

Выводы

1. Изучена блочная сополимеризация метилметакрилата с 16 мономерными красителями, полученными на основе *n*- и *m*-аминостиролов.
2. Показано, что достаточно интенсивная структурная окраска блочного полиметилметакрилата достигается введением всего 0,03 мол. % мономерного красителя в исходную смесь.

Институт химии АН МолдССР
Кишиневский государственный университет

Поступила в редакцию
16 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Шур, А. П. Доня, Высокомолек. соед., Б10, 198, 1968.
2. А. М. Шур, А. П. Доня, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 699, 1967.

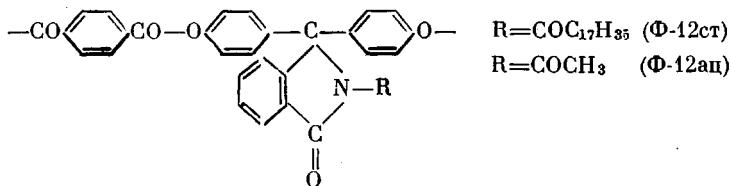
УДК 541.64:678.674

О ПАРАМЕТРАХ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ДЛЯ ПОЛИАРИЛАТОВ С БОКОВОЙ АЛИФАТИЧЕСКОЙ ГРУППОЙ

С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, С. В. Виноградова,
С. Н. Салазкин, В. В. Коршак

В работах [1, 2] были изложены результаты исследования свойств полиарилатов, содержащих боковые группы ароматического характера при центральном атоме углерода бисфенола.

В настоящей работе представлены результаты исследования полиарилатов с алифатическими боковыми группами. Повторяющееся звено имеет следующее строение:



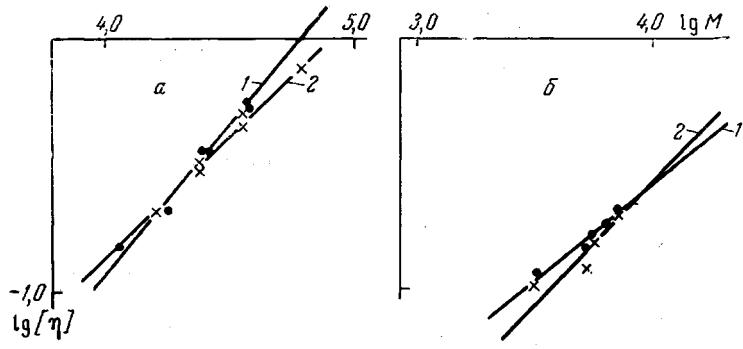
При изучении гидродинамических свойств полиарилатов нами было замечено изменение зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса с увеличением размера боковой группы у центрального атома углерода бисфенола, а именно, уменьшение значения *a* в уравнении Марка — Хаувинка [3].

Представляло интерес выяснить характер этой зависимости с изменением, во-первых, химической структуры боковой группы, а во-вторых, размера алифатической боковой группы.

Полиарилат имида фенолфталеина и терефталевой кислоты (Ф-12ст) был синтезирован методом межфазной поликонденсации по описанной ранее методике [4]. Тщательно высущенный (при температуре 130° / 1 м.л.) полимер ацилировали хлорангидридом стеариновой кислоты в сухой инертной атмосфере при следующем температурном режиме: при 180° — 7 час., 190° — 1 час., 200° — 6 час. (На 7,4 г полимера взято 20 м.л. хлорангидрида). Полученный в результате ацилирования полимер очищен многократной промывкой и экстракцией серным эфиrom. Полимер хорошо растворяется во многих органических растворителях, не растворяется и не набухает в ацетоне, метаноле, диэтиловом эфире. Температура размягчения, определенная из термомеханических данных, равна 145°. По данным рентгеноструктурного анализа полимер Ф-12ст обладает аморфной структурой.

Аналогичный полимер имида фенолфталеина и терефталевой кислоты ацилировали хлористым ацетилом. Ацилирование проводили в ампуле при температуре 180° в течение 5 час. (На 3,75 г полиарилата в реакцию ввели 4,5 г хлористого ацетила). Полученный полимер Ф-12ац был очищен по описанной выше методике.

Ацилирование >NH-групп в полимерах Ф-12ст и Ф-12ац протекает по данным ИК-спектроскопии полностью. В отличие от ацилирования хлорангидридом стеариновой кислоты при ацилировании хлористым ацетилом не удается избежать деструкции



Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для полиарилата Ф-12ст (а) и Ф-12ац (б) в различных растворителях:

1 — ТГФ; 2 — хлороформ

полимера. По-видимому, это вызвано наличием в хлористом ацетиле уксусной кислоты, приводящей к ацидозизу. По этой причине не удалось получить полимер Ф-12ац, сравнимый по молекулярному весу с полимером Ф-12ст.

Фракционирование. Полимеры Ф-12ст и Ф-12ац фракционировали осаждением метанолом из 3%-ного раствора в дихлорэтане при комнатной температуре. Фракции тщательно высушивали в вакуум-эксикаторе без обогрева.

Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре с висячим уровнем при $20 \pm 0,1^\circ$. Для получения $[\eta]$ применяли двойную экстраполяцию $\eta_{\text{уд}}/c$ и $\ln \eta_{\text{отн}}/c$ от концентрации c . В качестве растворителей использовали тетрагидрофуран (ТГФ) и хлороформ.

Молекулярные веса измеряли методом рассеяния света на визуальном нефелометре при $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ под углом 90° на фотогонио-диффузометре фирмы «Sofica», а также по методу Арчибалда на ультрацентрифуге Г-120 (МОМ, Венгрия). (dn/dc 0,130 и 0,181 в хлороформе и ТГФ соответственно для Ф-12ст и 0,213 в ТГФ для Ф-12ац).

Удельный парциальный объем \bar{v} измеряли в капиллярном пикнометре при $20 \pm 0,1^\circ$ в тетрагидрофуране. Для Ф-12ац $\bar{v} = 0,7295$.

Результаты фракционирования полиарилатов Ф-12ст и Ф-12ац

Фракция, №	ТГФ $[\eta]$, дЛ/г	Хлороформ $[\eta]$, дЛ/г	M_w светорассеяния	Фракция, №	ТГФ $[\eta]$, дЛ/г	Хлороформ $[\eta]$, дЛ/г	M_w светорассеяния	M_w по Арчибалду
I-1	0,159	0,147	11 000	A-1	0,115	0,102	3600	4800
I-3	0,260	—	18 000	A-2	0,143	0,118	5000	
I-4	0,352	0,322	26 300	A-3	0,167	0,151	5900	
I-5	0,528	—	38 400	A-4	0,180	0,172	6700	
II-1	—	0,210	16 300	A-5	0,208	0,203	7400	7600
II-2	0,356	0,307	25 000					
II-3	0,495	0,447	21 500					
II-4	0,563	0,495	37 000					
II-5	0,787	0,775						

Примечание. I — фракционирование 1-го образца Ф-12ст; $[\eta]_{\text{ТГФ}} = 0,314$. II — фракционирование 2-го образца Ф-12ст; $[\eta]_{\text{ТГФ}} = 0,405$. A — фракционирование полиарилата Ф-12ац; $[\eta]_{\text{хлороф}} = 0,155$.

На основании данных таблицы на рисунке представлены графики зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса в двух растворителях.

Значения параметров уравнения Марка — Хаувинка, приведенные ниже, несколько неожиданны для полиарилатов, хотя введение алифатической боковой группы и должно было бы изменить поведение макромолекул в растворе.

Полиарилат	Растворитель	<i>a</i>	<i>K</i>
Ф-12ст	ТГФ	1,14	$3,24 \cdot 10^{-6}$
	Хлороформ	1,05	$7,86 \cdot 10^{-6}$
Ф-12ац	ТГФ	0,80	$1,55 \cdot 10^{-6}$
	Хлороформ	0,90	$4,47 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить увеличение *a* с увеличением размера алифатической боковой группы; а также очень близкие значения характеристических вязкостей для фракций полиарилата Ф-12ст в разных растворителях. И то и другое совершенно не совпадает с закономерностями, наблюдавшимися у полиарилатов с ароматическими боковыми группами [4]. Такое изменение характера гидродинамического поведения, очевидно, связано с природой алифатического участка в боковой цепи. Наличие алифатического заместителя делает цепь более жесткой, судя по небольшим изменениям вязкости с переходом от одного растворителя к другому, и более вытянутой, поскольку параметр *a* имеет величину, соответствующую скорее палочкообразным макромолекулам, чем клубкам.

Для полиарилата Ф-12ац, имеющего в боковой цепи небольшие алифатические участки, делать какие-либо выводы относительно жесткости макромолекул несколько преждевременно, так как исследованный нами диапазон молекулярных весов очень незначителен. Однако тенденция к увеличению параметра *a* и в этом случае очевидна при сравнении с аналогичной областью молекулярных весов полиарилатов Ф-7 и Ф-2 [5].

Выводы

Синтезированы полиарилаты на основе терефталевой кислоты и 3,3-бис-(4-оксифенил)-фталимидина с последующим ацилированием хлорангидридом стеариновой кислоты и хлористым ацетилом.

Определены константы уравнения Марка — Хаувинка в тетрагидрофуране и хлороформе.

Установлено, что макромолекулы полиарилатов Ф-12ст и Ф-12ац имеют повышенную структурную жесткость.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1679, 1965.
2. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 2008, 1964.
3. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 160, 119, 1965.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Авт. свид. СССР 176 401; Бюлл. изобретений, 1965, № 22, 58.
5. Л. В. Дубровина, Диссертация, 1966.