

меров, если принять, что процесс осаждения полимеров из концентрированных растворов подчиняется кинетическим закономерностям фазовых переходов. В самом деле повышение концентрации кислоты приводит к более быстрому пересыщению осаждаемого раствора. В зоне соприкосновения раствора и осадителя образуется большее число центров структурообразования, что в конечном итоге приводит к образованию структуры с меньшими размерами рассеивающих элементов.

### Выводы

Рассмотрена кинетика осаждения ксантогената целлюлозы из раствора методом малоуглового рассеяния с применением непрерывно действующей газовой лазерной установки. Показано, что при осаждении ксантогената образуется структура, аналогичная сферолитным структурам. Рост структурных элементов в течение 0,2 сек. проходит на 60—70%. Повышение концентрации  $H_2SO_4$  приводит к уменьшению размеров структурных элементов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
3 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Epstein, G. U. Rosenthal, Text. Res. J., 36, 813, 1966.
2. А. Е. Чалых, Г. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., А12, 1097, 1970.
3. В. Г. Баранов, Би Жу-чан, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 81, 1967.
4. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 7; В. Г. Баранов, Оптика и спектроскопия, 21, 610, 1966.
5. А. Т. Серков, И. Н. Котомина, Г. А. Будницкий, Г. Д. Ковалев, Химич. волокна, 1969, № 4, 40.
6. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 98.

---

УДК 541.64:547.565

### ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ДИОКСИСОЕДИНЕНИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*C. B. Виноградова, B. A. Васнев, Ю. И. Перфилов,  
B. B. Коршак*

Известно, что на свойства смешанных полимеров оказывают влияние не только состав, но и характер распределения мономерных звеньев в цепях их макромолекул. Структура поликонденсационных сополимеров в зависимости от способа их синтеза может определяться либо термодинамическими, либо кинетическими факторами [1, 2]. В условиях неравновесной поликонденсации, при которых, как правило, отсутствуют реакции межцепочного обмена, кинетический фактор является доминирующим, и распределение мономерных звеньев будет характеризоваться отношениями констант скоростей реакций, приводящих к образованию смешанного полимера. Несмотря на то, что совместная неравновесная поликонденсация исследована во многих работах, систематические данные по относительной реакционной способности исходных соединений практически отсутствуют. Так, подобные исследования были проведены лишь для ряда диаминов в их реакции с хлорангидридами дикарбоновых кислот [3—5], а также для ряда бисфенолов при их взаимодействии с фосгеном [6]. Причем как в первом, так и во втором случае константы сополиконденсации были найдены только в условиях межфазной поликонденсации.

Цель настоящей работы — изучение относительной реакционной способности различных типов диоксисоединений в условиях низкотемпературной поликонденсации.

### Экспериментальная часть

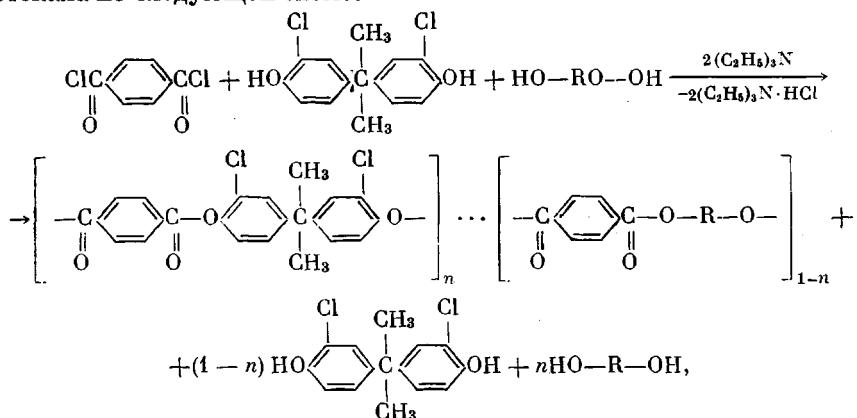
Константы всех использованных в работе исходных соединений и растворителей соответствовали литературным данным.

Поликонденсацию проводили в течение часа при добавлении хлорангидрида терефталевой кислоты (0,005 моля) к раствору двух диоксисоединений (по 0,005 моля каждого) и триэтиламина (0,01 моля) при 40°. Начальная концентрация хлорангидрида терефталевой кислоты составляла 0,2 моль/л. Полученный полимерный продукт выделяли из раствора осаждением в этанол, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной пробы на галоид (при добавлении к фильтрату раствора азотнокислого серебра) и сушили в вакууме при 60—80° до постоянного веса. Приведенная вязкость, измеренная для 0,5%-ных растворов полимеров в тетрахлорэтане при 25°, в большинстве случаев составляла 0,1—0,3 д.л./г. Состав смешанных полимеров находили по содержанию хлора.

### Результаты и их обсуждение

Относительную реакционную способность каждого из исследуемых диоксисоединений находили из сравнения его реакционной способности с реакционной способностью *bis*-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропана (дихлордиана) в реакции низкотемпературной поликонденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты, осуществляющейся в присутствии триэтиламина. В поликонденсации были использованы следующие типы гидроксилсодержащих соединений: одноядерные двухатомные фенолы, двухъядерные бисфенолы, алифатические диолы, *bis*- $\beta$ -дикарбонильное соединение, дикарбоновая кислота и вода.

Поликонденсацию проводили при избытке диоксисоединений. Мольное соотношение хлорангидрида терефталевой кислоты, дихлордиана, сравниваемого диоксисоединения и триэтиламина было равно 1 : 1 : 1 : 2. Реакция протекала по следующей схеме:



где  $n$  — мольная доля вступившего в поликонденсацию дихлордиана.

Расчет константы сополиконденсации  $r$  проводили по уравнению состава, выведенного для случая бимолекулярной реакции [7]

$$r = \frac{k_x}{k_{\text{дхд}}} = \frac{\lg a/a_0}{\lg b/b_0},$$

где  $a$  и  $a_0$  — начальные и конечные концентрации гидроксильных групп сравниваемого мономера (моль/л),  $b$  и  $b_0$  — начальные и конечные концентрации гидроксильных групп дихлордиана (моль/л),  $k_x$  и  $k_{\text{дхд}}$  — константы скорости вступления в реакцию поликонденсации сравниваемого мономера и дихлордиана. Следует отметить, что величина  $r$  не учитывает различия в реакционной способности первой и второй гидроксильных групп,

**Результаты совместной поликонденсации хлорангидрида  
терефталевой кислоты с диоксиоединениями и дихлордианом,  
проводимой в присутствии триэтиламина**

Исходные диоксиоединения	$pK_{A_1}^{25^\circ}$ в диметил- сульфоксиде	Относительная реакционная способность, $r^*$	
		в дихлор- этане	в ацетоне
	10,0	0,95	1,60
	10,5	1,00**	—
	11,3	0,50	—
	12,5	1,00	1,00
	12,6	0,20***	0,60
	13,0	0,20***	0,40
	13,0	0,40	0,30
	13,0	0,40	0,30
	13,0	0,40	0,30
	13,1	0,38	0,30
	13,1	0,30	0,20
	13,1	0,16	0,45

Продолжение таблицы

Исходные диоксисоединения	$pK_{A_1}^{25^\circ}$ в диметил- сульфоксидае	Относительная реак- ционная способ- ность, $r^*$	
		в дихлор- этане	в ацетоне
	13,8	0,20***	0,30
	13,9	0,50	0,50
	14,2	0,20***	0,20
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ $\text{H}_2\text{O}$	(15,5)**** (15,7)****	0,04 $<0,02$	0,03 $<0,02$
	—	0,40	0,40
	—	0,03	0,03
	—	0,80	1,40
	—	2,00**	4,30
	—	0,80	—
	—	0,02	—
	—	0,70	—

\* Точность определения  $r$  составляет  $\pm 10\%$ .

\*\* Полимер в ходе поликонденсации выпадает из реакционной среды. Однородный полиэфир на основе дихлордизана в этих условиях из раствора не выпадает.

\*\*\* Сравниваемое диоксисоединение частично растворимо в системе дихлорэтан — триэтиламин. В остальных случаях исходные вещества были полностью растворимы в реакционной среде.

\*\*\*\*  $pK_{A_1}$  в воде.

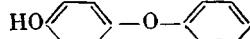
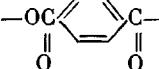
а является чем-то средним из них. Конечные концентрации функциональных групп (*a* и *b*) находили по данным элементарного анализа и величине выхода полимера.

Ввиду того, что величина  $r$ , возможно, зависит от ряда факторов (таких как температура поликонденсации, концентрация и порядок введения в сферу реакции исходных соединений, количества третичного амина), условия проведения поликонденсации были постоянными. В качестве растворителей применяли дихлорэтан и ацетон. В случае дихлорэтана реакция протекала в гомогенных условиях. При использовании в качестве органической среды ацетона полимеры выпадали из раствора в первые минуты поликонденсации. Таким образом, выбранные растворители определяют различные условия для протекания реакции. Можно полагать, что в дихлорэтане образование полимера происходит в кинетической области, тогда как при проведении поликонденсации в ацетоне определяющими могут являться диффузионные факторы. Этим обстоятельством, очевидно, и объясняется некоторое различие в константах сополиконденсации полученных при проведении процесса в дихлорэтане и ацетоне (таблица). Из данных таблицы видно, что для ряда диоксисоединений, которые полностью растворимы в системе растворитель — триэтиламин, реакционная способ-

ность возрастает с увеличением кислотности. Этот факт соответствует результатам, полученным в [8], когда отмечалось, что с ростом кислотности исходных бисфенолов возрастает величина молекулярного веса полимеров.

Однако не для всех приведенных в таблице диоксисоединений наблюдается подобная зависимость между  $pK_A$  и  $r$ . Эти диолы можно подразделить на две группы:

1) орто-замещенные бисфенолы, например бис-(4-окси-3-метилфенил)-2,2-пропан. В этом случае значение константы сополиконденсации ниже, чем следовало бы ожидать, исходя из кислотности, что, вероятно, обусловлено стерическим эффектом;

2) бисфенолы, мостиковая группа которых содержит гетероатом например  . Константы сополиконденсации в данном случае имеют более высокое значение, чем можно было бы ожидать, исходя из кислотности первой гидроксильной группы ( $pK_A$ ). Это, вероятно, обусловлено тем, что при замене первой  $-\text{OH}$ -группы на  , несомненно, повышается кислотность оставшейся

гидроксильной группы. Косвенным доказательством этого предположения может служить то обстоятельство, что константы заместителей Гамметта возрастают следующим образом:  $\sigma_n^{\text{OH}} = -0,37 < \sigma_n^{\text{OCOC}_2} = +0,31$  [9]. В бисфенолах, имеющих в качестве мостиковой группы кислородный атом ( $R = -\text{O}-$ ), эффект замены гидроксильной группы на сложноэфирную связь будет существенно заметнее, чем в случае  $R = -\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Это обстоятельство подтверждается значениями трансмиссионного коэффициента  $\varepsilon$ , который в первом случае ( $\varepsilon_{-\text{O}-} = 0,61$ ) больше, чем во втором ( $\varepsilon_{\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,48$  [9]).

Необходимо отметить, что с уменьшением реакционной способности диоксисоединения по сравнению с дихлордианом в поликонденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты приведенная вязкость сopolимера возрастает.

Так, приведенная вязкость сopolимера, полученного совместной поликонденсацией в дихлорэтане бис-(4-окси-3-нитрофенил)-2,2-пропан и дихлордиана ( $r = 0,95$ ) с хлорангидридом терефталевой кислоты, составляет 0,12 дL/l, а для случая совместной поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с дихлордианом и водой ( $r < 0,02$ ) — 0,80 дL/l.

В заключение следует отметить, что по уменьшению реакционной способности исследованные типы диоксисоединений в поликонденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты, осуществляемой в присутствии триэтиламина, образуют ряд: бисфенолы  $>$  гликоли  $>$  вода.

## Выводы

1. Найдены относительные реакционные способности некоторых типов диоксисоединений (бисфенолов, гликолей, воды и др.) при их низкотемпературной поликонденсации с хлорангидридом терефталевой кислоты в гомогенных и гетерогенных условиях, проводимой в присутствии триэтиламина.

2. Установлено, что с ростом кислотности исходных диоксисоединений их реакционная способность в отношении хлорангидрида терефталевой кислоты возрастает.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Beste, J. Polymer Sci., 36, 313, 1959.
2. K. Tuzuo, J. Polymer Sci., A3, 3654, 1963.
3. Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомолек. соед., 2, 704, 1960.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2062.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2226.
6. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., Б12, 449, 1970.
7. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. химии, 32, 673, 1959.
8. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшилия, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
9. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во РГУ, 1966, стр. 68, 85.

УДК 541.64:543.422.4

## ИК-СПЕКТРЫ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕЙ

*В. И. Грачев, И. Б. Клименко, А. Ф. Гладких,  
Л. В. Смирнов*

Ацетали поливинилового спирта (ПВС) характеризуются высокой прочностью, повышенной ударной вязкостью при низких температурах, имеют хорошую адгезию к стеклу, металлам, дереву и полимерам, а также обладают рядом других полезных свойств, которые обеспечили им широкое применение в качестве склеивающих слоев в триплексных изделиях, для приготовления лаков, красок, клеев и других материалов [1]. По объему промышленного применения поливинилбутирали (ПВБ) занимают ведущее положение среди других ацеталей ПВС, поэтому исследование их структуры имеет важное практическое значение.

Свойства ПВБ в значительной степени обусловлены их структурой и природой внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Одним из эффективных способов исследования структуры ПВБ является изучение их ИК-спектров.

По отнесению полос поглощения ПВБ в инфракрасной области имеется сравнительно мало литературных данных [2—5]. Наиболее полно такое отнесение выполнено в работе [4] на основании сопоставления ИК-спектров ацеталей ПВС.

В данной работе методом ИК-спектроскопии исследованы ПВБ с различным содержанием бутиральных групп, что дало возможность сделать более полное отнесение полос в их ИК-спектрах.

### Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных полимеров.

Полимеры исследовали в виде пленок, полученных обычным поливочным методом в стеклянных кюветах. Пленки ПВС отливали из 5%-ного водного раствора; Б-20 из 5%-ного раствора в смеси из 20% этилового спирта и 80% воды; Б-40 из 2,5%-ного раствора в смеси из 85% этилового спирта и 15% воды; Б-50 из 2,5%-ного раствора, а Б-60 из 5%-ного раствора в смеси из 50% дихлорэтана и 50% этилового спирта.

Высушивание пленок ПВС и Б-20 проводили в термостате при 30°. Пленки Б-40, Б-50 и Б-60 высушивали при комнатной температуре с искусственным замедлением испарения растворителя.