

Выводы

1. Синтезированы полипиromеллитимиоимины из пиromеллитового диангидрида и ароматических дигидразинов (*n*-фенилен-, *m*-фенилен- и 4,4'-дифенилендигидразинов).

2. Показано, что полученные полимеры содержат пятичленные имидные кольца.

3. Установлено, что полимеры термически устойчивы и начинают разлагаться при температурах $\sim 250\text{--}380^\circ$.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова, Химия гетероциклич. соед., 1967, 897.
2. I. Am borski, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. and Development, 2, 189, 1963. development, 2, 189, 1963.
3. H. A. Y. Schoutissen, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4545, 1933.
4. H. A. Y. Schoutissen, Recueil trav. chim., 52, 869, 1933.
5. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Конференция по химии β -дикарбонильных соединений, Рига, март, 1966, тезисы докладов, стр. 96.
6. W. Uttermark, W. Schicke, Schmelzpunkttabellen organischen Verbindungen, Akademie, Verlag, Berlin, 1963.
7. B. D. Owen, M. Pianka, J. Appl. Chem., 5, 525, 1955.

УДК 678.744:678.01:53

УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРОЛЕИНА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

М. М. Кухарчик, Н. К. Барамбойм

Характерной особенностью полиакролеина (ПАКр) служит его высокая реакционная способность, что отражено в большинстве работ [1—5], посвященных исследованию его растворов. Физико-химические свойства разбавленных растворов ПАКр, особенно в присутствии других полимеров, по существу почти не изучены, что оправдывает интерес к исследованию растворов смесей ПАКр с различными водорастворимыми полимерами.

Водные растворы смесей поливинилового спирта (ПВС) и ПАКр в общем случае должны представлять собой систему, состоящую из двух неионогенных полимеров в общем растворителе. Так как ПАКр непосредственно в воде не растворяется, часто используют его растворы в сернистой кислоте. Предполагается [1, 6], что образующиеся при этом растворимые продукты, помимо функциональных групп полиальдегида, содержат также ионогенные группы SO_3H и неионогенные (в данных условиях) группы OH , возникающие в результате взаимодействия ПАКр с сернистой кислотой. Поэтому система, представляющая собой смесь полученного таким образом ПАКр с ПВС, по существу будет близка к системе неионогенный полимер — полиэлектролит — растворитель.

Экспериментальная часть

В качестве полимерных объектов были использованы: ПВС, представляющий собой стандартный продукт кислотного омыления поливинилацетата, и ПАКр, полученный в лабораторных условиях. Полимеризацию акролеина проводили эмульсионным методом (дисперсионная среда — вода) в среде азота при действии окислительно-восстановительной системы персульфата калия и азотокислого серебра. ИК-спектр показал наличие характерных областей поглощения при 1720 и 900—1200 см^{-1} , свидетельствующих о наличии в полимере как свободных альдегидных, так и полуацетальных и ацетальных групп.

Растворы ПАКр готовили насыщением SO_2 водных дисперсий полимера до полного его растворения. Процесс образования раствора идет во времени и может быть проведен в несколько стадий. Пленки, полученные из раствора при комнатной температуре, прозрачны и обладают большой хрупкостью.

Была исследована мутность растворов смесей ПАКр и ПВС в зависимости от состава в присутствии метанола, ацетона и водного раствора гексаметилендиамина (ГМДА). Одновременно с учетом селективного действия титранта проводилось турбидиметрическое титрование смесей раствора ПВС с сернистой кислотой (при титровании метанолом) и смесей раствора ПАКр с водой (при титровании 0,1 M водным раствором ГМДА). Титрование этих растворов, являющихся своеобразным фоном для данной пары полимерных компонентов, дало возможность провести сравнение устойчивости растворов индивидуальных полимеров с устойчивостью их в смеси со вторым полимером при одной и той же концентрации и составе растворителя.

Обсуждение результатов

При сравнении кривых турбидиметрического титрования смесей ПВС и ПАКр с соответствующими кривыми, полученными при осаждении смесей ПВС и H_2SO_3 метанолом, видно, что устойчивость растворов резко возрастает при введении в раствор ПВС даже очень небольших добавок раствора ПАКр (рис. 1). При рассмотрении зависимости мутности от состава (рис. 2) видно, что кривые титрования растворов смесей полимеров при любом количестве осадителя расположены значительно ниже аддитивных, что свидетельствует об их высокой устойчивости. Характерно отсутствие сколько-нибудь существенной зависимости устойчивости этих растворов от их состава.

При действии ацетона картина титрования усложняется. Прежде всего, наличие кривой титрования ПАКр дает основание считать ацетон в какой-то степени общим осадителем для данной смеси полимеров. В то время как

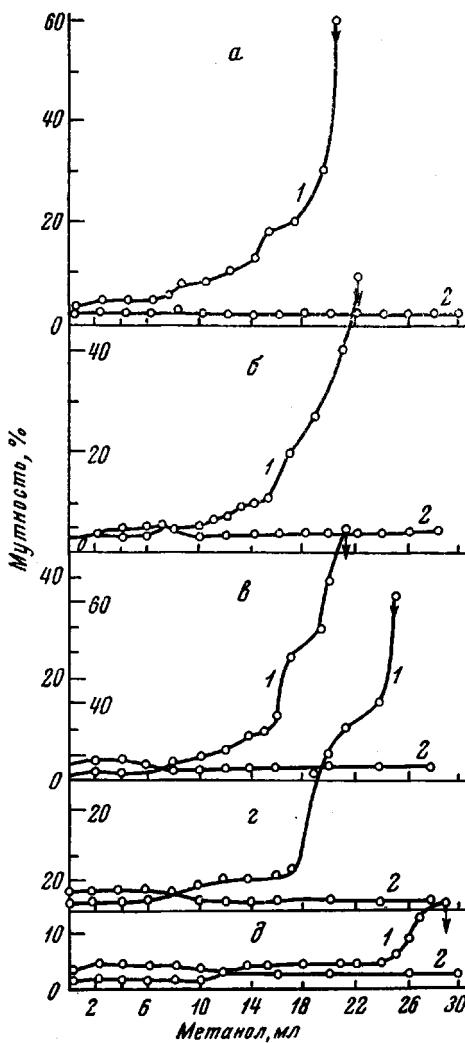


Рис. 1. Турбидиметрическое титрование метанолом растворов смесей ПВС и H_2SO_3 (1), ПВС и ПАКр (2), при соотношениях компонентов:

а — 90 : 10; б — 70 : 30; в — 50 : 50; г — 30 : 70;
— 10 : 90 соответственно

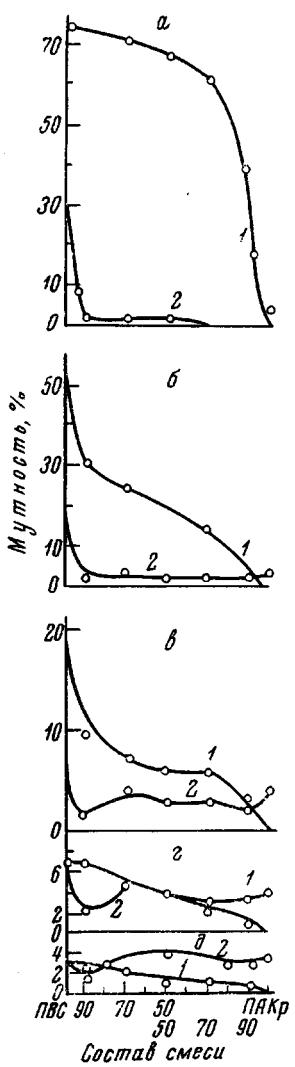


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость мутности от состава смесей ПВС и H_2SO_3 (1) и ПВС и ПАКр (2) при количестве осадителя: 27 (а); 18 (б); 12 (в); 8 (г) и 0 (д) мл

Рис. 3. Турбидиметрическое титрование ацетоном растворов смесей:
1 — ПВС и H_2O_3 ; 2 — ПВС и ПАКр; 3 — ПАКр; 4 — ПВС; обозначения а — д см. рис. 1

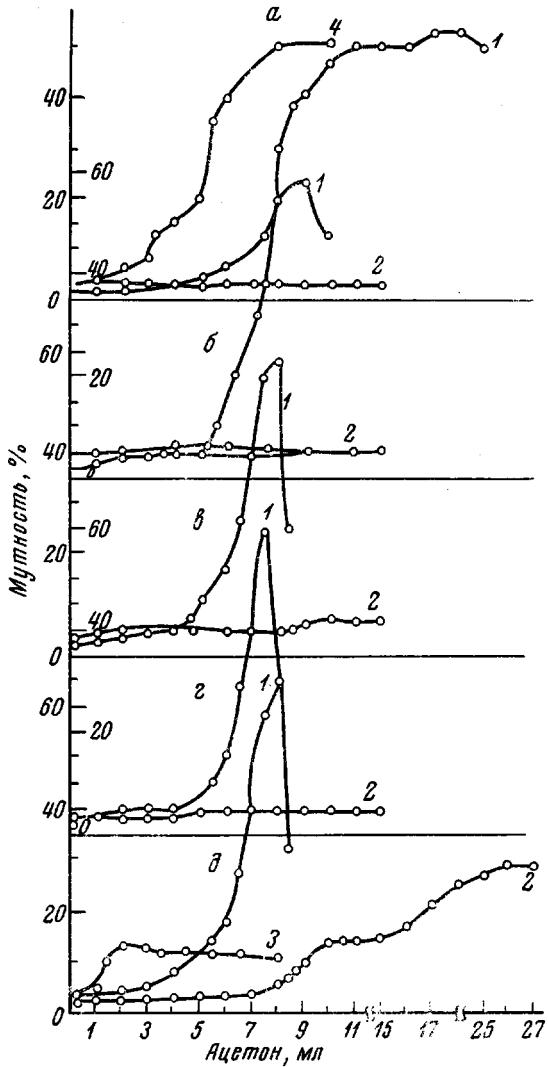


Рис. 3

при титровании метанолом устойчивость растворов не зависела от состава полимерной смеси, при действии ацетона наблюдалось осаждение лишь смеси с высоким содержанием ПАКр (рис. 3).

Устойчивость растворов ПАКр в смесях с ПВС к действию растворов ГМДА также возрастает, однако в этом случае, как и при титровании ацетоном, видна зависимость устойчивости растворов от состава смеси. В области составов с большим содержанием ПАКр кривые титрования смеси при всех концентрациях осадителя расположены выше аддитивных. На рис. 4 видно, что по мере увеличения содержания ПВС устойчивость растворов смесей падает, и в области составов с большим содержанием ПВС кривая титрования смеси идет ниже аддитивной, т. е. при этих составах

растворы смесей ПАКр и ПВС обнаруживают меньшую устойчивость по сравнению с аналогичными смесями растворов ПАКр и H_2O .

Тот факт, что в растворах смесей исследованных полимеров повышается устойчивость к действию селективных осадителей обоих полимеров, дает основание предположить, что в растворах смесей этих полимеров идут процессы агрегирования макромолекул разнородных полимеров, причем в ПВС и ПАКр группы OH при этом, по-видимому, оказываются взаимно блокированными. В результате разнородного характера агрегации каждый из полимерных компонентов смеси будет испытывать стабилизирующее влияние второго полимера, и их устойчивость к действию селективных осадителей повысится.

Зависимость устойчивости растворов смесей ПАКр и ПВС от состава системы при действии общего и селективного для ПАКр осадителя, по всей вероятности, можно объяснить сложной природой одного из полимерных компонентов смеси. Наличие у ПАКр двух функциональных групп различной химической природы приводит к тому, что в смесях с избытком ПАКр, где ПВС не хватает для стабилизации этого избытка, устойчивость растворов смесей ниже, чем устойчивость растворов индивидуальных полимеров.

Выводы

На основании данных турбидиметрического титрования разбавленных растворов смесей полиакролеина с поливиниловым спиртом установлено, что устойчивость растворов смесей в присутствии различных осадителей значительно выше устойчивости растворов индивидуальных полимеров.

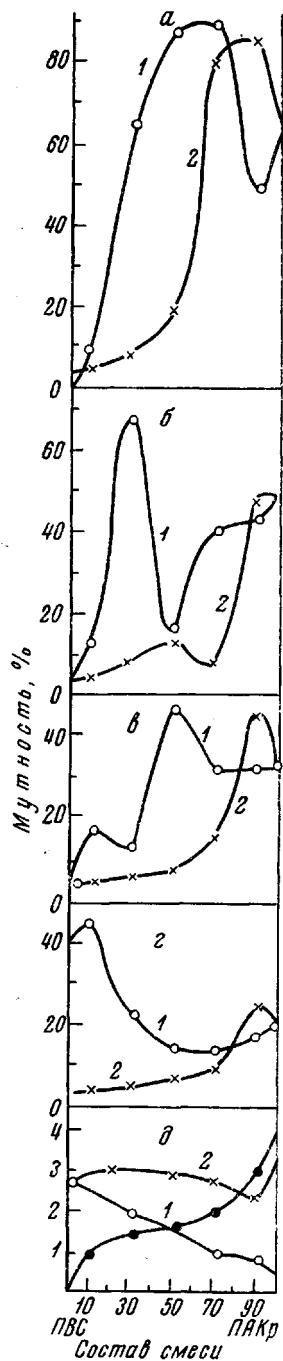
Предполагается, что в исследуемой системе полимеры оказывают взаимное стабилизирующее влияние вследствие разнородного характера агрегации.

Рис. 4. Зависимость мутности растворов смесей ПАКр и H_2O (1) и ПАКр и ПВС (2) от состава при содержании 0,1 M водного раствора ГМДА в количестве:

$a = 2,5; b = 1,6; v = 1,2; z = 0,6; \delta = 0,0$ мл

Московский технологический институт
легкой промышленности
ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Шульц. Химия и технол. полимеров, 1959, № 11, 60.
2. Р. Шульц, И. Лиффунд. Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 117.
3. Н. Г. Коральник, Сб. Науч.-иссл. работ Ташкентск. текстильн. ин-та, 1964, стр. 60.
4. М. М. Котон, И. В. Андреева, Н. Ф. Андреева, Л. Г. Данилов, Э. М. Рогозина, Докл. АН СССР, 146, 608, 1962.
5. Р. Шульц, В. Керн, Химия и технол. полимеров, 1957, № 1, 40.
6. T. L. Dawson, F. Y. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4791, 1964.



Поступила в редакцию
29 VIII 1966