

связи и атом кислорода эфирной связи выступают как мета-заместители в бензольном кольце (полимер VIII).

Представленные в работе данные позволяют сравнить полиамидоимиды, содержащие в структуре в качестве «шарниров» простые эфирные связи с теми, в которых атом кислорода присутствует вместе с сульфонной группой. При этом показано, что сочетание в исходных диаминах гибкого и жесткого «шарниров» ( $-O-$  и  $SO_2-$ ) приводит к тому, что температура размягчения полиамидоимидов заметно понижается при сохранении термостабильности и достаточно высоких значений деформационно-прочных свойств.

**Исходные вещества.** Использовали 4,4'-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфон (т. пл. 190–191°) и 4,4'-бис-(3-аминофенокси)дифенилсульфон (т. пл. 128–129°), полученные по методике работы [5], и 4,4'-диаминодифениловый эфир (т. пл. 190–191°), 4,4'-диаминодифенилсульфон (т. пл. 177–178°). Диамины очищали кристаллизацией. 4-Хлорформил-N-(*n*-хлорформилфенил)фталимид получали известным способом [3]; их константы соответствовали литературным. N-(*n*-хлорформилфенилимид 3,4-дикарбокси-4'-хлорформилдифенилсульфона (т. п. 214–215°). Найдено, %: N 2,96; Cl 14,75.  $C_{22}H_{14}O_6SNCI_2$ . Вычислено, %: N 2,86, Cl 14,55, 4-хлорформил-4'-(4-хлорформил-(*n*-N-фенил)фталимид)-дифенилсульфон (т. пл. 255–256°). Найдено, %: N 2,77; Cl 12,90.  $C_{28}H_{15}O_6SNCI_2$ . Вычислено, %: N 2,48; Cl 12,58. Эти два соединения получали аналогично методике работы [6].

**Синтез полиамидоимидов** и приготовление образцов пленок осуществляли известными способами [3]. Деформационно-прочностные характеристики и температуры размягчения снимали на образцах изотропных пленок на приборе УМИВ-3. Динамический ТГА проводили на дериватографе при скорости подъема температуры 4,5 град/мин; за температуру начала деструкции принимали температуру начала потери массы.

Авторы выражают благодарность Г. С. Миронову за предоставленные мономеры.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. *M. M. Котон, В. кн. Химическая технология, свойства и применение пластмасс, Межвузовский сборник трудов, Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1978, стр. 46.*
2. *M. П. Розе, В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, К. М. Зилемелис, О. Я. Нейланд, Ж. прикл. химии, 50, 1661, 1977.*
3. *В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Высокомолек. соед., A18, 2684, 1976.*
4. *J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski, G. L. Brode, A. W. Bedwin, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 589, 1974.*
5. *G. L. Brode, J. H. Kawakami, G. T. Kwiatkowski, A. W. Bedwin, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 575, 1974.*
6. *В. А. Гусинская, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2098.*

УДК 541.(64+24)

## О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИАРИЛАТА Ф-2

*Коршак Б. В., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В.,  
Гладкова Е. А.*

Задача настоящего исследования заключалась в изучении влияния качества растворителя на молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных методом акцепторно-катализитической поликонденсации.

Полиарилат Ф-2 на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксиенил)фталида синтезировали по методу низкотемпературной поликонденсации в растворе [1]. Образцы Ф-2-0,1 и Ф-2-0,2 были получены в дихлорэтане при комнатной температуре и концентрации мономеров в реакционной среде 0,1 и 0,2 моль/л соответственно. Образец Ф-2-0 синтезирован в ТГФ при 19° и концентрации исходных реагентов 0,1 моль/л. Продолжительность синтеза 2 час.

Фракционирование полученных образцов осуществляли методом распределения между двумя несмешивающимися жидкостями [2]. В результате фракционирования было получено по 15 фракций для образцов Ф-2-0 и Ф-2-0,1 и 10 фракций для образца Ф-2-0,2. Потери составили 7% для образца Ф-2-0 и по 1,6% для двух других образцов.

Молекулярные массы измеряли на фотогониодиффузиометре «Fica» в хлорформе при  $\lambda=5461 \text{ \AA}$  под углом 90°. Характеристические вязкости измеряли в капиллярном вискозиметре в тетрахлорэтане при 25°. Вязкость концентрированных растворов измеряли в вискозиметре «Реостест» в режиме постоянной скорости сдвига  $729 \text{ c}^{-1}$ .

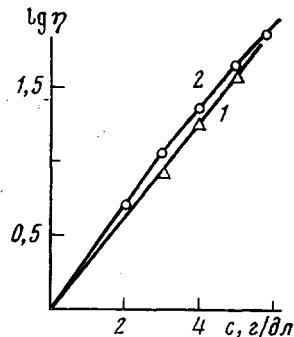


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов полиарилата Ф-2 ( $[\eta]=1,2 \text{ дL/g}$ ) от его концентрации в ТГФ (1) и дихлорэтане (2)

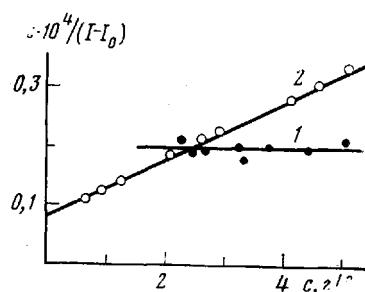


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния света от концентрации раствора в ТГФ (1) и дихлорэтане (2)

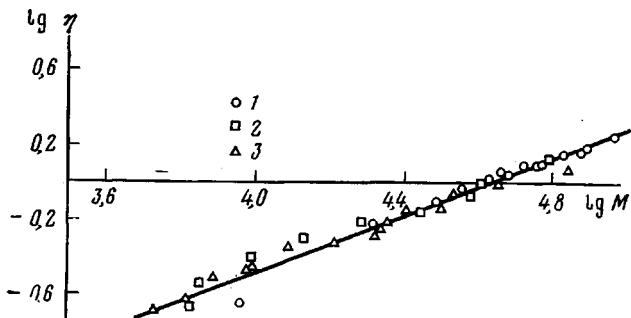


Рис. 3. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$ : 1 – образец Ф-2-0,1; 2 – Ф-2-0,2; 3 – Ф-2-0

Ранее было установлено [3], что ТГФ при 19° является идеальным растворителем для полиарилата Ф-2, полученного методом низкотемпературной поликонденсации.

Однако в процессе синтеза условия идеальности могут быть нарушены, так как синтез проводится при довольно значительной концентрации 0,1 моль/л, что соответствует 5 г/дл полимера. При увеличении концентрации раствора существенным становится межцепное взаимодействие и меняются термодинамические условия для макромолекулярного клубка, т. е. меняется качество растворителя. При этом должны изменяться и размеры макромолекул [4, 5], и это проявляется в концентрационной зависимости вязкости. Результаты измерения зависимости вязкости от концентрации приведены на рис. 1. Прямолинейная зависимость вязкости в ТГФ позволяет сделать вывод об отсутствии сжатия макромолекулярных клубков в исследованном диапазоне концентраций.

На рис. 2 представлены данные по исследованию рассеяния света в дихлорэтане и ТГФ, свидетельствующие о постоянстве второго вириального коэффициента в данном интервале концентраций. На основании полученных результатов можно заключить, что в условиях синтеза в ТГФ соблюдаются  $\theta$ -условия.

Результаты исследования гидродинамических свойств полученных образцов приведены на рис. 3. Экспериментальные точки на зависимости  $\lg[\eta] - \lg M$  по всем фракциям укладываются на одну прямую, которую можно охарактеризовать общим уравнением

$$[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-4} M^{0,76}$$

Постоянство параметра  $a$  свидетельствует о неизменности структуры макромолекул в зависимости от условий синтеза.

В таблице приведены молекулярно-массовые характеристики образцов, синтезированных в  $\theta$ -растворителе и в хорошем растворителе при двух концентрациях исходных реагентов.

**Молекулярно-массовые характеристики образцов полиарилата Ф-2**

Образец	$[\eta]_{\text{ГХЭ}}^{25^\circ}$ , дл/г	$\bar{M}_w$ (свето- рассеяние)	По данным фракционирования			
			$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$[\eta]$ , дл/г
Ф-2-0	0,51	20 000	18 100	14 400	1,25	0,51
Ф-2-0,1	1,12	51 500	46 800	37 600	1,24	1,12
Ф-2-0,2	0,76	27 000	19 600	14 500	1,35	0,63

Как видно из полученных результатов, термодинамическое качество растворителя не оказывает заметного влияния на молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов полиарилата.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 522, 1967.
2. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
3. В. В. Коршак, С.-С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Н. Ю. Кобак, Е. А. Гладкова, Высокомолек. соед., А22, 1498, 1980.
4. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 26, 222, 1957.
5. M. Fixman, J. Polymer Sci., 47, 91, 1960.

УДК 541.64:539.3

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ИЗ ПЕНОПОЛИМЕРА

*Седельников Т. Х., Кулешов И. В.*

Представляет интерес оценить условия разрушения пенополимерной теплоизоляции, исходя из перепада температур, свойств блочного полимера и наполняющего его газа.

Вследствие малого перепада температур на протяжении одной ячейки имеет смысл рассмотреть две самостоятельные задачи — одну для гомогенизированной среды и вторую — для расчета усредненных свойств среды. В настоящей работе получены модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициент теплового расширения пенополимера, исходя из свойств