

чем больший химический сдвиг протона вызывает анион или катион, тем выше молекулярный вес полимера, получаемого в их присутствии. Следует также отметить, что почти все точки (как для катионов, так и для анионов) ложатся на одну прямую. Из всего сказанного можно сделать вывод, что введение в ДМАА некоторых солей приводит к увеличению взаимодействия растворителя с полимером и тем самым способствует получению более высокомолекулярных полимеров. О качестве растворителя, т. е. о силе этого взаимодействия, можно судить, как это видно из приведенных данных, по величине химического сдвига протона амидной группы. Действительно, в присутствии LiI химического сдвига протона — NHOC-группы не наблюдается, что, по-видимому, свидетельствует о слабой связи I⁻ с протоном, и при синтезе полимера в ДМАА, содержащем эту соль, увеличения молекулярного веса не происходит. Литий хлористый, вызывая наибольший химический сдвиг протона бензанилида, приводит при синтезе к наибольшему возрастанию вязкости. Хлориды цинка и кадмия, добавление которых к раствору бензанилида не приводят к изменению химического сдвига протона, при синтезе поли-*n*-ФТА не только не вызывают увеличения молекулярного веса полимера, но даже снижают его.

Выводы

1. Методом ЯМР высокого разрешения исследовано взаимодействие солей металлов с бензанилидом в растворе N,N-диметилацетамида. Показано, что природа соли сильно влияет как на величину химического сдвига протона амидной группы бензанилида, так и на его растворимость. Полученные результаты могут быть объяснены образованием в растворе водородной связи между анионами солей и протоном амидной группы.

2. Показана корреляция величин химических сдвигов протонов амидной связи, вызываемых различными солями, с молекулярными весами поли-*n*-фенилентерефталамида, синтезированного в ДМАА в присутствии этих же солей.

Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол
Пермский государственный университет

Поступила в редакцию
19 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
2. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, И. Г. Лукьяненко, Высокомолек. соед., Б11, 129, 1969.
3. А. Вигсл, Angew. Chem., 52, 151, 1939.
4. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, 1.
5. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
6. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во СО АН СССР, 1962.

УДК 541.64:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИЮ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФОСГЕНА

О. В. Смирнова, Э. Хорват, И. П. Лосев

В предыдущих сообщениях [1—4] были приведены результаты исследований влияния ряда факторов на реакцию образования поликарбоната, получаемого методом межфазной поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (диана) и фосгена. Целью данной работы является выяснение зависимости величины молекулярного веса и выхода поликарбоната (ПК) от природы применяемого растворителя.

Экспериментальная часть

Все опыты проводили при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов, концентрации растворов последних 0,1 моль/л, двукратном избытке едкого натра по сравнению с эквимолекулярным количеством, необходимым для поглощения выделяющегося хлористого водорода; в качестве органической фазы применяли: метиленхлорид, бензол, четыреххлористый углерод и *n*-гептан.

Обсуждение результатов

Как было установлено ранее, молекулярный вес и выход ПК зависят от многих факторов [1—4]. Процесс удаления полимерной пленки с поверхности раздела фаз зависит от природы органической фазы. Из литературных данных [5] известно, что при синтезе полиэфиров методом межфазной поликонденсации на основе диана и хлорангидридов фталевых кислот оптимальные результаты получаются при применении в качестве органической фазы таких растворителей, в которых полимер растворяется или набухает. Однако данные опытов показывают, что при концентрации растворов реагирующих компонентов 0,1 моль/л молекулярный вес ПК, полученного при применении в качестве органической фазы растворителей, не растворяющих полимер (*n*-гептан, четыреххлористый углерод), в несколько раз (5—8) больше молекулярного веса полимера, полученного при применении растворителей, растворяющих ПК (метиленхлорид, бензол) (рис. 1). Экспериментальные данные (рис. 2) показывают, что ПК наибольшего молекулярного веса (50 000) получается при таких соотношениях (70 : 30 по объему) смеси *n*-гептана и метиленхлорида, при которых растворяющая способность смеси (0,050 г/100 мл) почти такая же, как у четыреххлористого углерода (0,060 г/100 мл). Молекулярный вес ПК, полученного в таких же условиях при применении *n*-гептана, метиленхлорида, четыреххлористого углерода и бензола, равен соответственно 28 000, 7500, 58 000 и 11 300 (табл. 1).

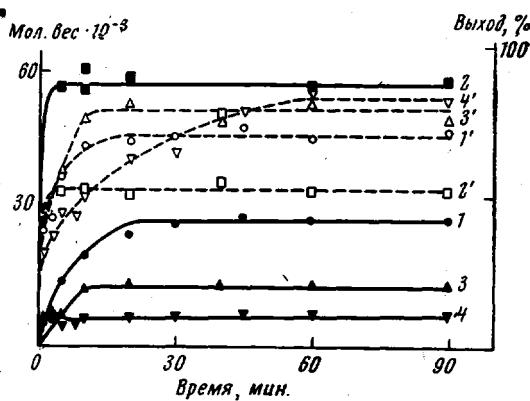


Рис. 1. Влияние продолжительности опытов на ход реакции межфазной поликонденсации:

1—4 — молекулярный вес; 1'—4' — выход; органическая фаза: 1, 1' — *n*-гептан, 2, 2' — четыреххлористый углерод, 3, 3' — бензол, 4, 4' — метиленхлорид

Таблица 1

Влияние природы органической фазы на величину молекулярного веса ПК

Растворитель	Молекулярный вес ПК при концентрации растворов мономеров, моль/л		Примечание
	0,1	0,7	
<i>n</i> -Гептан	28 000	9 300	} Не растворяет ПК
Четыреххлористый углерод	58 000	15 400	
Бензол	11 300	6 600	} Растворяет ПК
Метиленхлорид	7 500	15 000	

Таким образом, при низкой концентрации растворов реагирующих веществ наилучшие результаты по молекулярному весу получаются при применении в качестве органической фазы таких растворителей, в кото-

рых ПК не растворяется и не набухает. Однако при высокой концентрации растворов реагирующих веществ ($0,7$ моль/л) полимеры, полученные при применении четыреххлористого углерода и метиленхлорида, имеют практически одинаковый молекулярный вес ($15\,400$ и $15\,000$ соответственно). При применении бензола и *n*-гептана значение величины молекуляр-

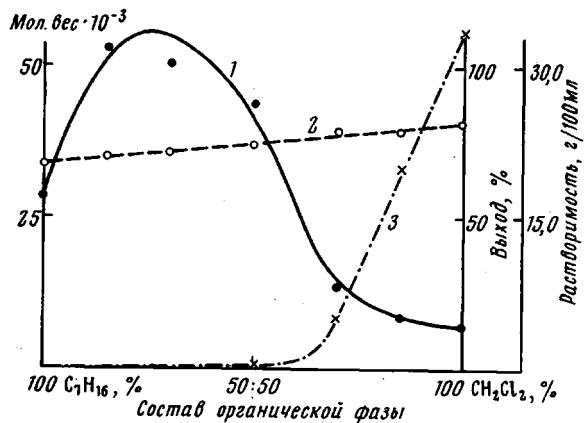


Рис. 2. Влияние состава органической фазы на ход реакции межфазной поликонденсации:
1 — молекулярный вес, 2 — выход, 3 — растворимость поликарбоната

ного веса ниже (6600 и 9300 соответственно), но относительная разница не так велика, как при использовании растворов исходных веществ концентрации $0,1$ моль/л. Степень влияния природы органической фазы на ход реакции межфазной поликонденсации зависит от концентрации растворов реагирующих веществ; следовательно, для получения ПК оптимального молекулярного веса при изменении концентрации растворов реагирующих компонентов необходимо изменять и растворяющую способность органической фазы (табл. 1).

Выход и молекулярный вес ПК зависят также от скорости гидролиза фосгена, который определялся в тех же условиях (см. экспериментальную часть), но в отсутствие диана (табл. 2) в различных органических растворителях, применяемых в качестве органической фазы.

Таблица 2
Гидролиз фосгена в присутствии различных органических растворителей

Органическая фаза	Продолжительность перемешивания, сек.	Гидролиз фосгена, %	Органическая фаза	Продолжительность перемешивания, сек.	Гидролиз фосгена, %
<i>n</i> -Гептан	20	74,0	Четыреххлористый углерод	20	76,5
	40	90,0		40	94,5
	60	97,0		60	99,0
	90	100,0		90	100,0
Бензол	20	82,0	Метиленхлорид	20	95,6
	40	94,7		40	97,0
	60	99,6		60	100,0
	90	100,0		90	100,0

Экспериментальные данные показывают, что полный гидролиз фосгена (100%) протекает за 90 сек. независимо от природы органической фазы, тогда как прекращение роста молекулярного веса ПК и его выхода наблюдается в *n*-гептане через 25 , в четыреххлористом углероде — через 5 , в бензоле — через 10 и в метиленхлориде — через 45 мин. (рис. 1). Сле-

довательно, полимерная пленка, образовавшаяся на поверхности раздела фаз, препятствует миграции фосгена к реакционной зоне, и характер этого препятствия в большой степени зависит от природы органической фазы.

Выводы

1. Установлено, что влияние природы органической фазы на реакцию межфазной поликонденсации определяется, главным образом, различной растворяющей способностью последней по отношению к образующемуся поликарбонату.

2. Исследован процесс гидролиза фосгена. Показано, что время полного гидролиза фосгена не зависит от природы органической фазы.

Московский химико-технологический институт
имени Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, С. Н. Богатырева, Сб. Гетероценные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 192.
2. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, Высокомолек. соед., 6, 459, 1964.
3. О. В. Смирнова и др., Высомолек. соед., 6, 463, 1964.
4. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, Высокомолек. соед., 6, 594, 1964.
5. W. M. Eageckson. J. Polymer Sci., 40, 399, 1959.

УДК 678.674:548.517

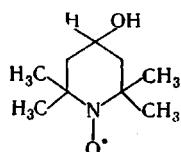
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко

Кристаллизация полимеров сопровождается изменением их структуры и молекулярной подвижности, поэтому можно ожидать, что для исследования кинетики процесса кристаллизации применим метод парамагнитного зонда [1].

Выбор вами полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в качестве объекта исследования основан на том, что кинетику его кристаллизации изучали различными методами [2—6]; это позволило сравнить эффективность метода парамагнитного зонда и его особенности с другими методами.

Исследовали кристаллизацию неориентированных, а также подвергнутых холодной вытяжке аморфных пленок ПЭТФ (мол. вес. 15 000, толщина пленок 0,2 мм, температура вытяжки 20°, степень вытяжки 500%). В качестве зонда использовали стабильный азотокислый радикал



Радикал вводили в полимер диффузией из паров до концентрации 10^{16} — 10^{17} спин/ см^3 . Образцы в откаченных стеклянных ампулах изотермически кристаллизовали в резонаторе спектрометра ЭПР-2 ИХФ. (Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$.)

Расчет времени корреляции τ_c вращательного движения радикала проводили по формуле [1]:

$$\tau_c \approx 8,4 \cdot 10^{-10} \Delta H_{\max} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right), \quad (1)$$

где ΔH_{\max} — ширина компоненты спектра $m_N = +1$ (в эрстедах), $I_{\pm 1}$ — интенсивности первых производных крайних компонент, лежащих в высоком ($m_N = -1$) и низком ($m_N = +1$) полях.