

В данных условиях сетчатый полимер очень быстро превращается в плавящийся разветвленный полимер. Деструкция этого полимера по «подвескам» с метакриловой концевой группой по упомянутым связям C—C ведет к образованию MMA.

Если для исходных мономеров и полимеров сравнить сумму выходов низкомолекулярных продуктов деструкции (CO, CH₂, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, H₂O, C₃H₄, C₃H₆), выраженную в моль/осново-моль, то нетрудно убедиться, что она существенно растет с увеличением ММ мономера, при этом разница между полимером и мономером нивелируется (рис. 4). Этот факт свидетельствует о возрастающей роли вторичных процессов при деструкции полимеров в ряду ПММА < ПМЭ < ПМД вследствие уменьшения летучести мономеров с ростом ММ, а также понижения термической стабильности мономеров в этом же ряду [2, 3].

Таким образом сетчатая структура полиметакрилатов оказывает существенное влияние на протекание как низкотемпературной, так и высокотемпературной деструкции этих соединений.

Авторы благодарят сотрудников ИХФ АН СССР Т. Я. Кефели и В. Т. Шашкову за предоставленные образцы полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Ломакин С. М., Асеева Р. М., Шашкова В. Т., Кефели Т. Я., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2078.
- Ломакин С. М., Берлин А. А., Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Хим. физика, 1982, № 10, с. 1380.
- Dietz W. A. J. Gas Chromatography, 1967, v. 5, № 1, p. 68.
- Ломакин С. М., Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 9, с. 2031.
- Lomakin S. M., Assejewa R. W., Saikow G. Plaste und Kautschuk, 1980, B. 27, № 11, S. 611.
- Zeman A. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 31, S. 1.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
19.XII.1982

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИСУЛЬФОНАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСУЛЬФОНФЕНОЛФТАЛЕИНОВ

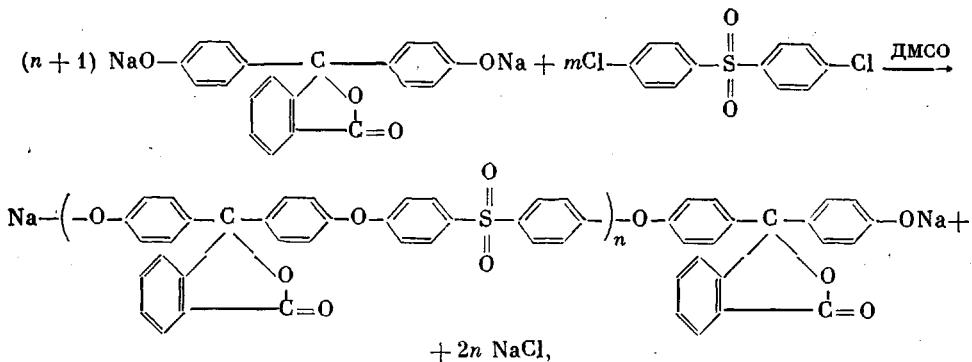
*Хараев А. М., Микитаев А. К., Шустров Г. Б.,
Кунижев Б. И., Дорофеев В. Т.*

Ароматические полисульфоны и полисульфонарилатные блок-сополимеры представляют большой интерес для различных отраслей народного хозяйства в качестве тепло- и термостойких материалов конструкционного назначения [1, 2]. Полисульфон на основе фенолфталеина и 4,4'-дихлордифенилсульфона по сравнению с широко известным полисульфоном на основе дифенилолпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона обладает большей теплостойкостью — выше 473 К [3].

В настоящей работе с целью получения блок-сополисульфонарилатов с высокой ММ, теплостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами синтезированы блок-сополимеры на основе олигосульфонфенолфталеинов (ОСФ) с концевыми гидроксильными группами и дихлор-

ангидридов терефталевой кислоты (I) или 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена (II).

Олигосульфонфенолфталеины получали взаимодействием избытка динатриевой соли фенолфталеина с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в безводном диметилсульфоксиде [1]



где $n = 1, 10$ и 20 .

Полученные ОСФ высаждали в подкисленную воду. Свойства дигидроксилодержащих ОСФ приведены в табл. 1.

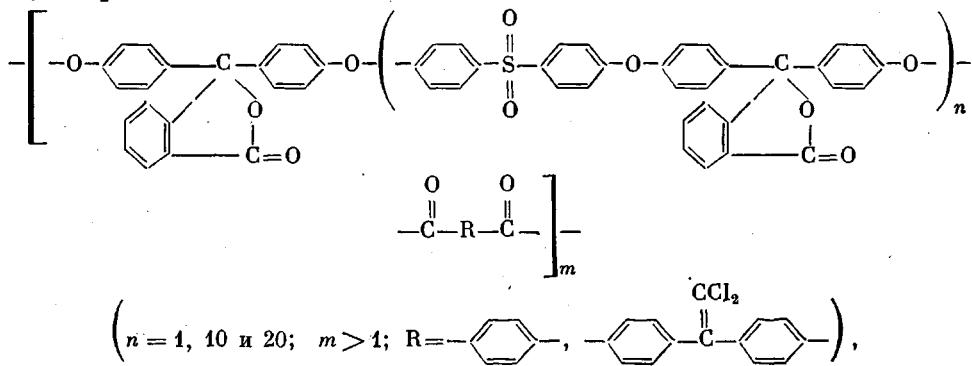
Таблица 1
Свойства олигосульфонфенолфталеинов

Степень поликонденсации ОСФ	$\eta_{\text{пр}}, \text{мл}/\text{г}$	Выход, %	$T_{\text{разм}} \text{, К}$	Расчетная ММ
1	0,002	98	475–478	851
10	0,014	99	535–542	5644
20	0,025	99	565–573	10970

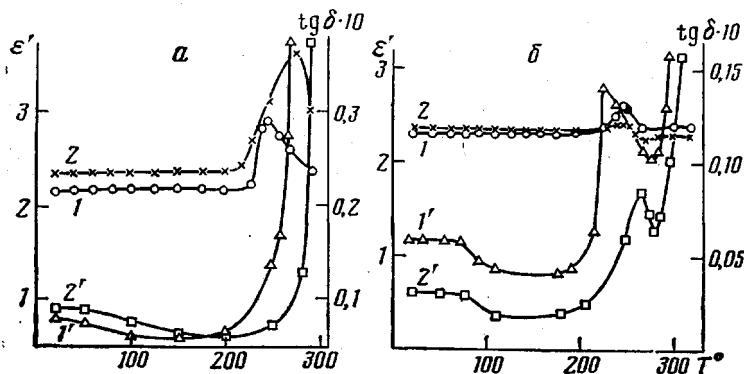
Полисульфонарилатные блок-сополимеры синтезировали в среде дихлорэтана методом акцепторно-катализитической поликонденсации при 293 К в присутствии триэтиламина.

Растворители очищали по известным методикам [4]. Дихлорангидрид терефталевой кислоты перегоняли под вакуумом, а дихлорангидрид II получали хлорированием 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена, синтезированного по методике [5].

Полученные полисульфонарилатные блок-сополимеры имеют следующее строение:



которое подтверждено турбидиметрическим титрованием, элементным анализом и ИК-спектроскопией. Для блок-сополимеров на основе ОСФ и дихлорангидрида I обнаружены полосы поглощения сложноэфирной (1735 и 1750 см^{-1}), сульфонильной ($1100, 1150$ и 1290 см^{-1}) и лактонной группы (1710 – 1760 см^{-1}), а для блок-сополимера на основе ОСФ и дихлорангидрида II кроме указанных выше полос наблюдаются полосы поглощения группы $>\text{C}=\text{CCl}_2$ ($\sim 980 \text{ см}^{-1}$).



Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для блок-сополимеров на основе ОСФ с $n=10$ (I, I') и 20 (2 и $2'$) и дихлорангидридов II (а) и I (б)

В табл. 2 приведены некоторые свойства полученных блок-сополимеров.

Исследование термомеханических свойств пленочных образцов блок-сополимеров (при постоянной нагрузке 0,05 МПа и скорости нагревания 4 град/мин) показало, что все они имеют $T_c > 500$ К, $T_{\text{размягч}} = 572 - 603$ К, при этом T_c блок-сополимера на основе дихлорангидрида I выше, чем на основе дихлорангидрида II.

Следует отметить, что образцы на основе дихлорангидрида II по своим механическим свойствам заметно превосходят блок-сополимеры на основе дихлорангидрида I (табл. 2), а пленочные образцы при воздействии пламени горелки не поддерживают горения.

На дериватографе системы МОМ (Венгрия) при нагревании со скоростью 5 град/мин на воздухе изучена термостойкость всех блок-сополимеров. Образцы на основе ОСФ с большей ММ обладают более высокой термостойкостью. По-видимому, с увеличением длины цепи ОСФ получаемые на их основе блок-сополимеры по своей структуре становятся ближе к полисульфону, который проявляет высокую термическую устойчивость. Блок-сополимеры на основе различных дихлорангидридов по своей термостойкости заметно не отличаются.

Как показал ТГА, все полученные блок-сополимеры имеют достаточно высокую термостойкость: 10%-ная потеря веса для всех образцов лежит в пределах 673–703 К, а 50%-ная в пределах 783–843 К.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов изучали при частоте 1 МГц на установке с использованием куметра ВМ-560 фирмы «Tesla».

На рисунке представлены температурные зависимости ϵ' и $\text{tg } \delta$ для исследованных блок-сополимеров. Как видно, значение величины диэлек-

Таблица 2
Свойства блок-сополисульфонарилатов

Степень поликонденсации ОСФ	Дихлорангидрид	Выход блок-сополимера, %	* $\eta_{\text{пр}}, \text{м}^2/\text{кг}$	$T_c, \text{К}$	$T_{\text{размягч}}, \text{К}$	Разрывная прочность, МПа	Разрывное удлинение	Температура 10%-ной потери веса, К
1	I	96	0,083	535	572	60,0	30	673
1	II	96	0,075	538	588	79,5	20	683
10	I	98	0,080	533	603	56,9	11	693
10	II	98	0,062	549	593	73,5	23	698
20	I	97	0,050	533	603	59,8	11	703
20	II	98	0,049	518	581	76,3	33	703

* Вязкость 0,5%-ного раствора полимера в хлороформе при 293 К.

трической проницаемости этих образцов стабильно в интервале 300—500 К. Выше этой температуры наблюдается рост диэлектрической проницаемости, что обусловлено переходом их в высокоэластичное состояние. Это подтверждает вид кривых $\operatorname{tg} \delta$. Уменьшение ϵ' при температурах выше T_c , очевидно, может быть связано либо со спиванием блок-сополимеров по двойной связи, либо с увеличением интенсивности теплового движения сегментов цепи, что приводит к затруднению ориентационной поляризации диполей. Если на зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для блок-сополимеров на основе дихлорангидрида II и ОСФ имеются асимметричные α -пики, то для образцов на основе дихлорангидрида I и ОСФ на этих зависимостях появляются два максимума, что связано, по-видимому, с наличием двух видов релаксаторов в полимерах. Более низкотемпературный α -процесс, очевидно, обусловлен сегментальной подвижностью более «гибкого» компонента (ОСФ), а второй процесс — с размораживанием сегментальной подвижности более «жесткого» компонента.

Указанные выше свойства полученных блок-сополимеров позволяют использовать их в качестве тепло- и термостойких конструкционных и электроизоляционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Виноградова С. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Соколов Л. Б., Микитаев А. К., Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Слонимский Г. Л.; Широкова Л. Б., Небосенко Л. Ф., Журавлев Н. Д. А. с. 622823 (СССР). Опубл. в Б. И., 1978, № 33.
2. Микитаев А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2558.
3. Лактионов В. М., Журавлева И. В., Павлова С. А., Рафиков С. Р., Салазкин С. Н., Виноградова С. В., Кульков А. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 330.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 437.
5. Соколенко В. И., Дорофеев В. Т. А. с. 595289 (СССР). Опубл. в Б. И., 1978, № 8, с. 91.

Институт высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета

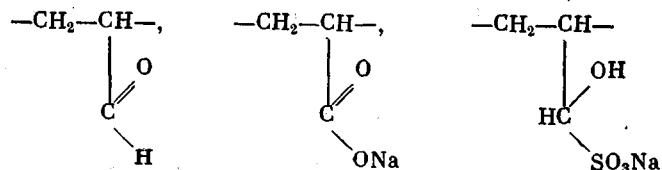
Поступила в редакцию
1.II.1983

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ БИСУЛЬФИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Анненкова В. З., Анненкова В. М., Романькова Н. П.,
Воронков М. Г.*

Ранее сообщалось о получении полиэлектролитов на основе сополимеров акролеина с акриловой кислотой, обладающих антикоагулянтной активностью и состоящих из следующих структурных фрагментов [1, 2]:



Для более детального изучения свойств полимера представляло интерес исследование его полидисперсности и установление зависимости антикоагулянтной активности от ММ фракций.