

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. R. M. Barrer, H. T. Chio, J. Polymer Sci., C10, 111, 1965.
3. R. M. Barrer, J. A. Varie, N. K. Raman, Polymer, 3, 595, 1962.
4. Б. А. Киселев, А. В. Никифоров, Пласт. массы, 1967, № 5, 45.
5. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.
6. Л. И. Кротова, В. Н. Манин, В. В. Лаврентьев, Пласт. массы, 1969, № 1, 68.

УДК 541.64:542.954:547.541

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗИДИН-2,2'-СУЛЬФОНА И ХЛОРАНГИДИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Т. К. Соловьева, Л. С. Эфрос, Н. Н. Хоботова,
И. Н. Серухина

За последние годы появились работы, в которых приведены экспериментальные данные по синтезу полициклосульфонамидов [1, 2], однако полученные полимеры имеют невысокий молекулярный вес и поэтому не могут быть с успехом переработаны в пленки, волокна и другие изделия.

Настоящая работа посвящена изучению условий синтеза высокомолекулярного поли-4,4'-дифенил-2,2'-сульфонтерeftаламида и исследованию некоторых свойств его разбавленных и концентрированных растворов.

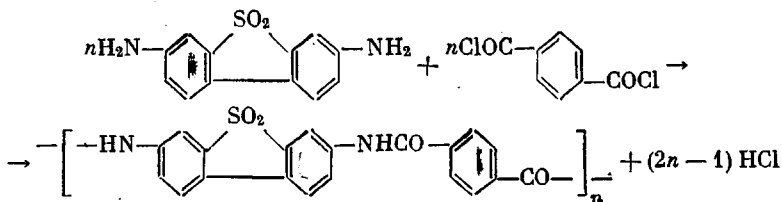
Бензидин-2,2'-сульфон (БС) * получали по методу [3] и очищали перекристаллизацией из диметилформамида (ДМФА); т. пл. очищенного БС 320–323°.

Хлорангидрид терефталевоы кислоты (ХАТК) очищали перекристаллизацией из петролейного эфира и перегонкой при 115°/2 тор; т. пл. очищенного ХАТК 84°.

Хлористый литий (х.ч.) обезвоживали прокаливанием при 350°, после чего готовили насыщенный раствор его в свежеперегнанном N,N-диметилацетамиде (ДМАА). Для полного удаления влаги от насыщенного раствора отгоняли часть растворителя, а кубовый остаток сушили молекулярными ситами, прокаленными при 300° в течение 5 час. Влажность полученного таким образом растворителя не превышала 0,05% (по Фишеру).

Синтез полимеров осуществляли в колбе, снабженной интенсивной мешалкой, устройством для ввода сухого азота и термометром. БС растворяли в амидном растворителе при комнатной температуре, затем раствор охлаждали и добавляли ХАТК порциями с интервалом через 15 мин. Из полученного полимерного раствора отливали пленки, характеристическую вязкость которых определяли в 96%-ной H₂SO₄ при 25° (средние значения минимум для трех синтезов).

Реакцию осуществляли в условиях низкотемпературной поликонденсации БС с ХАТК в амидных растворителях по следующей схеме:



При увеличении полярности растворителя (табл. 1) повышается его растворяющая способность, что приводит к получению более высокомолекулярного раствора. Наибольшего повышения молекулярного веса можно достигнуть введением неорганических солей, например LiCl, в относительно неполярный растворитель ДМАА (табл. 1).

При увеличении содержания соли в системе молекулярный вес получающегося полимера возрастает, достигая максимума, и при дальнейшем увеличении концентрации соли понижается (рис. 1).

* Бензидин-2,2'-сульфон получен А. В. Ивановым и Н. А. Лакомовой.

Таблица 1

Влияние природы амидного растворителя на характеристическую вязкость и растворимость полимера

Растворитель	Дипольный момент μ , дебай	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Растворимость мономеров и полимеров при синтезе	$[\eta]$, дл/г в H_2SO_4
ДМФА	3,8	36,7	Мономер растворим, полимер выпадает	0,6
ДМАА	3,8	37,8	То же	0,7
N-Метилпирролидон (МП)	4,1	33,0	»	0,7
Гексаметилфосфорамид	5,5	29,6	Мономер и полимер растворимы	1,5
МП + 5% LiCl	—	—	То же	1,3
ДМАА + 5% LiCl	—	—	»	4,0

Таблица 2

Стабильность растворов поли-4,4'-дифенил-2,2'-сульфонтерeftаламида

$[\eta]$, дл/г	Концентрация полимера, вес. %	Концентрация в растворе LiCl, вес. %	Вязкость раствора, пуазы	Температура измерения, °C	Время, в течение которого полимер не меняет вязкость
3,6	5,0	4,0	430	25	1 сутки
3,3	5,0	4,5	210	25	2 суток
3,3	5,0	4,5	210	50	20 мин.
3,8	5,0	4,8	320	25	3 суток
3,8	5,0	4,8	320	50	35 мин.
3,9	5,0	5,5	1100	25	6 суток
3,2	5,0	6,2	370	25	10 суток
3,4	5,0	6,8	580	25	11 суток
3,9	5,0	7,0	1360	25	6 суток
2,8	4,0	5,9	40	25	6 суток
2,8	4,0	5,9	40	50	4 часа

Наибольшей характеристической вязкостью обладает полимер, полученный при концентрации исходных мономеров 0,2 моль/л в присутствии 0,9–1,1 моль/л LiCl, что, по-видимому, связано с лучшей растворяющей способностью такого растворителя. Как отмечено в [4], различное содержание LiCl в ДМАА влияет не только на молекулярный вес образующихся полимеров за счет изменения растворяющей способности растворителя, но и на структуры образующихся растворов. На рис. 2 представлена зависимость вязкости двух различных растворов полимеров от содержания LiCl в растворителе. Хлористый литий добавляли в растворы полимеров после их синтеза.

Как видно из рис. 2, наименее структурированными являются растворы полимера с содержанием LiCl ~ 5 вес. %. В концентрированных растворах полимеров определяющее влияние на вязкость имеет межмолекулярное взаимодействие макромолекул и структурирование растворов. По-видимому, концентрация LiCl ~ 5% соответствует насыщению амидных групп анионами соли, что препятствует агрегации макромолекул через водородные связи. При концентрациях LiCl, отличающихся от 5%, усиливается межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению вязкости растворов (рис. 2). Возможные причины этого обсуждены в работе [4].

Для выяснения особенностей поведения макромолекул синтезированного полимера в разбавленных растворах была исследована зависимость $[\eta]$ полимеров от содержания LiCl в ДМАА. С увеличением концентрации LiCl в растворе ДМАА наблюдается увеличение $[\eta]$, причем максимальное ее значение приходится на ту же область концентраций LiCl, что и при синтезе (рис. 3). Изменение констант Хаггинса (рис. 3, кривая 2) указывает на повышение растворяющей способности растворителя при

добавлении к ДМАА 4,3—4,7 вес. % LiCl. По-видимому, именно в этой области концентраций LiCl термодинамически выгодны контакты между звеньями цепи и молекулами растворителя, и цепь имеет относительно вытянутую конфигурацию.

Таким образом, перегиб на кривых вязкости разбавленных (рис. 3) и концентрированных растворов полимеров (рис. 2) свидетельствует о качественном изменении растворителя и об изменении конформации макромолекул полимера.

Одной из особенностей поли-4,4'-дифенил-2,2'-сульфонтерeftаламида является то, что свежеприготовленные растворы полимера термодинамически неравновесны в исследуемом интервале концентраций полимера и молекулярных весов и в конечном счете распадаются на фазы. Характерными для исследованных систем являются тиксотропные свойства, под которыми в данном случае понимается возможность «разжижения» застудневших систем путем встряхивания или перемешивания. Однако со временем фазовый переход углубляется, что проявляется в изменении вязкости систем с последующим образованием прочного студня. В связи с этим исследованы вопросы стабильности растворов и влияния на нее различных факторов.

Зависимость стабильности растворов от молекулярного веса, концентрации полимера и соли в растворе ДМАА оценивали по изменению мутности и вязкости систем во времени при 20 и 50° (табл. 2). Стабильными считали те системы, вязкость которых не менялась в течение 5 суток с момента образования.

Нестабильность растворов полимеров может быть связана со следующими причинами: 1) с разрушением комплексов, образуемых солью, органическим растворителем и полимером, вследствие чего ухудшается растворяющая способность солевых систем [5]; 2) с локальной кристаллизацией полимера и образованием макромолекулярной сетки [6]. При низкой концентрации полимера 4% скорость образования «центров кристаллизации» невелика, количество их мало и растворы могут находиться в метастабильном состоянии довольно долго. При увеличении концентрации полимера увеличивается возможность возникновения центров кристаллизации, что приводит к понижению стабильности раствора. Увеличение содержания LiCl в растворе приводит к заметному возрастанию стабильности растворов вследствие повышения растворяющей способности растворителя.

Таким образом, в системе поли-4,4'-дифенил-2,2'-сульфонтерeftаламид — ДМАА — LiCl существует сложное взаимодействие всех компонен-

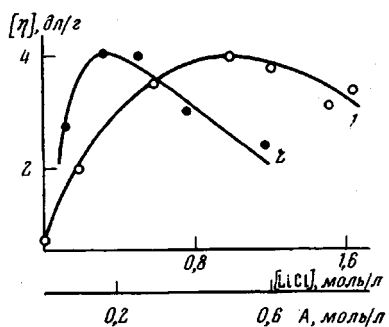


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ полимера от содержания LiCl в ДМАА (1) и концентрации исходных мономеров А (2)

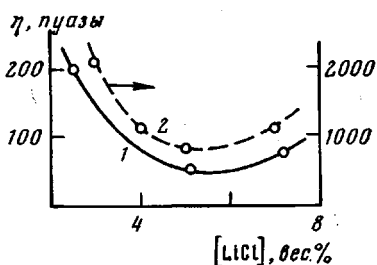


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости растворов полимеров от содержания LiCl (LiCl добавлен в готовый раствор полимера) при $[\eta]=3,3$ (1) и 3,9 дл/г (2) и концентрациях полимера 2,9 (1) и 5% (2)

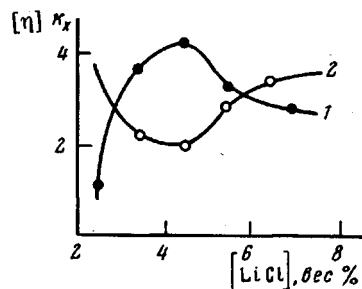


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости (1) и константы Хаггинса (2) от концентрации LiCl в растворителе

тов системы. Изменяя соотношения компонентов системы, можно получить стабильные растворы этого полимера с высоким молекулярным весом.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Holub, J. Hoback, Англ. пат. 1263963, 1972.
2. E. Chodkowski, B. Stawicka, Polimery-tworz. Wielkocz., 18, 414, 1973.
3. C. Courtet, R. Evain, Bull. Soc. Chim., 49, 427, 1931.
4. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
5. В. С. Захаров, Г. И. Блейвас, Химия волокон, 1969, № 1, 41.
6. А. К. Диброва, Г. Е. Прозорова, А. М. Щетинин, Препринты Международного симпозиума по химич. волокнам, Калинин, 1974, № 4.

УДК 541(64+24+127)

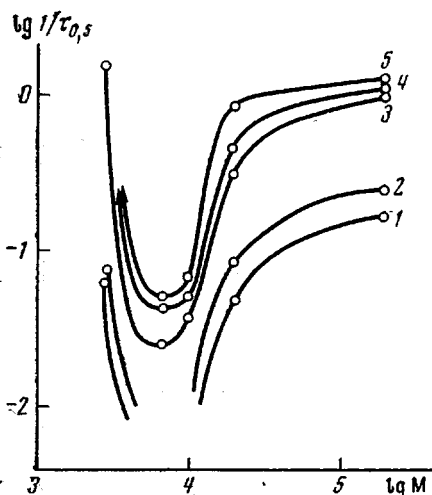
О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский.
А. А. Жданов, Е. А. Любавская

В исследованиях, посвященных изучению влияния молекулярного веса на кинетику кристаллизации полиэтиленгликолей, отмечалась сложная зависимость скорости кристаллизации от молекулярного веса [1]. Представляет интерес изучение влияния молекулярного веса на кинетику кристаллизации другого класса полимеров, в качестве которого были выбраны полидиметилсилоксаны (ПДМС) с широким набором молекулярных весов.

Исследование кинетики кристаллизации проводили с помощью микрокалориметрического [2] и светооптического [3] методов. В качестве параметров, характеризующих скорость кристаллизации ПДМС различных молекулярных весов, выбраны величина, обратная времени полукристаллизации $1/\tau_{0,5}$, и скорость роста сферолитов.

На рисунке в логарифмических координатах представлена зависимость величины, определяющей скорость кристаллизации, от молекулярного веса. Из рассмотрения экспериментальных данных видно, что характер зависимости скорости кристаллизации от молекулярного веса весьма сложен. При переходе от молекулярного веса $4 \cdot 10^5$ к молекулярным весам порядка 10^4 наблюдается существенное понижение скорости кристаллизации тем более резкое, чем выше степень переохлаждения. В области молекулярных весов порядка $5-6 \cdot 10^3$ наблюдается перелом, и дальнейшее понижение молекулярного веса сопровождается резким возрастанием скорости кристаллизации. Аналогичная картина имеет место при анализе скоростей роста сферолитов в ПДМС различных молекулярных весов. Следует отметить, что при кристаллизации полимера с молекулярным весом порядка $4 \cdot 10^5$ видимое в микроскопе поле покрывается множеством точек, превращающихся затем в отчетливо различимые сферолиты небольших размеров, образующих на следующем этапе сплошное кристаллическое поле, а в случае полимера с молекулярным весом порядка 10^3 при кристаллизации возникают отдельные достаточно редкие сферолитные образования, которые ра-



Зависимость скорости кристаллизации от молекулярного веса при -60 (1), -64 (2), -72 (3) -74 (4) и -76° (5)