

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Seymour, J. M. Butter, Пат. США 2471785, 1949.
2. C. E. Schildknecht, Vinyl and related polymers, N. J., 1952.
3. А. А. Берлин, М. А. Гейбрис, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева. Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
4. К. М. Салдадзе, А. Б. Пащков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения, ГОНТИ, 1960.
5. W. Kern, W. Heitz, M. Jager, K. Pfitzer, H. Wirtt, Makromolek. Chem., 126, 1965, 1969.
6. А. П. Кречков, Л. Н. Балтынская, С. М. Чеснокова, Т. В. Курченко, Пласт. мас-сы, 1970, № 2, 64.

УДК 541.(64 + 24) : 547(584 + 553)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАМИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

А. В. Данилова, В. М. Голубев, О. А. Ольховиков,
Н. П. Самойлова, В. М. Савинов¹

Молекулярные характеристики ароматических полисульфонамидов—полиамидов из дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминодифенилсульфонов — практически не изучены. Нами ранее были выполнены сравнительные измерения молекулярной массы нефракционированных образцов некоторых полисульфонамидов [1]. Однако представляет большой интерес получение более подробной информации о структуре макромолекул таких полиамидов в разбавленных растворах и их полидисперсности. С этой целью мы провели фракционирование полиамида терефталевой кислоты и 4,4'-диаминодифенилсульфона и исследовали свойства растворов полученных фракций методами светорассеяния и вязкости в ДМАА и серной кислоте.

Исходный образец синтезировали низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридом терефталевой кислоты в ДМАА [2]. Фракционирование его проводили методом дробного осаждения диоксаном из 1%-ного раствора в ДМАА. Осажденный полимер отделяли на центрифуге с последующей отмыvkой ДМАА и диоксана водой в аппарате Сокслета. Фракции сушили до постоянного веса в вакууме при 100—110°. Первую фракцию, содержащую менее 1% полимера от веса исходного образца, в исследовании не учитывали.

Характеристическую вязкость измеряли при 25° с помощью вискозиметров типа Уббелоде с диаметрами капилляров 0,44 и 0,65 мм для ДМАА и H₂SO₄ соответственно.

Средневесовой молекулярный вес M_w определяли в ДМАА методом светорассеяния на визуальном круговом нефелометре, как описано в работе [1]. Его значение рассчитывали по общепринятой схеме: из уравнения Дебая экстраполяцией на бесконечное разбавление; инкремент показателя преломления $\Delta n/c$ растворов в ДМАА был равен 0,255 мл/г .

ДМАА как для фракционирования, так и для измерений $[\eta]$ и светорассеяния перегоняли в вакууме. Диоксан (ч.д.а.), H₂SO₄ (х.ч.) и олеум (ч.), который добавляли в кислоту для повышения ее концентрации, дополнительной очистке не подвергали. Концентрацию H₂SO₄ определяли титрованием водным раствором щелочи. Результаты фракционирования и анализа фракций приведены в таблице.

Результаты фракционирования, определения молекулярной массы и $[\eta]$

Фракция, №	Массовая доля фракции, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г		
			ДМАА	95%-ная H_2SO_4	98,2%-ная H_2SO_4
Исходный образец	—	115	1,80	2,15	2,57
2	4,23	220	2,61	3,82	3,88
3	1,17	—	2,30	—	—
4	11,34	163	2,13	2,97	3,21
5	11,26	126	1,99	2,49	2,61
6	3,15	—	1,71	—	—
7	11,33	107	1,68	2,21	2,24
8	5,73	—	1,44	—	—
9	3,78	—	1,37	—	—
10	8,57	80	1,34	1,61	1,74
11	11,20	60	1,10	1,35	1,48
12	7,23	77	0,99	1,18	1,24
13	5,07	—	0,88	—	—
14	15,09	36	0,52	0,55	0,50

Путем построения зависимости $\ln [\eta] \lg M$ (рис. 1) определены константы K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка: $[\eta] = K \cdot M^a$ для исследованного полиамида в ДМАА при 25° ; по значениям молекулярной массы, найденным в ДМАА, эти же константы рассчитаны для H_2SO_4 при 25° .

Растворитель	ДМАА	95%-ная H_2SO_4	98,2%-ная H_2SO_4
$K \cdot 10^6$	6,3	1,2	0,75
a	0,87	1,04	1,08

Несмотря на возможность вращения звеньев вокруг связи $C-SO_2$, показатель a близок к значениям, характерным для таких жесткоцепных полимеров, как производные целлюлозы. Это, очевидно, обусловлено тем, что исследованный полисульфонамид имеет пара-осные цепи. Поэтому изменение ее конфигурации при поворотах вокруг связи $C-SO_2$ невелико по сравнению, например, с полиамидом терефталевой кислоты и 3,3'-дiamинодифенилсульфона. И действительно, величина $[\eta]$ последнего в ДМАА оказалась равной 1,0 [1], т. е. почти в 2 раза меньше величины $[\eta]$ нефракционированного образца исследованного в настоящей работе полиамида (таблица), хотя молекулярная масса их практически одинакова.

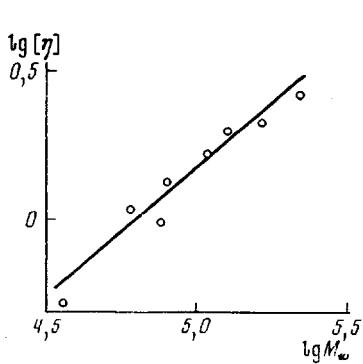


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость $lg [\eta]$ от $lg M_w$ поли-4,4'-дифенилсульфонтерефталамида в ДМАА

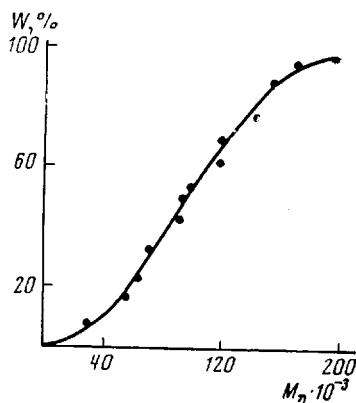


Рис. 2.

Рис. 2. Интегральная кривая ММР полиамида

Возможно, что увеличение гидродинамического объема в H_2SO_4 вызвано дальнодействующими электростатическими силами, возникающими за счет протонирования амидных связей [3, 4]. В этом случае при уменьшении содержания воды, которая диссоциирует в H_2SO_4 [4], следует ожидать ослабления экранирующего действия противоионов и, как следствие, увеличения размеров макромолекул. Наблюдающееся увеличение $[\eta]$ (таблица и данные работ [5, 6] для других ароматических полиамидов) и показателя a в более концентрированной серной кислоте подтверждает это предположение. Не исключено также и некоторое влияние чисто термодинамических факторов на вязкость разбавленных растворов этих полимеров в ДМАА и H_2SO_4 .

В заключение рассмотрим ММР исследованного образца, полученное по данным фракционирования (рис. 2). Расчет среднечисленного M_n и средневесового молекулярных весов из кривой ММР (рис. 2) дает значения 70 000 и 100 000 соответственно. Причем, расчетная и экспериментально найденная (таблица) величины M_w близки между собой. Полидисперсность образца, характеризуемая отношением M_w/M_n , составляет $\sim 1,4$, т. е. заметно меньше, чем для наиболее вероятного распределения. Это согласуется с данными других исследований [7—9], в которых показано, что сужение ММР при поликонденсации может происходить за счет побочных реакций.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
9 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Голубев, А. В. Данилова, О. А. Ольховиков, В. М. Савинов, С. К. Герасимова, Высокомолек. соед., Б16, 699, 1974.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецова, А. Г. Ушакова, Пласт массы, 1967, № 6, 25.
3. G. C. Berry, P. R. Eisaman, J. Polymer Sci., Phys. Ed., 12, 2253, 1974.
4. Неводные растворители, под ред. Т. Ваддингтона, «Химия», 1971, гл. 4.
5. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1974, № 1, 26.
6. А. В. Волохина, Л. П. Браверман, Г. И. Кудрявцев, Н. П. Окромчедлидзе, С. Г. Ефимова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1974, № 4, 13.
7. Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомолек. соед., А12, 1934, 1970.
8. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 207, 1354, 1972.
9. Е. Д. Молодцова, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А16, 2183, 1974.

УДК 541.64 : 543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Т. Б. Аникина, Е. Ф. Панарин, К. К. Калнины,
Б. В. Москвичев

Поливинилпирролидон (ПВП) широко используется в медицине, например в качестве плазмозаменителя [1] и как модифицирующая добавка к некоторым лекарственным веществам [2]. Сополимеры ВП с компонентами, содержащими функциональные группы, например альдегидные, позволяют проводить в мягких условиях взаимодействие с биологически активными веществами, обладающими аминными или гидразидными группами [3]. В качестве объекта настоящего исследования был выбран сополимер ВП с акролеином, а в качестве веществ, взаимодействующих с альдегидными группами сополимера, боргидрид натрия, гидразин, гидро-