

4. Gutowsky H. S., Pake G. E. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 162.
5. Mattes R., Rochow E. G. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 375.
6. Wada E., Ishikawa N., Hidemitsu M. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1967, v. 10, p. 389.
7. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 110.
8. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, 20, № 1, с. 46.
9. Macknight W. J., Gaggart W. P., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 113.
10. Eisenberg A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 99.
11. Curtis L., Marx F., Canfield M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 344.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

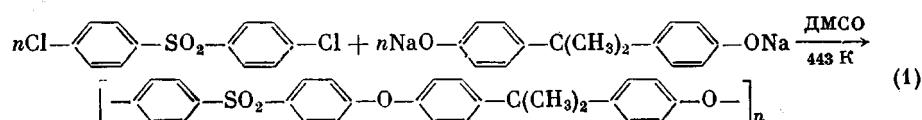
Поступила в редакцию
28.V.1981

УДК 541.64:547.544

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОДУКТА В ПОЛИСУЛЬФОНЕ

**Наркон А. Л., Морозова Т. П., Рейтбурд Л. И.,
Лукашенко И. М., Болотина Л. М., Коган М. С.,
Хмельницкий Р. А.**

Ароматический полисульфон (ПСФ) — продукт реакции нуклеофильного замещения



представляет собой термопластичный полимер, который широко применяют в виде пленок, получаемых поливом из концентрированных растворов в низкокипящих хлорированных углеводородах. Однако концентрированные растворы ПСФ быстро мутнеют, зачастую уже в процессе приготовления [1–3], что приводит к образованию пленок с заниженными оптическими, физико-механическими и диэлектрическими свойствами. Возмож-

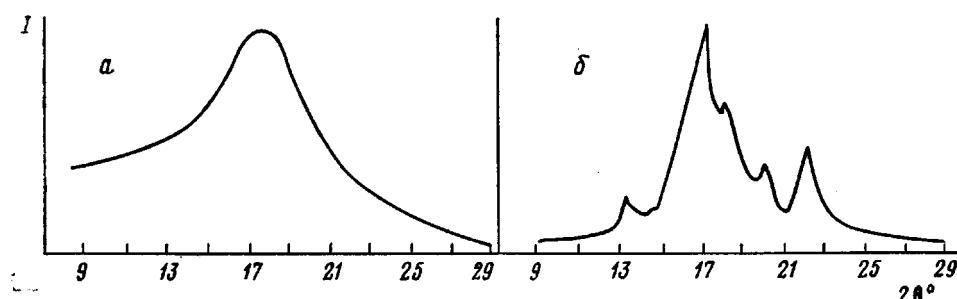


Рис. 1. Дифракционные кривые ПСФ (а) и циклического димера (б). Сняты на приборе УРС-50ИМ (таблетки, прессованные из порошка)

ным объяснением этого явления авторы работы [1] считают присутствие в ПСФ циклических олигомеров, выкристаллизовывающихся из растворов полимера, но данных о их структуре не приводят. При исследовании ПСФ методом жидкостной хроматографии [4] одной из низкомолекулярных примесей приписана структура циклического димера, однако без каких-либо экспериментальных доказательств.

Поэтому представляло интерес выделить, установить химическую структуру, а также выяснить некоторые закономерности образования и влияния на свойства полимера продуктов, ответственных за помутнение растворов ПСФ.

Исследуемое вещество количественно выделяли упаривая маточник после медленного переосаждения полимера из 1%-ного раствора в симмететрахлорэтане (ТХЭ) изопропанолом. Сухой остаток экстрагировали метиленхлоридом до постоянного веса.

Выделенный белый мелкодисперсный порошок оказался индивидуальным (по тонкослойной хроматографии) и низкомолекулярным ($\eta_{sp} =$

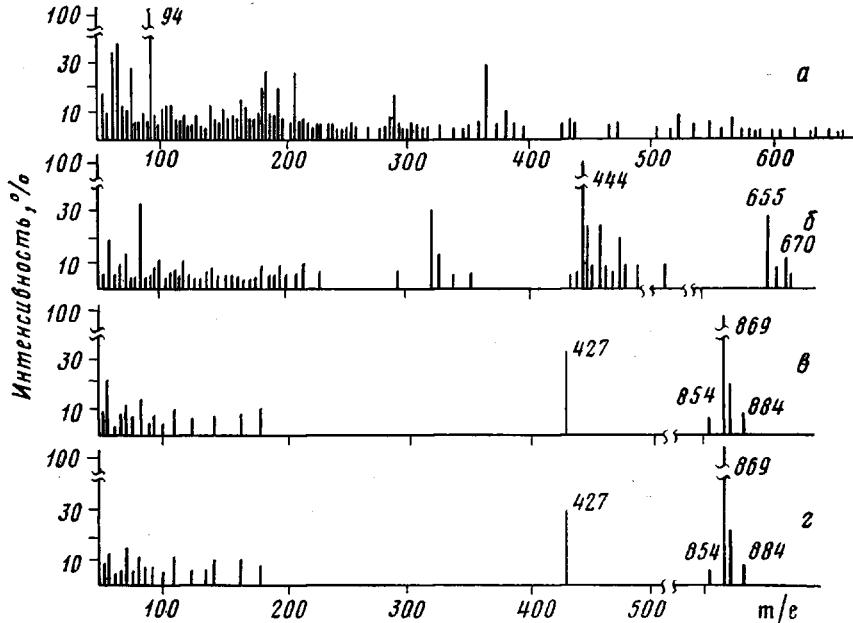
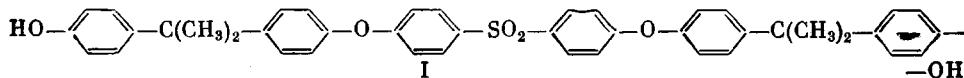


Рис. 2. Масс-спектры ПСФ (a), линейной модели I (б), циклического димера (в) и продукта направленного синтеза (г). Сняты на масс-спектрометре MX-1309 с прямым вводом образца в источник ионов

$=0,04 \text{ м}^3/\text{кг}$, ТХЭ, 1%-ный раствор, 298 К) веществом, которое плавится с разложением в интервале 693–703 К и ограничено растворимо лишь в горячих ТХЭ, ДМСО и феноле. В отличие от полностью аморфного ПСФ исследуемый олигомер обладает ярко выраженной, хотя и незавершенной кристаллической структурой (рис. 1).

Для установления химической структуры выделенного вещества метод ЯМР-спектроскопии не мог быть использован из-за низкой растворимости олигомера, а его ИК-спектр отличался от спектра ПСФ лишь отсутствием поглощения в диапазоне 3400–3600 cm^{-1} (область валентных колебаний концевых OH-групп полимера). Поэтому химическое строение исследуемого олигомера определяли методом молекулярной масс-спектроскопии.

Из рис. 2 (a, б) видно, что ПСФ и его линейная модель



распадаются под электронным ударом по закону случая, давая набор осколков в широком диапазоне m/e . Исследуемый олигомер дает пик молекулярного иона с m/e 884, интенсивностью 6% от максимальной. Под электронным ударом молекула олигомера первоначально легко теряет метильную группу — осколок с m/e 869 (100%). После потери двух метиль-

ных групп молекулярный фрагмент с m/e 854 (3%) нестабилен и симметрично распадается на два осколка с m/e 427 (33%). Подобный селективный симметричный распад характерен для циклических структур, что и позволило приписать исследуемому олигомеру структуру циклического димера

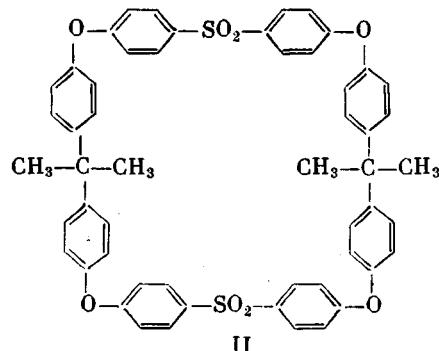


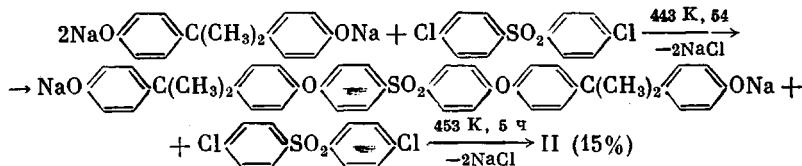
Таблица 1

Влияние условий поликонденсации динатриевой соли дифенилопропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном на выход циклического димера
(Методика синтеза описана в работе [1])

Концентрация каждого из реагентов, кг-моль/м ³ ДМСО	<i>t</i> , К	Продолжительность синтеза, ч	$[\eta]$ полимера (CHCl ₃ , 298 К), м ³ /кг	Выход циклического димера, %
0,1	443	3	0,10	5,6
0,5	443	2	0,32	1,1
0,5	443	3	0,35	1,6
0,5	443	4	0,34	2,2
2,5	443	3	0,42	0,9
0,5	423	3	0,33	2,1

В табл. 1 представлено влияние условий синтеза ПСФ на выход димера II. Видно, что в наибольшей степени увеличению выхода циклического продукта способствует разбавление реакционной смеси.

Используя найденную закономерность мы осуществили направленный синтез циклического димера как для дополнительного подтверждения его структуры II, так и с целью препаративного получения этого вещества



Практически количественный выход олигомера I на первой стадии достигался постепенным введением 4,4'-дихлордифенилсульфона в реакционную смесь. При этом постоянно поддерживалась высокая концентрация свободной динатриевой соли дифенилопропана, реакционная способность которой в 3 раза выше, чем у концевых фенолятных групп [5]. На второй стадии с целью подавления конкурирующей реакции роста цепи и повышения выхода циклического продукта была использована техника «бесконечного разбавления»: приготовленную на холода эквимольную смесь динатриевой соли I и 4,4'-дихлордифенилсульфона по каплям при-

ливали в большой объем горячего перемешиваемого ДМСО. Выделенный, как описано выше, продукт направленного синтеза (выход 15% от теории) полностью совпадал с циклическим димером из ПСФ, по данным тонкослойной хроматографии, плавлению, растворимости, ИК- и масс-спектрам (рис. 2, г).

Кинетические исследования поглощения кислорода в замкнутой системе и потеря веса на термовесах в вакууме показали, что присутствие в ПСФ до 2% циклического димера не оказывается на стойкости полимера

Таблица 2
Свойства пленок ПСФ толщиной 30 мкм, полученных поливом
из 20%-ного раствора в метиленхлориде

Содержание циклического димера в ПСФ, %	T _c , K	ε при разрыве, %	σ·10 ⁻⁷ при разрыве, Н/м ²	Светопропускание при λ=4·10 ⁻⁷ м, %
0	459	25,6	7,8	87
1	452	12,9	6,7	82
2	449	6,8	6,3	78

к термической и термоокислительной деструкции. Однако из табл. 2 видно, что димер II понижает теплостойкость ПСФ как низкомолекулярный разбавитель. Кроме того, пленки полимера с мелкокристаллическими включениями циклического димера сильнее рассеивают свет и имеют более низкие прочностные и деформационный показатели, чем пленки ПСФ без этой примеси.

ЛИТЕРАТУРА

- Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N. J. Polymer Sci., A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2375.
- Allison Richard. Пат. 2.415.444 (ФРГ).—Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 84, 31707z.
- Лесли В. Ф. Пат. 1.405.052 (Англия).—Опубл. в РЖХим., 1976, № 9Т548П.
- Brydia L. E., Garty O. M. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1577.
- Сторожук И. П., Михитаге А. К., Коршак В. В. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкарский ГУ, 1976, с. 79.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
29.V.1981

УДК 541.64:547(391.1+381)

ПРИВИВКА СУЛЬФИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРА АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

*Анненкова В. З., Доброда Н. Б., Анненкова В. М.,
Новикова С. П., Угрюмова Г. С., Романькова Н. Н.,
Воронков М. Г.*

Ранее было показано, что бисульфитное производное акролеина с акриловой кислотой (БПС) является антикоагулянтом крови прямого продолженного действия [1]. Поэтому для создания антитромбогенной поверхности несомненный интерес представляет прививка БПС на различные полимеры, в данном случае на полиэтилен. Использованный для модификации поверхности полиэтилена БПС имеет следующее строение:

