

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. К лебанский, К. К. Чевычалова, Ж. органич. химии, 16, 1101, 1946.
2. Л. Н. Воробьев, Диссертация, 1969.
3. К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, Л. Н. Воробьев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.

УДК 53:678.675

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЛИТИЯ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова

Инкременты показателя преломления растворов полимеров dn/dc (n — показатель преломления раствора, c — концентрация полимера, г/мл) необходимы при определении молекулярных весов методом светорассеяния [1]. Они могут быть измерены рефрактометрическими и интерференционными способами, отличающимися высокой точностью и простотой, а также при помощи диффузиометра или ультрацентрифуги, оснащенными либо интерференционной оптикой, либо оптикой Филлпата — Свенссона [1]. Помимо этого, инкременты показателя преломления могут дать сведения о взаимодействии полимера с растворителем.

При исследовании комплексообразования в растворах низкомолекулярных соединений [2—4] рефрактометрический метод оказался достаточно плодотворным. Образование комплексов в растворах низкомолекулярных веществ обнаруживается либо при появлении изломов на зависимости показателя преломления — состав, либо при отклонении измеренного показателя преломления раствора от показателя преломления, рассчитанного по аддитивной схеме. Аналогичный способ применяется в данной работе при обсуждении рефрактометрических характеристик растворов поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИФА) в растворителях: диметилформамид (ДМФА) — LiCl и диметилацетамид (ДМАА) — хлорид лития.

Допуская объемную аддитивность показателя преломления раствора, можно получить для полимеров соотношение, аналогичное правилу Гладстона — Дэля для низкомолекулярных веществ

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\Gamma-\Delta} = \bar{v}(n_2 - n_1), \quad (1)$$

здесь \bar{v} — парциальный удельный объем полимера, n_2 и n_1 — показатели преломления соответственно полимера и растворителя. Это уравнение, так же как и другие соотношения, основанные на аддитивной схеме, справедливо лишь в том случае, если растворение не вызывает изменения поляризуемостей полимера и растворителя.

Используя формулу Лорентц — Лоренца и предполагая, что при растворении не происходит изменения объема, Хеллер получил соотношения [5, 6]

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_X = \left(\frac{3}{2\rho_2 n_1}\right) \frac{B - A}{(1 - A)^2}, \quad A = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}, \quad B = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}, \quad (2)$$

где ρ_2 — плотность полимера. Уравнения (1) и (2) справедливы для разбавленных растворов полимеров, когда показатель преломления раствора линейно изменяется с концентрацией полимера. Заменив в уравнении (2)

ρ_2 на $1/\bar{v}$, можно получить соотношение, справедливое для смесей, растворяющихся с изменением объема [6],

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_x = \frac{3\bar{v}}{2n_1(1-A)^2} (B-A) \quad (2a)$$

Условия, при которых справедливы уравнения (1), (2) и (2a), наилучшим образом выполняются для атермических растворов, для которых поляризуемости компонентов при смешении не меняются. Растворение полимеров в органических растворителях обычно сопровождается небольшим тепловым эффектом, порядка нескольких калорий на грамм [7]. Однако, как показано в обзоре [8] на огромном экспериментальном материале, аддитивные правила хорошо выполняются для растворов полимеров.

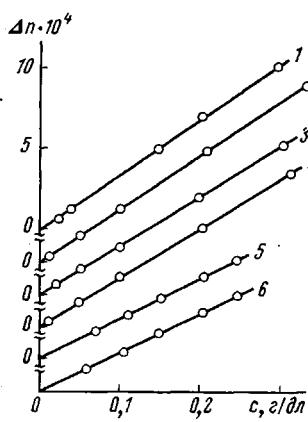


Рис. 1

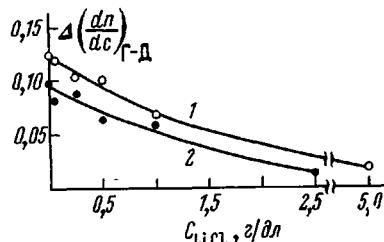


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость разности Δn показателей преломления между раствором ПФИФА и растворителем ДМФА — LiCl.

Концентрация соли, г/дл: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,25; 4 — 0,50; 5 — 1,00; 6 — 5,00

Рис. 2. Зависимость величины $\Delta(dn/dc)_{Г-Д}$ ПФИФА от концентрации LiCl в ДМФА (1) и ДМАА (2)

В данной работе измеряли инкременты показателей преломления растворов ПФИФА в бинарных растворителях: ДМФА — LiCl и ДМАА — LiCl. ДМФА и ДМАА очищали перегонкой под вакуумом. Для обезвоживания LiCl прокаливали при 400°. Все измерения выполнены с образцом ПФИФА, полученным эмульсионной поликонденсацией [9]; средневесовой молекулярный вес этого образца равен 74 000. Разности показателей преломления раствора и растворителя Δn определяли на интерферометре ИТР-2 при 20°. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости Δn от концентрации полимера в растворах с различным содержанием хлорида лития в ДМФА. Показатели преломления растворителей измеряли на рефрактометре ИРФ-22. Показатель преломления порошка ПФИФА определяли иммерсионным методом [10] на микроскопе МИН-8; $n_2 = 1,713$. Экспериментальные значения инкрементов показателей преломления dn/dc приведены в таблице, здесь же даны величины инкрементов, рассчитанных в соответствии с уравнениями (1) и (2a). При расчете использовали следующие значения парциального удельного объема ПФИФА [11]: в ДМФА и в ДМАА — 0,05 г/дл LiCl, $\bar{v} = 0,678 \text{ мл/г}$, в остальных растворителях на основе ДМФА $\bar{v} = 0,682 \text{ мл/г}$, во всех растворителях на основе ДМАА $\bar{v} = 0,689 \text{ мл/г}$.

Для проверки соответствия между экспериментальными и рассчитанными значениями инкрементов находились величины $\Delta(dn/dc)_{Г-Д}$

$$\Delta \left(\frac{dn}{dc} \right)_{Г-Д} = \left(\frac{dn}{dc} \right)_{эксп} - \left(\frac{dn}{dc} \right)_{Г-Д} \quad (3)$$

Рефрактометрические характеристики растворов ПФИФА в растворителях ДМФА — LiCl, DMAA — LiCl ($\lambda = 550 \text{ мкм}$, 20°)

Концентрация, г/дл	n_t	$(\frac{dn}{dc})_{\text{эксп}}$	$(\frac{dn}{dc})_{\Gamma-\Delta}$	$(\frac{dn}{dc})_X$	$\Delta(\frac{dn}{dc})_{\Gamma-\Delta}$
Д М Ф А					
0	1,4286	0,326	0,193	0,174	0,133
0,05	1,4304	0,320	0,191	0,173	0,131
0,25	1,4320	0,303	0,191	0,173	0,112
0,50	1,4330	0,300	0,191	0,173	0,109
1,00	1,4338	0,266	0,190	0,172	0,076
5,00	1,4460	0,239	0,182	0,165	0,057
Д М А А					
0	1,4358	0,296	0,191	0,173	0,105
0,05	1,4359	0,280	0,191	0,173	0,089
0,25	1,4369	0,284	0,190	0,172	0,094
0,50	1,4374	0,260	0,190	0,172	0,070
1,00	1,4390	0,254	0,189	0,171	0,065
2,50	1,4443	0,205	0,185	0,169	0,020

Определенные по уравнению (4) значения $\Delta(dn/dc)_{\Gamma-\Delta}$ приведены в таблице и изображены на рис. 2 в зависимости от концентрации LiCl в растворе. Аналогичная зависимость может быть получена, если взять для расчета величину $(dn/dc)_X$.

Наибольшее расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями инкрементов наблюдается для растворов ПФИФА в ДМФА и DMAA. Столь большую разницу в инкрементах можно связать с тем, что полимер и растворитель имеют атомы азота и кислорода, обладающие донорными свойствами, и происходит сольватация цепей ПФИФА с образованием водородных связей. По-видимому, об этом же свидетельствуют значительные отрицательные интегральные теплоты растворения ПФИФА в ДМФА и DMAA, равные 36 кал/г.*.

Поведение ПФИФА в растворителях с добавками хлорида лития рассматривалось в работах [11—13], в которых было показано, что происходит адсорбция соли макромолекулярными цепями. С другой стороны, методами ИК-спектроскопии [14] и ЯМР [15] доказано существование комплексов низкомолекулярных амидов с солями лития, причем катион Li^+ служит центральным ионом комплекса, а в качестве лигандов выступают атомы азота и кислорода амидных групп. Допуская, что структура комплекса не меняется при замене амидной группы растворителя амидной группой полимера, можно легко объяснить уменьшение величины $\Delta(dn/dc)_{\Gamma-\Delta}$ при увеличении концентрации хлорида лития в растворителе (см. рис. 2). С ростом концентрации хлорида лития увеличивается сольватация цепей ПФИФА, катион Li^+ сжимает электронную оболочку макромолекулы, поляризуемость полимерных цепей уменьшается, что приводит к уменьшению инкрементов показателей преломления ПФИФА с ростом концентрации хлорида лития в растворах.

Выводы

1. Для выяснения характера взаимодействия растворителя с макромолекулами в растворе предложено сравнивать инкременты показателя преломления, определенные экспериментально, с инкрементами, вычисленными по аддитивным правилам.

* Данные по теплотам растворения ПФИФА получены во ВНИИСВ (г. Калинин) Э. А. Серегиным.

2. Применение указанного метода к растворам ПФИФА в двухкомпонентных растворителях ДМФА — LiCl и DMAA — LiCl свидетельствует о преимущественной адсорбции соли макромолекулярными цепями.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
19 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 205.
2. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 332.
3. А. J. Deutsch, W. Brandel, M. Baranowicz-Tarasiuk, Z. phys. chem., 235, 1, 1967; 236, 11, 1967.
4. С. С. Базанов, Структурная рефрактометрия, Изд-во МГУ, 1959, стр. 177.
5. W. Heller, J. Phys. Chem., 69, 1423, 1965.
6. W. Heller, J. Polymer Sci., 4, A-2, 209, 1966.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968, стр. 362.
8. М. В. Huglin, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3963, 1965.
9. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 157.
10. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960, стр. 254.
11. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, А. Б. Пакшвер, Сб. Гетероцепные волокна, изд-во «Химия», 1967, стр. 11.
12. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, А. Б. Пакшвер, Сб. Синтетические волокна, изд-во «Химия», 1969, стр. 58.
13. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова. Тезисы XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, изд-во «Наука», 1969, стр. 104.
14. A. F. Diorio, E. Lippincott, L. Mandelkern, Nature, 195, 1296, 1962.
15. R. A. Cenig, R. E. Richards, Trans. Faraday Soc., 59, 1972, 1963.

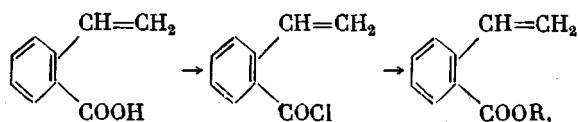
УДК 541.64:678.744

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян

Несмотря на значительные исследования в области синтеза и полимеризации производных 4-винилбензойной кислоты [1—4], 2-винилбензойная кислота и ее производные оставались до сих пор неизученными.

Ранее нами осуществлен синтез и полимеризация 2-винилбензойной кислоты и некоторых ее производных [5, 6]. В настоящей работе описан синтез и полимеризация эфирных и аминоэфирных производных 2-винилбензойной кислоты, синтез которых осуществлен действием хлористого тионила на 2-винилбензойную кислоту и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида с соответствующими спиртами в присутствии триэтиламина в растворе абсолютного эфира по схеме



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, C₅H₁₁, изо-C₅H₁₁, C₆H₁₃, (CH₃)₂NCH₂CH₃, (C₂H₅)₂NCH₂CH₃, C₆H₅

Физико-химические свойства синтезированных мономеров приведены в табл. 1.