

из которой видно, что меньшее сопряжение винильной связи с ядром во втором случае приводит к снижению ее реакционной способности.

Из величин произведения констант сополимеризации можно видеть, что 2-ВТБТ имеет большую склонность к чередованию в цепи при сополимеризации с МА, чем 3-ВБТТ. Это обусловлено различием в полярности винильных мономеров и МА, составляющем 1,52 и 0,89 для 2-ВТБТ и 3-ВБТТ соответственно [9].

Данные по сополимеризации ММА с 3-ВБТТ подтверждают эти выводы и свидетельствуют о снижении реакционной способности винильного производного 2-меркаптобензтиазола при миграции непредельной группы из положения S в N.

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Saidov, E. Shakirova, M. Askarov, A. Bank, J. Polymer Sci., C40, 199, 1973.*
2. *M. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1250.*
3. *R. J. Kern, J. Polymer Sci., 43, 549, 1960.*
4. Авт. свид. 412197, 1974.
5. *M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.*
6. *R. Hart, Makromolek. Chem., 40, 143, 1961.*
7. *Л. Дж. Янг, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 597.*
8. *Б. Д. Саидов, А. С. Банк, М. А. Аскarov, ВИНИТИ, Деп. № 3241-71, 1971.*
9. *T. Алфрей, Л. Янг, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 65.*

УДК 541(64 + 24) : 547.458.81

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕНИЛКАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ

*Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов,
Л. И. Кузенко, В. Н. Цветков*

Не так давно были опубликованы работы [1], в которых возникновение жесткости молекул производных целлюлозы рассматривали как проявление сильного влияния объемных эффектов. В связи с этим к анализу конформаций молекул производных целлюлозы были применены методы [2], свободные от модельных предположений гидродинамических теорий и термодинамических свойств растворов,— изучение двойного лучепреломления в механическом и электрическом полях. В результате была убедительно доказана высокая не только равновесная, но и кинетическая жесткость молекул эфиров целлюлозы вне связи с влиянием объемных эффектов. Совсем недавно в работе [3] авторы цитированных в [1] исследований также склонились к выводу о практическом отсутствии объемных эффектов в указанных полимерных системах.

В данной работе приведены гидродинамические свойства макромолекул фенилкарбанилата целлюлозы в широкой области молекулярных весов и в различных растворителях с целью получения количественных молекулярных параметров эфира целлюлозы, характеризующих жесткость его макромолекул.

Гидродинамические характеристики фракций ФКЦ в растворах

| Фракция, № | Образец, № | [η] · 10 ⁻² | | | $S_0 \cdot 10^{13}$ этилацетат | $D_0 \cdot 10^7$ этилацетат | $M_{SD} \cdot 10^{-4}$ этилацетат | $K_c, \theta_1 \cdot 10^2$ | $\frac{K_c}{[\eta]}$ | $A_0 \cdot 10^{10}, \text{ \AA}^2$ | Степень заме- ни |
|---------------|---------------|------------------------|---------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------|
| | | этилацетат | диоксан | бензофе- нол при 55° | | | | | | | |
| 1 | I | 2,95 | 6,60 | 0,81 | 20,0 | 1,40 | 920 | 5,0 | 1,6 | 3,0 | 2,1 |
| 2 | II | 5,85 | 8,60 | 4,40 | 19,5 | 1,45 | 870 | 4,9 | 0,84 | 3,8 | 2,4 |
| 3 | I | 4,55 | 5,30 | 0,89 | 17,0 | 1,45 | 760 | 3,6 | 0,79 | 3,4 | 2,1 |
| 4 | II | 5,25 | 7,60 | — | 15,0 | 1,42 | 680 | 4,1 | 0,78 | 3,3 | 1,9 |
| 5 | I | — | 3,90 | — | 14,0 | 1,83 | 490 | 2,7 | — | — | 1,6 |
| 6 | II | 4,00 | 3,90 | — | 13,5 | 1,98 | 440 | 2,6 | 0,65 | 3,7 | 2,5 |
| 7 | I | 3,05 | 4,70 | — | 12,0 | 1,87 | 410 | — | — | 3,1 | 2,0 |
| 8 | I | — | 3,20 | — | 14,5 | 2,27 | 410 | 2,7 | — | — | — |
| 9 | II | 2,00 | 3,30 | — | 12,0 | 2,8 | 280 | 1,7 | 0,85 | 3,5 | 1,6 |
| 10 | I | — | 3,25 | — | 8,7 | 2,2 | 250 | — | — | — | 2,1 |
| 11 | I | — | 2,00 | 0,50 | 10,0 | 3,3 | 200 | — | — | — | 1,7 |
| 12 | I | 1,80 | 2,10 | 0,85 | 9,2 | 3,1 | 190 | — | — | 3,3 | 2,7 |
| 13 | III | 0,57 | 0,87 | 0,29 | 7,3 | 7,0 | 67,5 | — | — | 3,6 | 2,6 |
| 14 | III | 0,46 | 0,54 | — | 6,0 | 6,7 | 58 | — | — | 3,1 | 2,0 |
| 15 | III | — | 0,66 | — | 6,7 | 7,5 | 57,5 | — | — | — | 2,6 |
| 16 | III | 0,30 | 0,42 | — | 5,3 | 7,9 | 43,5 | — | — | 2,9 | 1,8 |
| 17 | III | 0,56 | 0,73 | — | 5,2 | 8,0 | 42 | — | — | 3,5 | 2,1 |
| 18 | III | — | 0,36 | — | 5,3 | 9,9 | 34,5 | — | — | — | 3,0 |
| 19 | III | — | 0,31 | — | 4,8 | 11,0 | 28 | — | — | — | — |
| 20 | III | — | 0,24 | — | 4,5 | 12,5 | 23 | — | — | — | 2,2 |
| 21 | III | — | 0,17 | — | 4,2 | 13,5 | 20 | — | — | — | — |

Три образца I, II, III фенилкарбанилата целлюлозы (ФКЦ) расфракционированы в общей сложности на 21 фракцию (таблица). Методы фракционирования, изучения вязкости, седиментации и свободной диффузии полностью аналогичны описанным ранее [2]. Концентрационная зависимость диффузии практически отсутствовала. В явлении седиментации концентрационную зависимость $S(c)$ исследовали для восьми фракций

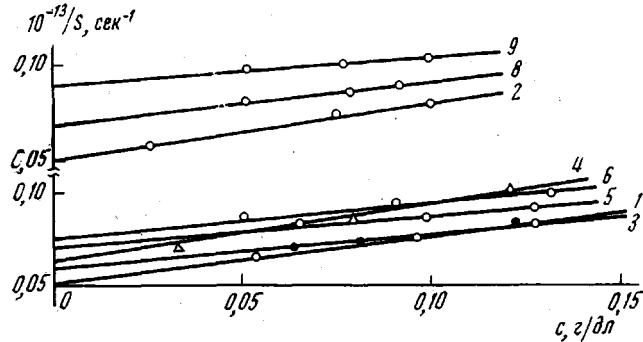


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации для восьми фракций ФКЦ. Числы у прямых — номера фракций

ФКЦ в соответствии с уравнением $1/S = 1/S_0(1 + K_c c)$ (рис. 1, таблица). Отношение $K_c/[\eta]$ колеблется (за исключением фракции I) около величины 0,8, меньшей, чем предельное значение 1,7, что типично для частично протекаемых макромолекул.

Молекулярные веса M_{SD} рассчитаны по формуле Сведберга при $\bar{v} = 0,69$ по данным седиментации и диффузии в этилацетате. По данным, полученным в этом же растворителе, определены значения гидродинамической постоянной $A_0 = \eta_0 D_0$ ($M [\eta]^{1/2} T^{-1}$, среднее значение которой (по данным таблицы), равное $3,4 \cdot 10^{-10}$, не отличается от такового для многих других полимерных систем).

Характер изменения характеристической вязкости $[\eta]$, констант седиментации и диффузии с молекулярным весом для полимер-гомологического ряда обычно выражают в виде эмпирических зависимостей Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = K_\eta M^a$; $S_0 = K_s M^{1-b}$; $D_0 = K_D M^{-b}$.

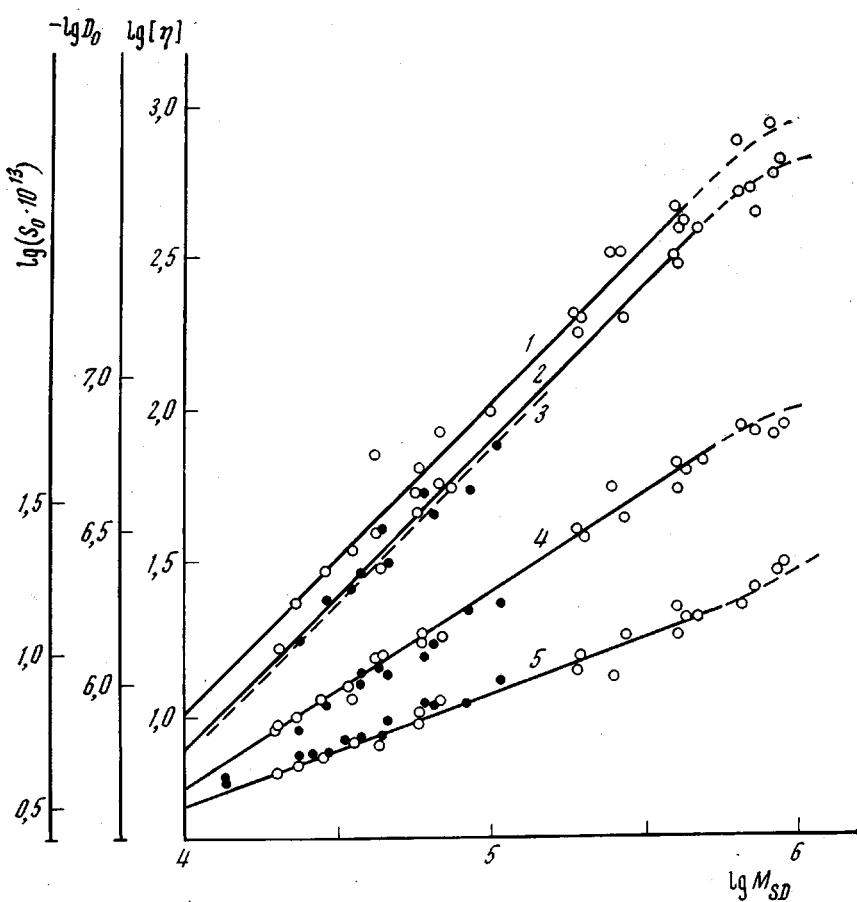


Рис. 2. Зависимости экспериментальных величин $[\eta]$ в диоксане (1, 3), этилацетате (2), D_0 (4) и S_0 (5) в этилацетате от M_{SD} фракций ФКЦ (здесь и на рис. 3 темные точки — данные работы [2])

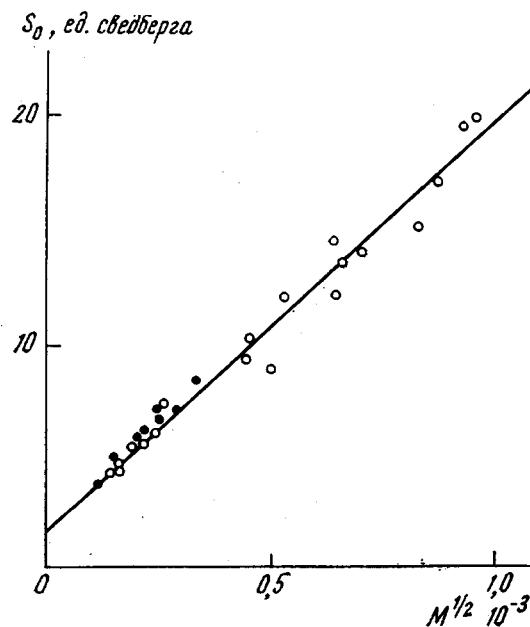


Рис. 3. Зависимость S_0 от $M^{1/2}$ для фракций ФКЦ в этилацетате

Из рис. 2, где представлены эти зависимости в логарифмическом масштабе, в интервале молекулярных весов $20 < M_{SD} \cdot 10^{-3} < 700$ для вязкости показатель степени $a = 1,0$; коэффициент $K_n = 1 \cdot 10^{-3}$ — в диоксане, $7,8 \cdot 10^{-4}$ — в этилацетате и $3 \cdot 10^{-4}$ — в бензофеноне. Показатель степени, близкий к единице, получался также и для других производных целлюлозы, например, для этилцеллюлозы в этилацетате [4], для нитроцеллюлозы в ацетоне [5] и для ацетатцеллюлозы в ацетоне [6]. Такое высокое значение a для молекул полисахаридов, как неоднократно отмечалось в ряде работ [7], связано с эффектом протекаемости макромолекулярного клубка вследствие повышенной скелетной жесткости молекул производных целлюлозы. Отклонение экспериментальных точек от прямых 1, 2 (рис. 2) в области больших M можно объяснить уменьшением степени гидродинамической проницаемости макромолекул с увеличением молекулярного веса (объемные эффекты привели бы к противоположному явлению — увеличению a в области больших M). Уменьшение a в области больших M от 1 до 0,5 наблюдалось, например, для полифенилсилоксана [8]. Хотя значения характеристических вязкостей в трех исследованных растворителях отличаются, а невозмущенные размеры молекул ФКЦ в этилацетате и диоксане, как было показано в [2], совпадают. Из рис. 2 получены также коэффициенты $K_S = 1,2 \cdot 10^{-14}$; $K_D = 7,8 \cdot 10^{-4}$ и $b = 0,64$. Высокое значение b также отражает повышенную жесткость молекулы ФКЦ.

Для получения количественных данных о равновесной жесткости молекул ФКЦ использовали экспериментальные данные по поступательному трению и теории [9], разработанные для червеобразных цепей Порода [10] и учитывающие факторы протекаемости. В соответствии с [9] на рис. 3 выполнено построение зависимости S_0 от $M^{1/2}$:

$$S_0 \equiv \frac{D_0 M_{SD} (1 - \bar{\nu} \rho_0)}{RT} = \frac{1 - \bar{\nu} \rho_0}{3\pi \eta_0 N_A} \left(\frac{M_0}{b} \right) \left(\ln \frac{2a}{d} - 1,43 \right) + \\ + \frac{3,24 \cdot 10^{-4} (1 - \bar{\nu} \rho_0)}{\eta_0} \left(\frac{M_0}{b} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2a} \right)^{1/2} M^{1/2}$$

Наклон этой кривой определяет величину $(M_0/b)^{1/2}$. Молекулярный вес повторяющегося звена цепи M_0 рассчитывали с учетом степени замещения по фракциям, определенным химическим микроанализом на содержание азота. Среднее по фракциям значение степени замещения $\bar{n} = 2,2 \pm 0,3$, соответственно \bar{M}_0 рассчитан по формуле $\bar{M}_0 = 111 + (3 - n) \cdot 17 + 136n$ и равен 424; величина $b = 5,15 \cdot 10^{-8}$ см. Следовательно, из зависимости S_0 от $M^{1/2}$ получаем персистентную длину $a = 95 \pm 15$ Å, или длину сегмента Куна $A = 190 \pm 30$ Å, что хорошо согласуется с $A = 160$ Å, определенной в области малых молекулярных весов [2]. Рассчитанная из отсекаемого на рис. 3 отрезка величина эффективного поперечника молекулы ФКЦ $d = 11$ Å находится в соответствии со структурой ФКЦ.

Таким образом, результаты количественного определения равновесной жесткости молекул ФКЦ с применением гидродинамических теорий к данным по поступательному трению в широкой области молекулярных весов приводят к размерам статистического сегмента, в 10 раз превышающим размеры обычных гибкоцепных полимеров (например, полистирол, полиметилметакрилат, каучуки и т. п., для которых $A = 20$ Å), и соответствуют сделанному ранее выводу о повышенной жесткости цепей ФКЦ и связанный с этим протекаемостью молекулярных клубков.

Авторы благодарят В. Ю. Елоховского и Е. В. Беляеву за выполнение вискозиметрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 196, 1963; W. Browne, D. Henley, Makromolek. Chem., 62, 164, 1963; 64, 49, 1963; 75, 179, 1964; 79, 6, 1964; J. Meyerhoff, N. Sutterlin, Makromolek. Chem., 87, 258, 1965.
2. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кузнецова, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А17, 46, 1975.
3. H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2843, 1972.
4. W. R. Moore, A. M. Brown, J. Colloid. Sci., 14, 343, 1959.
5. G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 29, 399, 1958.
6. F. H. Holmes, D. J. Smith, Trans. Faraday Soc., 53, 67, 1957.
7. P. J. Flory, Makromolek. Chem., 87, 958, 1965.
8. В. Н. Цветков, К. А. Андреанов, И. Н. Штенникова, Г. И. Охрименко, Л. И. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
9. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
10. O. Kratky, G. Porod, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.

УДК 541.64 : 547.553

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-БИС-(4-АМИНОФЕНИЛ)МЕТАНА

**Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов,
Л. М. Щербакова**

Большинство известных ароматических полииimidов нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их практическое использование. До последнего времени опубликовано лишь несколько исследований по получению растворимых полииimidов [1—3], поэтому было целесообразно продолжить исследования по синтезу термостойких ароматических полииimidов, растворимых в органических растворителях. Такого рода полимерами оказались ароматические полииimidы, полученные взаимодействием различных диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами — производными 2,2'-бис-(4-аминофенил)метана [4], растворимые в ряде полярных растворителей и образующие устойчивые концентрированные растворы для получения пленок и волокон.

Для синтеза ароматических растворимых полииimidов были использованы ароматические диамины — производные 2,2'-бис-(4-аминофенил)метана: 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметан и 2,2'-бис-(4-аминофенил)дифенилметан; для сравнения с целью получения модельного соединения и отработки методики использовали 2,2'-бис-(4-аминофенил)пропан.

Для синтеза диаминов была использована реакция кетонов с солянокислым анилином. Ввиду того что в литературе отсутствуют данные о синтезе 2,2'-бис-(4-аминофенил)метилфенилметана, ниже приведены условия его синтеза. Эквимольные количества ацетофенона и насыщенного водного раствора солянокислого анилина помещали в ампулу, которую выдерживали в автоклаве при 160° в течение 25 час. По окончании реакции содержимое ампулы разбавляли водой и обрабатывали KOH до pH 10, и непрерагировавший анилин затем отгоняли с водяным паром. Остаток перекристаллизовывали из толуола; т. пл. 150—154°; выход 25%.

В литературе не описан синтез 2,2'-бис-(4-аминофенил)дифенилметана. Попытка синтезировать этот диамин, исходя из бензофенона и солянокислого анилина, не дала положительного результата, поэтому синтез проводили с дихлордифенилметаном [5], у которого атомы хлора более реакционноспособны, чем кислород в молекуле бензофенона. Реакцию дихлордифенилметана с солянокислым анилином проводили в автоклаве в ампуле при 160° 24 часа, дальнейшую обработку проводили как описано выше. Полученный диамин перекристаллизовывали из этанола; т. пл. 253—254°; выход 12%.

2,2'-Бис-(4-аминофенил)пропан получали из ацетона и водного насыщенного раствора солянокислого анилина в автоклаве при 120° в течение 24 час. Диамин перекристаллизовывали из воды; т. пл. 129—130°; выход 30%.

Все полученные диамины подвергали высоковакуумной сублимации (10^{-5} torr) и характеризовали по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.