

турному типу все растущие радикалы, остав которых характеризуется заданными значениями n и L . Обозначим концентрацию таких радикалов в полимеризационной среде в момент времени t через $R_n^*(L, t)$. Очевидно, что в адиабатическом приближении для радикалов с оставом типа (n, L) выполняется принцип квазистационарности. Скорость их образования $\omega_n L \Psi_n(L, t)$ равна скорости их гибели и $\frac{\partial R_n^*}{\partial t} = 0$.

Выполнение условий адиабатичности необходимо и для обоснования стационарного распределения радикалов внутри класса $R_n^*(L, t)$ по длинам растущих ветвей, т. е. для обоснования распределения Флори (1). Это распределение устанавливается за время $\Delta t \geq t_{cp}$, причем для его формирования необходимо, чтобы источник радикалов типа $R_n^*(L, t)$, равный $\omega_n L \Psi_n(L, t)$, мог рассматриваться как постоянный на временных интервалах порядка Δt . Последнее условие выполняется как раз вследствие того, что характерное время изменения функций $\Psi_n(L, t)$ равно t_b , при чем $t_b \gg t_p$.

Таким образом, условие адиабатичности оказывается физической основой принципа квазистационарности радикалов. Его применение позволяет избежать решения кинетических уравнений для концентраций радикалов и непосредственно определить из рекуррентных соотношений (2)–(3) искомые функции распределения макромолекул по ММ (степеням полимеризации) и по числу ветвей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. // Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. 319 с.
2. Кучанов С. И. // Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 368 с.
3. Френкель С. Я. // Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л., 1965. 267 с.
4. Bamford C. H., Totra H. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. P. 1097.
5. Кучанов С. И., Письмен Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2035.
6. Подвальский С. Л. // Моделирование промышленных процессов полимеризации. М., 1979. 256 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
8.V.1987

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНФОРМАЛЕЙ

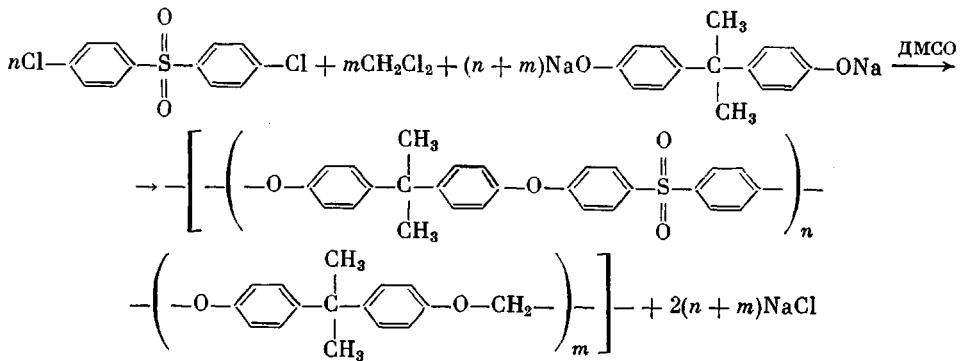
Темираев К. Б., Шустов Г. Б., Микитаев А. К.

Полисульфоны, модифицированные различными химическими способами, привлекают внимание как термостойкие полимерные материалы конструкционного и пленочного назначения [1, 2].

В работе [3] показана возможность синтеза сополиэфирсульфонформалей на основе 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (I), 4,4'-дихлордифенилсульфона (II) и хлористого метилена (III), но отсутствуют данные об их свойствах.

В настоящей работе изучено влияние количества метиленовых групп в основной цепи макромолекулы на свойства полученных сополимеров. С этой целью был синтезирован ряд сополимеров на основе соедине-

ний I, II и III по схеме



Растворители очищали по известным методикам [4]. Соединение II перегоняли в вакууме, соединение I применяли без дополнительной очистки.

Сополиэфирсульфонформали синтезировали по следующей методике. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, ловушкой Дина – Старка и продуваемую азотом, вводили 40 мл ДМСО и 10,5984 г (0,04642 моля) соединения I и перемешивали. К полученному раствору добавляли 7,8953 г (0,09285 моля) концентрированного водного раствора гидроксида натрия и 40 мл толуола. Полученную смесь перемешивали и, постепенно повышая температуру, отгоняли из системы

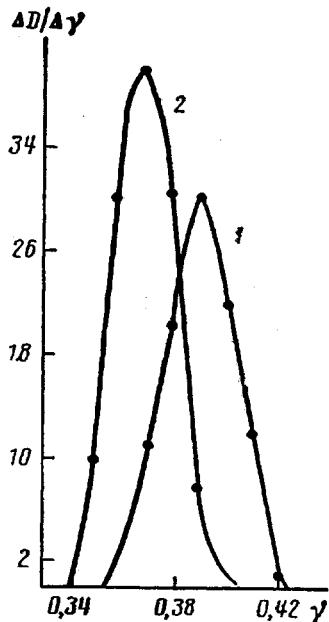


Рис. 1

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования сополиэфирсульфонформалей, содержащих 50 (1) и 10 мол.% соединения III (2)

Рис. 2. Дифрактограммы сополиэфирсульфонформалей, содержащих 30 (1) и 70 мол.% соединения III (2)

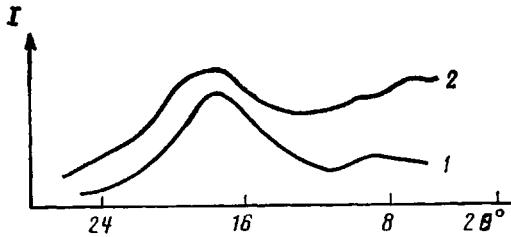


Рис. 2

воду в виде азеотропной смеси с толуолом. После окончания выделения воды температуру поднимали до 443 К и отгоняли толуол. Затем систему охлаждали и добавляли 9,5322 г (0,032497 моля) соединения II. Повышали температуру до 433 К и выдерживали при этой температуре 1 ч. Затем смесь охлаждали до 293 К, заменяли ловушку Дина – Старка обратным холодильником и добавляли 0,9 мл (0,01393 моля) соединения III. Постепенно повышали температуру до 373 К. Полученный вязкий раствор охлаждали до комнатной температуры, разбавляли ДМСО и высаждали в воду. После выделения, очистки и сушки получали 16,3 г (92%) белого волокнистого полимера.

Приведенная вязкость 0,078 м³/кг (0,5% раствора в хлороформе при 298 К).

Строение полиэфирсульфонформалей подтверждено элементным анализом и данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры сополиэфирсульфонформалей содержат полосы поглощения при 2970, 2870 см⁻¹ (–CH₃);

Некоторые свойства гомо- и сополиэфирсульфонформалей

Состав полимеров и сополимеров I с II и III, мол. %		Выход полимера, %	$\eta_{\text{ппр}}^{\circ}$, м ³ /кг	$T_{\text{размгч}}$, К	$\sigma_{\text{разр}}$, МПа	$I_{\text{отн}}$, %	КИ, %	Температура 10%-ной потери в весе, К
II	III							
90	10	92	0,094	471	73	43	26	733
70	30	92	0,078	445	68	39	24	718
50	50	82	0,054	427	49	5	22	—
30	70	91	0,048	403	49	3	—	693
0	100	91	—	355	48 [5]	80 [5]	20 [5]	678
100	0	—	0,04	473	88	30	28	733

1275–1200 см⁻¹ (Ar—O—Ar); 1240, 1020 см⁻¹ (Ar—O—CH₂); 1330, 1157 см⁻¹ $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$; 3000, 2800, 1420 см⁻¹ (—CH₂—).

Образование полиэфирсульфонформалей, а не смеси гомополимеров, подтверждено турбидиметрическим титрованием (рис. 1).

В аналогичных условиях получены также гомополимеры на основе соединений I и III, I и II.

В результате проведенных исследований получены сополиэфирсульфонформали с различным содержанием остатков соединения III (от 10% вплоть до гомополимера III).

Увеличение содержания остатков соединения III в сополиэфирсульфонформалах приводит к снижению их кислородного индекса (КИ) до 20% и уменьшению температуры размягчения, которая находится в пределах 473–355 К.

По данным термогравиметрического анализа (дериватограф МОМ (Венгрия), скорость нагревания 5 град/мин на воздухе) сополимеры стабильны до 658–693 К, а потеря 10 вес.% наблюдается при 678–733 К. При этом термостойкость сополиэфирсульфонформалей понижается с увеличением содержания в сополиэфире остатков соединения III.

Полученные сополиэфирсульфонформали (кроме гомополимеров на основе соединений I и III) растворимы в ДМСО, ТГФ, ДМФА, хлороформе, хлористом метилене, дихлорэтане. Из сополиэфирсульфонформалей методом полива из раствора в хлороформе получены бесцветные прозрачные пленки, некоторые их физико-химические показатели приведены в таблице.

Рентгеноструктурный анализ сополиэфирсульфонформалей показал, что это аморфные полимеры (рис. 2).

Независимо от состава сополиэфирсульфонформали обладают высокими диэлектрическими характеристиками; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10⁶ Гц составляет $6 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-3}$, удельное объемное сопротивление изменяется от 10¹⁶ до $8 \cdot 10^{15}$ Ом·см, а диэлектрическая проницаемость от 2,6 до 3.

Проведенные исследования показали, что совместной поликонденсацией соединений III и I с II получены сополиэфирсульфонформали, пригодные для пленочных и конструкционных материалов с высокой термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мацуо Сигэру*. Заявка 60-63534 Япония. 1985 // РЖХим. 1986. 10 С 525 П.
2. *Darsow G., Schnell H., Botzenbruch L.* Pat. 1720648 BRD. 1982.
3. *Carnahan J. C.* Pat 4310654 USA. 1982.
4. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., 1976. С. 438.

УДК 541.64 : 546.722 : 547.1'128

**ОБНАРУЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОРМИАТА ЖЕЛЕЗА(III)
С ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНОМ
В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКЦИИ**

Глазунов М. П., Кондрашов Э. К., Соколова Н. П.,
Григорьев М. С., Голенко Ю. В., Булгакова Р. А.

Для стабилизации полиоргансилоксанов при повышенных температурах в ряде случаев рекомендуется использовать твердые продукты, генерированные из органических солей металлов (например, формиатов железа) в процессе деструкции полимеров [1]. Взаимодействие формиатов со стабилизируемыми полимерами при этом не изучалось.

В работе исследовали взаимодействие формиата железа(III) с полифенилметилгидридсилоксаном (ПФМГС) при температурах до 450° с помощью ИК- и ЯГР-спектроскопии.

На рис. 1 представлены спектры поглощения ПФМГС, наполненного 5% продукта разложения формиата железа(III) и 10% исходного формиата железа (ФЖ) по массе и термообработанного при 450° в течение 5 ч.

Использовали продукты разложения после ступенчатой термообработки ФЖ, включая обработку при 450° в течение 5 ч (т. е. до полного разложения формиата).

Эти спектры значительно отличаются между собой и отличаются от спектра исходного полимера, также термообработанного при 450° в течение 5 ч. На всех трех спектрах отсутствуют полосы поглощения 2160 и 900 см⁻¹, что указывает на деструкцию полимера по связи Si—H независимо от типа добавки. Спектр полимера с продуктами разложения ФЖ по положению и интенсивности полос в области 700–800, 570 и 400–500 см⁻¹ ближе к спектру исходного полимера до термообработки, чем к такому же спектру полимера после термообработки.

Интенсивность максимума 2960 см⁻¹ в спектре полимера с добавкой продуктов разложения несколько ниже, чем в спектре исходного полимера до термообработки, но выше, чем в спектре полимера после термообработки. Все это, по-видимому, указывает на то, что введение продуктов разложения в полимер ведет к частичной стабилизации по связи Si—CH₃.

Спектр полимера с добавлением 10% ФЖ после термообработки отличается от спектра исходного полимера после такой же обработки значительно более интенсивным поглощением в областях 3100–3600 см⁻¹ и более размытыми полосами в диапазонах 1000–1200 и 400–500 см⁻¹. В этом спектре не видно линий, характерных для ФЖ, так как последний при 450° полностью разложился. Можно считать, что введение ФЖ в отличие от продуктов его разложения приводит к образованию новых связей. Этот вывод подтверждается и анализом спектров ЯГР пленок ПФМГС, содержащих Fe₂O₃, продукты разложения ФЖ и ФЖ до и после термообработки.