

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

№ 3

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ В ГОМОГЕННЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ

Высокомолекулярные полиамиды ароматических дикарбоновых кислот обычно получают путем поликонденсации галогенангидридов этих кислот с диаминами либо в растворе органических растворителей, либо в гетерогенных системах, состоящих из воды и органического растворителя. Спирты в качестве реакционной среды не применялись до настоящего времени, видимо, из-за их химической активности по отношению к галогенангидридам.

Нами показана возможность использования низших алифатических спиртов для синтеза высокомолекулярных полиамидов в гомогенных смесях с водой, содержащих большие количества последней (50–80 об. %). Так, в 50%-ном водном изопроциловом спирте из фторангидрида изофталевой кислоты и гексаметилендиамина был получен полиамид с удельной вязкостью в серной кислоте 0,73 (при $c = 0,5 \text{ г/дл}$) (в безводном спирте — 0,18).

Увеличение молекулярной массы полиамидов наблюдается и при добавлении воды к другим спиртам. Так, при синтезе в метиловом, этиловом и *n*-бутиловом спиртах, содержащих 50 об. % воды, удельная вязкость полигексаметиленизофталамида — 0,27; 0,47 и 0,29, а в безводных спиртах — 0,03, 0,01 и 0,1 соответственно.

Возможность получения высокомолекулярных полиамидов в системах, состоящих из активных по отношению к галогенангидридам компонентов (спирта и воды), мы связываем с ускорением основной реакции водой. Это было подтверждено данными по изучению кинетики модельной реакции ацилирования анилина фторангидридом изофталевой кислоты. Изменение содержания воды в спирте от 0 до 70 об. % приводит к значительному росту константы скорости ацилирования.

Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. М. Савинов

Поступило в редакцию
31 VII 1974

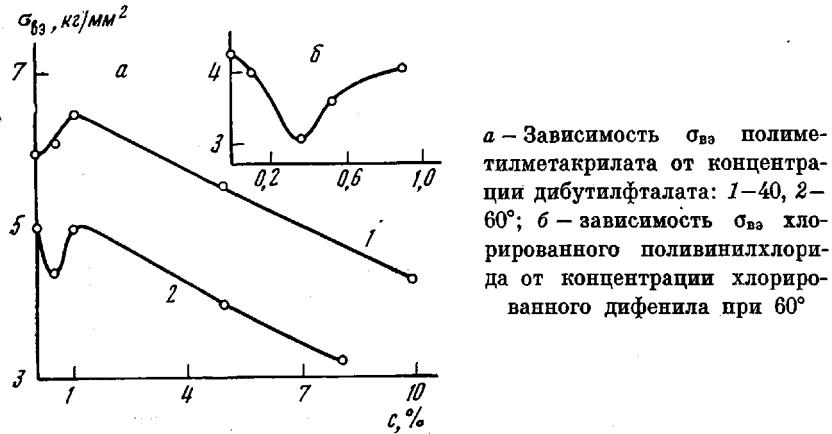
УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

Мы исследовали изменение предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$ полиметилметакрилата при введении в него дигидрофталата, додецилфталата, полизтиленгликоля ($M=300$) и хлорированного поливинилхлорида при введении в него хлорированного дифенила.

В области концентраций пластификатора выше 1% (рисунок) мы наблюдали монотонное снижение $\sigma_{\text{вз}}$ по мере увеличения количества пласти-

фикатора в системе, что находится в соответствии с хорошо известными закономерностями пластификации. Однако при небольших количествах пластификатора (до 1 вес. %) в области температур 60–110° для полиметилметакрилата и 50–70° для хлорированного поливинилхлорида ход концентрационной зависимости предела вынужденной эластичности становится экстремальным: $\sigma_{\text{вз}}$ проходит сначала через минимум, а затем через



а – Зависимость $\sigma_{\text{вз}}$ полиметилметакрилата от концентрации дигидрофталата: 1–40, 2–60°; б – зависимость $\sigma_{\text{вз}}$ хлорированного поливинилхлорида от концентрации хлорированного дифенила при 60°

максимум. Вопреки ожиданию, при более низких температурах мы не наблюдали минимума на концентрационной зависимости предела вынужденной эластичности в области 0,2–0,5% пластификатора при сохранении максимума, характерного для антипластификации.

Такой необычный характер изменения предела вынужденной эластичности аморфных полимеров при пластификации, по-видимому, связан с неравномерным распределением низкомолекулярной добавки в полимере, обусловленным его структурной неоднородностью.

A. B. Ефимов, З. С. Белоконь, Н. Я. Грибкова

Поступило в редакцию
5 VIII 1974

УДК 541.64:539.26

МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПАРАФИНОВ

В результате проведенного малоуглового рентгеновского исследования установлено, что в отличие от парафинов расплав ПЭ характеризуется интенсивным диффузным рассеянием, свидетельствующим о гетерогенности структуры расплава полимера.

С целью изучения структуры расплава полиэтилена (ПЭ) нами было проведено сравнительное исследование малоуглового рассеяния от расплавов ПЭ и его низкомолекулярных аналогов – парафинов. На основании ранее проведенных работ [1] было установлено, что и ПЭ и парафины характеризуются хорошо выраженным близким порядком. Представляло интерес установить, какие особенности вносит полимерное состояние в структуру парафинов, иными словами, в чем отличие жидкого состояния парафинов и ПЭ. В данном сообщении не обсуждаются различия между ПЭ и его низкомолекулярными аналогами, которые имеются в картине рассеяния в больших углах. Нас интересовали лишь отличия в микроструктуре объектов.