

Зависимость двойного логарифма вязкости растворов ПЭУ от логарифма концентрации при скорости сдвига 40 сек^{-1} (рис. 2) в интервале концентраций 25–15 % носит линейный характер, при концентрациях же ниже 15 % наблюдается излом, характеризующий, по-видимому, концентрационную границу значительного структурирования растворов ПЭУ.

По зависимостям вязкости растворов ПЭУ от температуры в интервале 0–50° были рассчитаны значения ΔH_v для различных концентраций и скоростей сдвига γ (рис. 3) с использованием известного уравнения Френкеля — Эйринга.

Как видно из рисунка, экспериментальные точки зависимости ΔH_v растворов ПЭУ в ДМФА от γ в интервале концентраций от 7 до 22 % практически укладываются на одну кривую, т. е. ΔH_v раствора ПЭУ при каждой данной γ почти не зависит от концентрации. Казалось бы, увеличение концентрации раствора ПЭУ, приводящее к усилению взаимодействия между макромолекулярными цепями, должно было бы привести к увеличению ΔH_v , как и в случае растворов жесткоцепных полимеров. Однако собственная гибкость низкомолекулярных олигоэфирных блоков в полиефируетановых цепях столь высока, что на нее практически не оказывает влияния дополнительное усиление межмолекулярного взаимодействия вследствие увеличения концентраций раствора ПЭУ, и, таким образом, решающий вклад в реологические свойства системы ПЭУ — ДМФА оказывают свойства блоков — олигоэфиров. Что касается уменьшения ΔH_v растворов ПЭУ с увеличением γ (рис. 3), то оно может быть объяснено разрушением полимерных структур в растворах в достаточно сильно сдвиговом поле.

Ленинградский филиал научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
2. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
3. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 216.

УДК 541(64+49) : 547(415+462)

КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

Е. Ф. Панарин, И. И. Светлова

Малеиновый ангидрид (МА) является сильным акцептором электронов и подобно другим ангидридам образует с аминами донорно-акцепторные комплексы (комpleксы с переносом заряда) [1]. Отмечено также образование донорно-акцепторных комплексов с рядом винильных мономеров [2—7]. В большинстве случаев образующиеся комплексы имеют эквимольный состав, следствием чего является получение сополимеров состава 1 : 1. По мнению авторов работ [3, 7], комплекс может участвовать как в гомополимеризации, так и в сополимеризации с другими винильными мономерами как единственный компонент, а также инициировать полимеризацию другого винильного мономера. В связи с этим внимание исследователей привлечено к комплексам малеинового ангидрида главным образом из-за их роли в качестве промежуточных продуктов при сополимеризации. Однако отсутствуют сведения, касающиеся возможности образования донорно-акцепторных комплексов сополимерами МА.

В ходе изучения реакций в цепях полиангидридов нами установлено, что сополимеры МА с винилацетатом (ВА) образуют донорно-акцепторные комплексы с третичными аминами алифатического ряда и их полимерными аналогами. Образование комплексов было подтверждено появлением новых полос поглощения в электронных спектрах смесей растворов сополимера с третичными аминами. Интенсивность окраски комплекса и скорость ее нарастания зависят от строения донора (рис. 1). При использовании аминов с длинными углеводородными радикалами интенсивность

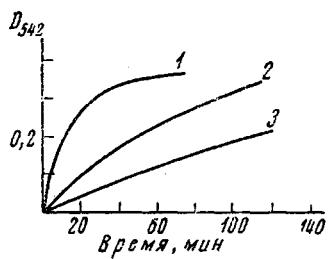


Рис. 1

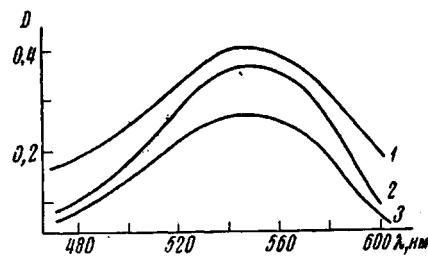


Рис. 2

Рис. 1. Скорость образования комплексов с переносом заряда сополимера МА и ВА с триэтил-(1); три-n-бутил-(2) и триоктиламинами (3) при концентрации компонентов $3,98 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. УФ-спектры поглощения комплексов сополимера МА и ВА (36 : 64) с третичными аминами в ацетоне через 3 часа после приготовления. Концентрации сополимера и аминов — $3,98 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 — $(C_2H_5)_3N$, 2 — $(C_4H_9)_3N$, 3 — $(C_8H_{17})_3N$

нарастания окраски меньше, чем при использовании триэтиламина, а в случае поли-N-диметиламиноэтилметакрилата и поли-1,3-бис-диметиламиноизопропилметакрилата получены нерастворимые комплексы при концентрации компонентов в растворе 0,1% и ниже.

Для определения состава комплексы выделяли из растворов осаждением и анализировали на содержание азота (таблица). При этом оказалось, что комплекс с триэтиламином имеет состав 1 : 1, в пересчете на содержание ангидридных звеньев в сополимере. С увеличением длины углеводородных радикалов у атома азота третичного амина не все ангидридные звенья сополимера участвуют в образовании комплекса, что связано, вероятно, со стерическими эффектами. Максимумы поглощения полимерных комплексов в УФ-спектрах (рис. 2) находятся в области 540–545 нм и мало зависят от заместителей у азота. В отличие от них комплексы МА с третичными аминами имеют полосу переноса заряда в области 330 нм, а янтарный ангидрид, являющийся моделью звена сополимера, в исследуе-

Донорно-акцепторные комплексы третичных аминов с сополимером малеинового ангидрида и винилацетата

Донор	Акцептор	Осадитель	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$v, \text{ эв}$	Содержание N, %	
					найдено	вычислено
$(C_2H_5)_3N$	Сополимер ВА — МА*	Ацетон	540	2,29	3,94; 4,10	3,99
$(n-C_4H_9)_3N$	То же	Бензол	545	2,28	2,50; 2,53	3,25
$(n-C_8H_{17})_3N$	"	Эфир	542	2,29	1,25; 1,29	2,32
$(C_2H_5)_3N$	МА	—	330	3,76	—	—

* Состав (мол. %) 64 : 36, $[\eta] = 0,6 \text{ д.д./г}$ в 0,5 M KCl при 25°.

мых условиях комплексов не образует. Найденные положения переноса заряда $\lambda_{\text{макс}}^{\text{п.о.}}$ позволили рассчитать энергию переноса электрона от донора к акцептору.

Как видно из таблицы, при переходе от МА к сополимеру его с ВА положение максимума полосы переноса заряда сдвигается в длинноволновую область, и энергия переноса электрона соответственно уменьшается, что указывает на увеличение акцепторных свойств ангидридного звена в сополимере. Это связано, вероятно, с особенностью полимерной структуры сополимера и с ролью соседнего звена. Значительная роль соседнего звена в образовании комплексов подтверждается также тем, что сополимеры МА со стиролом, метилметакрилатом и винилпирролидоном не образуют комплексов с третичными аминами в аналогичных условиях. Следует отметить, что комплексы довольно легко разрушаются спиртами, водой и водными растворами щелочей, вследствие гидролиза ангидридного звена, после чего исходные третичные амины легко выделяются отгонкой с растворителем.

Экспериментальная часть

Сополимеры МА с ВА, стиролом, метилметакрилатом, винилпирролидоном получали сополимеризацией в бензole при 70° с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора. Сополимеры очищали переосаждением и сушили в вакууме над P₂O₅. Состав сополимеров определяли титрованием 0,1 н. NaOH с использованием фенолфталеина в качестве индикатора.

Растворители и мономеры сушили над CaH₂ и перегоняли перед использованием. Амины сушили над KOH и перегоняли перед использованием. Комплексы получали смешением растворов сополимера в ацетоне или диметилформамиде с двукратным избытком амина. Для удаления избытка амина комплексы осаждали, очищали экстракцией и сушили в вакууме над P₂O₅. Оптические свойства изучали в ацетоне на спектрофотометре СФ-4А в кварцевых кюветах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **191**, 391, 1970.
2. С. Т. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A11**, 2603, 1969.
3. Н. Tamura, M. Tanaka, N. Migata, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3041, 1969.
4. M. L. Hellelsleben, Makromolek. Chem., **142**, 303, 1971.
5. С. И. Садых-заде, З. М. Рзаев, Л. В. Брыскина, Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Касумов, Высокомолек. соед., **B13**, 481, 1971.
6. M. L. Hellelsleben, Makromolek. Chem., **144**, 267, 1971.
7. С. Т. Башкатова, В. И. Ожерельев, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A14**, 2640, 1972.

УДК 541.64 : 620.183 : 537.531

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

С. М. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов

Поливинилиденфторид (ПВФ) может существовать в нескольких кристаллических формах [1–3]. Кристаллизация ПВФ в той или иной форме зависит от условий изготовления: температуры и давления при прессовании, температуры отжига и т. д. В работе [4] было показано, что при изготовлении образца путем прессования при повышенных температурах и последующем охлаждении без давления образуется кристаллическая