

Таким образом, диэлектрические свойства привитых систем определяются не только такими общеизвестными факторами, как природа прививаемого мономера, его количество, поглощенная доза ионизирующего излучения, но и более тонкими условиями синтеза привитого сополимера: относительным давлением паров мономера, температурой, мощностью дозы облучения, т. е. условиями, влияющими на распределение привитого полимера по толщине подложки. Необходимо принимать во внимание также и предысторию образца — пребывание его в растворителе, каковым может оказаться и мономер, используемый для прививки, и способ удаления его из образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А., Красногоров А. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 842.
2. Красногоров А. И., Табалин Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 450.
3. Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Китаев К. Н. В кн.: Радиационная граffт-полимеризация (материалы симпозиума). Ташкент: Фан, 1976, с. 148.
4. Бабкин И. Ю., Цеглин Б. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 3, с. 263.
5. Матвеев В. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970, 217 с.
6. Михайлов Г. П., Кабин С. П., Смолянский А. Л. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, № 12, с. 2179.
7. Матвеев В. К., Китаев К. Н., Красногоров А. И. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 96.
8. McCullum N. G. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, p. 355.

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

Поступила в редакцию
20.IX.1980

УДК 541.64:542.954

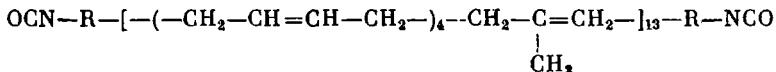
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ САМОЗАТУХАЮЩИХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Микитаев А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б.,
Алоев В. З.*

Поликонденсационные блок-сополимеры, главные цепи макромолекул которых состоят из эластичных и жестких сегментов, обладают рядом специфических свойств [1–3]. Это связано прежде всего с образованием двухфазной системы.

Цель настоящей работы — получение блок-сополимеров, состоящих из блоков полимеров, резко отличающихся по своим свойствам, а также исследование влияния состава блок-сополимера на его свойства.

В качестве исходных веществ для синтеза блок-сополимеров были использованы дихлордиан (ДХД), бутадиенизопреновый олигомер с концевыми изоцианатными группами (МДЦ) с $M=4000$



и дихлорангидрид терефталевой кислоты (ДХАТК).

ДХД, дигубилдилауринат олова (ДЛО), МДЦ — реактивные продукты. Их применяли без дополнительной очистки. ДХАТК перегоняли в вакууме. Хлорбензол перегоняли (содержание влаги не более 0,05%). Триэтиламин готовили по методике [4]. ММР оценивали кривыми распределения по растворимости, полученными методом турбидиметрического титрования. Турбидиметрическое титрование прово-

дили на приборе ФЭК-М в системе хлороформ — изопропанол ($C_{\text{титр}}=0,005$ г/100 мл, температура 293 К) при постоянной интенсивности перемешивания. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, электронно-микроскопические снимки — на электронном микроскопе «Tesla-BS250». Кислородный индекс определяли на приборе, описанном в работе [5].

Синтез блок-сополимеров проводили двухстадийным способом. На первой стадии осуществляли взаимодействие МДЦ с ДХД, взятых в мольных соотношениях 1:2 — 50 при 373 К в хлорбензоле в присутствии ДЛО в количестве 0,1% от массы реагентов; на второй стадии в присутствии триэтиламина проводили реакцию полученного олигодиола с ДХАТК при 293 К в течение 1 ч.

Строение полученных блок-сополимеров подтверждают элементный анализ и данные ИК-спектроскопии. Об образовании в условиях совмест-

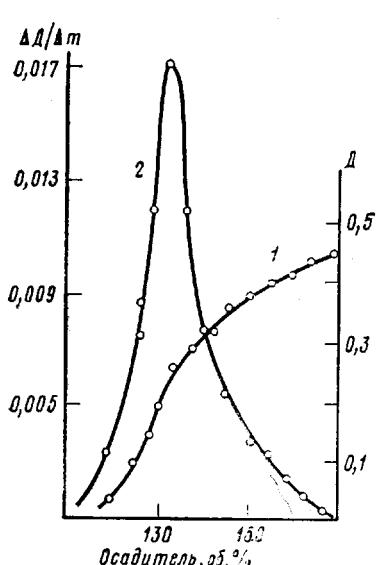


Рис. 1

Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые турбидиметрического титрования блок-сополимера 5 (таблица)

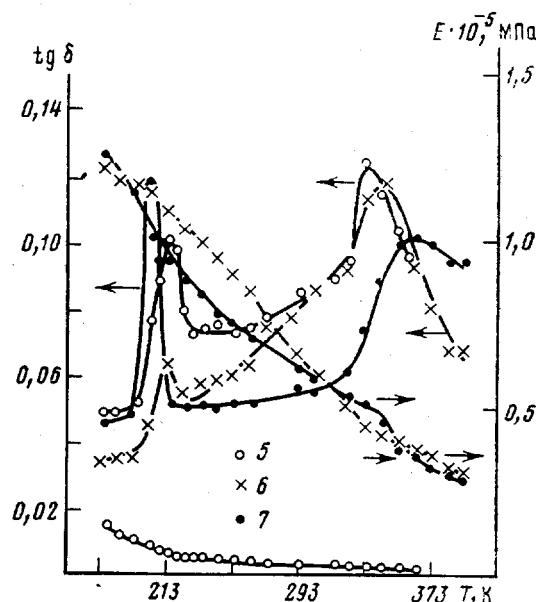


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь блок-сополимера. Здесь и на рис. 3 и 4 номера кривых соответствуют номерам в таблице

ной поликонденсации МДЦ, ДХД и ДХАТК блок-сополимеров, а не смеси гомополимеров свидетельствует отсутствие перегибов на кривых турбидиметрического титрования (рис. 1).

Блок-сополимеры хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, таких как хлористый метилен, хлороформ, тетрахлорэтан. В то же время пленки, полученные из указанных растворителей после выдержки на воздухе при 353—373 К в течение 10 ч, становятся устойчивыми к ним. Это явление происходит и при длительном хранении блок-сополимеров, что, по-видимому, связано с образованием сплошной структуры. Блок-сополимеры стойки по отношению к разбавленным кислотам и щелочам, а также не растворяются в спиртах, углеводородах, серном эфире и ацетоне. Следует отметить, что жесткость и прочность синтезированных блок-сополимеров возрастает с увеличением содержания арилатных сегментов в макроцепи (таблица). Приведенная вязкость и выход блок-сополимера находятся также в зависимости от его состава.

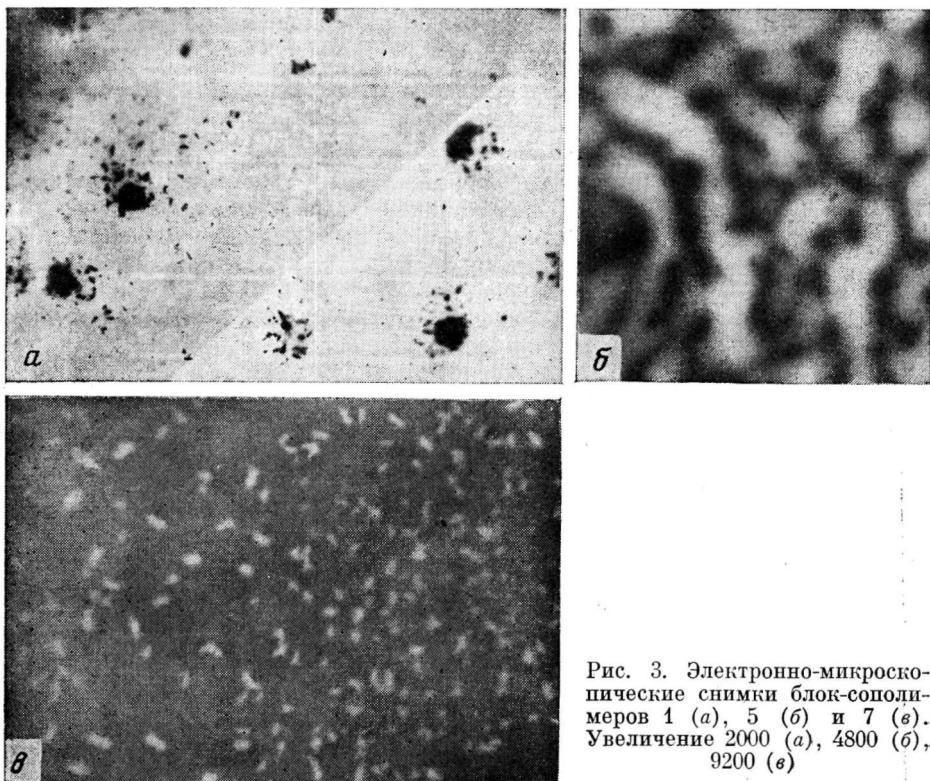


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки блок-сополимеров 1 (а), 5 (б) и 7 (в). Увеличение 2000 (а), 4800 (б), 9200 (в)

Увеличение содержания ДХД в исходной реакционной смеси (таблица) при синтезе жирноароматических блок-сополимеров в условиях акцепторно-катализитической поликонденсации с дихлорангидридами фталевых кислот приводит к заметному возрастанию приведенной вязкости и выхода, что можно связать с увеличением общей скорости поликонденсации за счет более реакционноспособного ДХД.

Результаты исследования динамических механических свойств (рис. 2) показали, что блок-сополимеры сохраняют сравнительно высокие значения тангенса угла механических потерь и относительно низкие значения динамического модуля упругости в широком интервале температур. Это обеспечивается чередованием в составе блок-сополимера гибких бутадиенизопреновых сегментов с жесткими арилатными сегментами.

Динамические механические свойства, а также электронная микроскопия подтверждают, что синтезированные блок-сополимеры представляют собой гетерофазные системы. Они имеют два максимума тангенса угла

Некоторые свойства жирноароматических блок-сополимеров

Блок-сополимер	Мольное соотношение МДЦ : ДХД	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дП/г	$T_{\text{размягч}}$, К	σ_p , МПа	$l_{\text{отн}}$, %	К. И., %
1	1 : 2	83	0,36	318–328	4,6	150	17,5
2	1 : 3	90	0,36	323–333	6,9	100	18,4
3	1 : 4	87	0,41	333–343	24,5	150	18,8
4	1 : 5	90	0,48	353–363	25,5	200	20,0
5	1 : 10	94	0,64	413–423	28,0	100	21,2
6	1 : 20	97	0,86	433–441	40,8	80	23,0
7	1 : 50	99	0,96	449–458	55,9	30	27,5

механических потерь: в отрицательной области температур (соответствует бутадиенизопреновому сегменту) и положительной (арилатный сегмент), что указывает на фазовое разделение в блок-сополимере. Это хорошо иллюстрируют электронно-микроскопические снимки (рис. 3), на которых показано влияние состава блок-сополимера на морфологию полимера. При увеличении содержания арилатного сегмента происходит обращение фаз, наблюдавшееся при переходе от соотношения МДЦ : ДХД 1:10 к 1:20, т. е. при 30–40%-ном содержании бутадиенизопренового олигомера, от массы блок-сополимера.

Исследование термической деструкции блок-сополимера на термовесах фирмы «Setaram» при навеске 20 мг и скорости нагревания 6 град/мин в атмосфере воздуха показали, что температура начала разложения и температура 50%-ной потери в весе монотонно убывают с увеличением доли МДЦ в блок-сополимере (рис. 4). Аналогично изменяется величина коксового остатка, причем для чистого полиарилата на основе ДХД при 773 К эта величина равна 54%, а для блок-сополимеров 7, 6 и 4 – соответственно 32, 29 и 10%.

Для характеристики горючести блок-сополимеров определен их кислородный индекс, который находится в интервале 17,5–27,5%, и на ЭВМ (ЕС-1020) установлена корреляция между кислородным индексом и содержанием хлора в блок-сополимере

$$\text{К. И.} = 0,854 \cdot x + 14,526,$$

где К. И. – кислородный индекс, x – процентное содержание хлора в блок-сополимере, %. Значения кислородного индекса позволяют отнести образцы 6 и 7 таблицы к самозатухающим материалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 398.
2. Рамиш А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Долгоплоск С. Б., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Марей А. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 361.
3. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Папков В. С., Валецкий П. М., Долгоплоск С. Б., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 105.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1329.
5. Béliniski C., Lalau Keraly F. Rech. Aérospace, 1977, № 1, с. 39.

Научно-исследовательский институт
высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию:
12.XI.1980

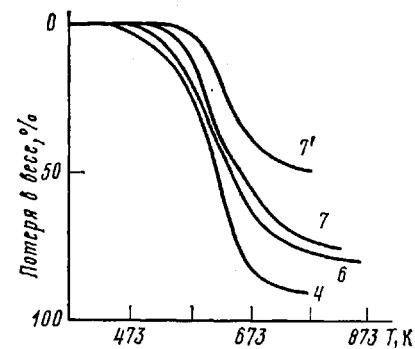


Рис. 4. Кривые ТГА полимеров (7' – полиарилат на основе ДХД)