморфный образец СПА, половина его была подвергнута выдержке (7 суток) в смеси растворитель — осадитель состава, который обеспечивает наиболее высокую степень упорядоченности (ТГФ — 85% и воды — 15%).

Как видно из табл. 3, наибольшее различие между аморфным и слабо кристаллическим образцами наблюдается в прочностных характеристиках: удельная ударная вязкость для материала, полученного из слабо закристаллизованного полиарилата, уменьшается в 2–2,5 раза.

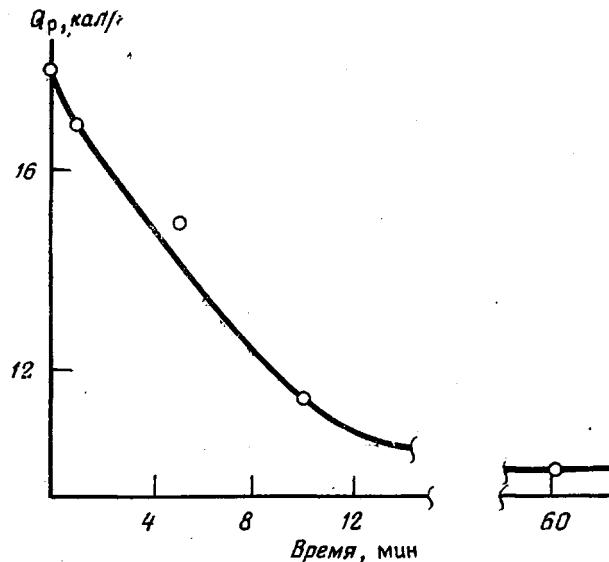


Рис. 3. Зависимость теплоты растворения СПА от времени набухания в среде этиленформалия (85%) и воды (15%)

Поэтому при выборе технологических режимов синтеза СПА, пригодного для непосредственной переработки, следует также учитывать возможность изменения структуры полимера.

Следует отметить, что теплота растворения СПА, полученного эмульсионным методом, составляет 16–18 кал/г, а теплота растворения полиарилата аналогичного состава, полученного межфазным способом в системе

### Таблица 3

Сравнительные данные аморфного и частично закристаллизованного образцов сополимерного полиарилата

Показатель	Исходный СПА (осажденный в воду)	Тот же образец, обработанный смесью растворитель — осадитель
Кристалличность по рентгену	Аморфный	Слабо кристаллический
Теплота растворения в тетрахлорэтане, кал/г	17,7	10,0
Температура размягчения из термомеханических кривых, °С	207	205
Вязкость расплава при 280°	Одинарная	
Удельная ударная вязкость *, кГ·см/см <sup>2</sup>	12–14	5–7

\* Образцы с надрезом.

ксилол — вода, — 10–12 кал/г, т. е. полимер имеет более упорядоченную структуру. Возможно, это является одной из причин более высоких физико-механических свойств полиарилатов, получаемых по эмульсионному способу [2].

Авторы благодарят В. Д. Герасимова и П. М. Валецкого за участие в обсуждении некоторых результатов данной работы.

Образцы СПА марки ДВ-101 синтезировали в Отделе термостойких полимеров ВНИИСС и на экспериментальном заводе ВНИИСС. Для получения образцов СПА с различной ММ высокомолекулярный образец СПА подвергали гидролизу в щелочной среде. Для определения вязкости использовали смесь 60% фенола и 40% тетрахлорэтана.

Тетрахлорэтан марки ч. промывали концентрированной серной кислотой ( $10 \text{ см}^3$  на  $500 \text{ см}^3$  растворителя), затем промывали водой в делительной воронке до нейтральной реакции, сушили над  $\text{BaO}$  и перегоняли. Дихлорэтан марки ч. промывали раствором  $\text{NaOH}$ , затем водой. Сушили хлористым кальцием и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , затем перегоняли. DMAA импортный, сушили над  $\text{BaO}$  и перегоняли под вакуумом. Этиленформаль реагентивный, сушили  $\text{NaOH}$  и перегоняли. ТГФ сушили  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняли.

Определение теплот растворения проводили на изотермической установке, описанной ранее [3, 4]. Точность измерений составляла  $\pm 1\%$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
22 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., B14, 580, 1972.
2. Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A20, 1802, 1978.
3. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Ж. неогран. химии, 2, 699, 1966.
4. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., B10, 407, 1968.

УДК 541.64 : 532.135

### ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА СМЕСИ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН — ПОЛИСТИРОЛ

Цебренко М. В.

Данная работа посвящена вопросам дальнейшего исследования явления специфического волокнообразования, заключающегося в том, что при течении расплава смеси полимеров в определенных условиях один компонент образует в массе другого множество ультратонких волокон, ориентированных вдоль оси экструзии [1–3].

Ранее на примере смесей полиоксиметилен (ПОМ) — сополиамида показано, что увеличение степени диспергирования ПОМ в сополиамиде в виде ультратонких волокон приводит к существенному повышению вязкости  $\eta$  расплавов смесей и разбухания  $B$  экструдата [4, 5]. Представляло интерес исследовать справедливость указанных закономерностей на других полимерных парах, а также экспериментально проверить предложенную в работе [5] зависимость величины разбухания от степени диспергирования одного полимера в другом. Это и явилось целью данной работы.

Объектом исследования служила смесь атактического ПС с ПОМ состава 30% ПОМ+70%ПС. Характеристическая вязкость ПС в бензоле при  $60^\circ$  составляла  $0,96 \text{ дL/g}$ , что соответствует молекулярной массе 240 000. ПОМ охарактеризован в работе [6]. Смешение полимеров осуществляли путем сuspензирования (при  $70^\circ$ ) порошкообразного ПОМ в 20%-ном бензольном растворе ПС с последующим испарением бензола и сушкой смеси в вакууме при  $60^\circ$  до постоянного веса. Для смешения с ПС применяли порошок ПОМ различной степени дисперсности, средний размер частиц  $d$  составлял 50; 2,12; 1,12; 0,87; 0,85  $\mu\text{m}$ . Порошок ПОМ ( $d=2,12; 1,12; 0,85 \mu\text{m}$ ) получали путем осаждения полимера горячей водой ( $90^\circ$ ) соответственно из 10, 1 и 0,5%-ного раствора ПОМ в ДМФ. Осажденные суспензии центрифугировали, осадки многократно промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре. Приготовленные порошки анализировали под микроскопом по методике [6] для определения среднего размера я построения кривой распределения.