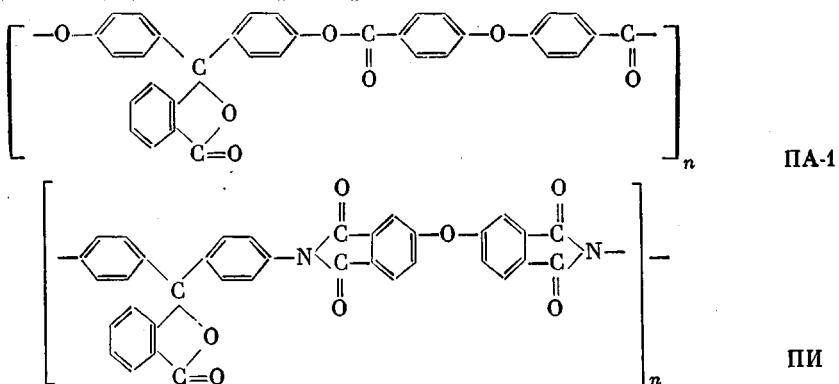


**ВТОРЫЕ ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСТВОРОВ  
НЕКОТОРЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

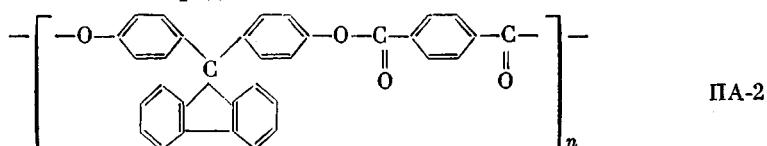
*Тагер А. А., Колмакова Л. К., Вишневков С. А.,  
Кремлякова Е. В., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н.,  
Виноградова С. В.*

Повышенная по сравнению с другими ароматическими полимерами растворимость кардовых полимеров привлекает к ним внимание исследователей [1]. Однако об их растворимости судят только качественно [1, 2] и, практически, отсутствуют данные по термодинамическому сродству их к различным растворителям.

В данной работе определены вторые вириальные коэффициенты растворов в ряде растворителей полиарилата и полииимида близкого химического строения, формулы которых приведены ниже



Выбор полимеров обусловлен их хорошей растворимостью в широком круге растворителей, что, по-видимому, является следствием не только наличия кардовых группировок, но и повышенной гибкости их цепи, обуянной присутствию в макромолекуле дополнительного числа «шарнирных» атомов кислорода, разделяющих ароматические кольца. Для сравнения был взят полиарилат другой химической природы, в цепи которого имеется меньшее число атомов кислорода



При выборе растворителей мы руководствовались имеющимися экспериментальными данными по растворимости этих полимеров [1, 2], а также значениями параметров растворимости  $\delta$  различных классов жидкостей [3, 4]. Параметры растворимости полимеров рассчитывали по схеме, предложенной ранее [4]. Для PA-1  $\delta=10,5$ , для PA-2  $\delta=10,5$ , для ПИ  $\delta=11,3$  ( $\text{кал}/\text{см}^3$ )<sup>4</sup>. Можно было полагать, что в жидкостях,  $\delta_1$  которых меньше 9 и больше 13, данные полимеры не будут растворяться. Однако мы убедились в том, что они не растворяются и во многих жидкостях с  $\delta_1$ , лежащими в пределах 9–13 [5]. Нам удалось для каждого полимера подобрать от 5 до 8 жидкостей, с которыми они неограниченно смешивались.

Полиарилаты являлись продуктами высокотемпературной поликонденсации фенолфталеина и хлорангидрида 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты (PA-1) или хлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфлуорена (PA-2) в среде  $\alpha$ -хлорнафталина. ПИ был продуктом высокотемп-

ратурной одностадийной поликонденсации анилинфталеина и диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты, которую проводили в среде нитробензола. Полимеры представляли собой порошки белого цвета и имели аморфную структуру [1, 2]. Поскольку ПА-2 склонен к кристаллизации, перед опытыами его аморфизировали [2]. Для исследования были использованы нефракционированные полимеры, молекулярные массы которых приведены в таблице.

Характеристика растворов полимеров и растворителей

название растворителя	$\frac{\partial n}{\partial c}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{моль}}{\text{г}^2}$	$\chi_1$	$[\eta] \frac{\text{дБ}}{\text{дл/2}}$	$\delta_1, \left( \frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{1/2}$	$\mu_0, \text{ дебаи}$
<b>ПА-1</b>							
N-Метилпирролидон	0,160	160	9,0	—	0,89	10,2	—
Дихлорэтан	0,219	170	10,0	0,49	0,80	9,8	2,06
Диоксан	0,154	200	15,0	0,29	0,80	10,0	0
ТГФ	0,246	170	24,5	0,18	0,75	9,9	1,71
Хлороформ	0,300	170	34,5	0,05	0,96	9,3	1,15
Циклогексанон	0,178	200	37,5	-0,14	0,76	9,4	2,80
Тетрахлорэтан	0,223	170	40,0	-0,19	1,10	10,4	1,85
ДМФ	0,301	170	50,0	-0,13	0,77	12,1	3,82
<b>ПА-2</b>							
Хлороформ	0,289	200	5,0	0,44	0,81	9,3	1,15
Тетрахлорэтан	0,154	90	7,8	0,37	0,81	10,4	1,85
<b>ПИ</b>							
N-Метилпирролидон	0,205	170	30,0	—	0,72	10,2	—
ДМСО	0,226	200	31,0	0,10	0,56	13,0	4,30
Хлороформ	0,232	160	32,0	0,03	0,40	9,3	1,15
Тетрахлорэтан	0,296	170	32,0	-0,11	0,55	10,4	1,85
ДМФ	0,280	170	41,0	-0,08	0,55	12,4	3,82

Все растворители очищали по известным методикам (их физико-химические показатели соответствовали литературным). Затем их дополнительно обеспыливали многократной перегонкой. 1%-ные растворы полимеров обеспыливали центрифугированием (18 000 об./мин.). Растворы меньших концентраций готовили разбавлением в кювете пифелометра.

Молекулярную массу полимеров и второй вириальный коэффициент определяли с помощью метода Зимма на основании данных по светорассеянию растворов, полученных с использованием кругового фотоэлектрического пифелометра [6], который калибровали тщательно очищенным толуолом; релеевское рассеяние последнего  $R_{90} = 18,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  ( $T=25^\circ$ ,  $\lambda=5460 \text{ \AA}$ ). Ошибка измерений интенсивности рассеяния света не превышала 5%.

Инкременты показателя преломления измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23, используя зеленый свет ртутной лампы. Все измерения проводили при  $25^\circ$ .

В таблице приведены полученные значения  $A_2$  и рассчитанные на их основании значения параметра Флори — Хаггинса по уравнению

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right), \quad (1)$$

где  $M_1$  — молекулярная масса растворителя,  $d_1$  — его плотность и  $d_2$  — плотность полимера [7]. Также приведены значения характеристической вязкости  $[\eta]$  для этих же систем, полученных ранее [5], а также значения  $\sigma_1$  и дипольных моментов  $\mu_0$  растворителей [8].

Из таблицы следует, что значения молекулярной массы полимеров ПА-1 и ПИ, определенные при изучении растворов в различных растворителях, практически, совпадают, что свидетельствует об отсутствии ассоциации. Молекулярные массы ПА-2, определенные в двух растворителях,

отличаются в 2 раза, что указывает на ассоциацию этого полиарилата в растворах полимера в хлороформе.

Значения  $A_2$  для ПА-1 изменяются в очень широких пределах от значений, наблюдающихся обычно для растворов винильных и других полимеров порядка  $\sim 10^{-4}$ , до аномально высоких значений (порядка  $\sim 10^{-3}$ ). Для растворов ПИ во всех растворителях наблюдаются очень высокие значения  $A_2$ . Такие же высокие значения  $A_2$  были обнаружены ранее [9, 10], причем они возрастают с увеличением молекулярной массы полимера.

Теоретически было показано, что аномально большие значения  $A_2$  могут быть связаны с большой жесткостью цепи, которая принимает в растворе конформацию стержня [11]. Это можно представить для ПИ, но по имеющимся данным полиарилаты в разбавленных растворах ведут себя как гибкоцепные полимеры [9, 10]. Тем более это должно относится к ПА-1, имеющему в цепи очень много атомов кислорода, вокруг связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  может происходить вращение. Поэтому мы склонны считать, что дело не в жесткости цепи, а в очень большом сродстве полимеров к изученным растворителям. Об этом же свидетельствуют значения параметра  $\chi_1$ , который имеет величину, характерную, например, для хороших растворителей винильных полимеров, только для растворов ПА-2 в хлороформе и тетрахлорэтане и для двух первых растворов ПА-1. Для всех остальных растворов наблюдаются очень низкие положительные или даже отрицательные значения  $\chi_1$ .

Предположение о том, что дело не в жесткости цепи, подтверждается данными, полученными для растворов ПА-2, который имеет в цепи значительно меньше шарнирных атомов кислорода и, казалось бы, его цепь должна быть более жесткой. Однако значение  $A_2$  для его растворов в хлороформе и тетрахлорэтане не больше, а значительно меньше значения  $A_2$  растворов ПА-1 в тех же растворителях.

Итак, полученные данные свидетельствуют об очень большом сродстве изученных полимеров к ряду растворителей, которое, очевидно, является следствием различных видов взаимодействия, проявляющихся между компонентами. Несомненно существенную роль играет диполь-дипольное взаимодействие, проявляющееся, например, в растворах ПА-1 в дихлорэтане или циклогексаноне — жидкостях, обладающих большим дипольным моментом. Но этот же полимер растворяется в диоксане, значение  $\mu_0$  которого равно нулю. Во всех указанных растворителях ПИ вообще не растворяется. Следовательно, растворимость карбовых полимеров однозначно не связана с величиной дипольного момента растворителя [12].

Растворимость карбовых полимеров определяется и другими факторами, одним из которых является возможность образования водородных связей между молекулами полимеров и растворителя. Доказано, например, что полиарилаты образуют водородные связи с хлороформом и тетрахлорэтаном [13]. Для систем, в которых такие связи образуются, наблюдаются высокие значения  $A_2$ . Но кроме этого большое значение имеет донорная способность растворителей, т. е. их способность образовывать донорно-акцепторные химические связи. Именно жидкости с большими донорными числами [14] являются особенно хорошими растворителями изученных полимеров — это ТГФ, ДМФ, ДМСО. В растворах полимеров в этих растворителях образуются сольватированные комплексы, способствующие растворению.

Все изложенное выше показывает, что растворимость ароматических полимеров — сложный процесс, обусловленный самыми различными видами энергетического взаимодействия. Поэтому, естественно, что на основании значения параметра  $\delta$  нельзя однозначно предсказать, будет ли растворяться данный полимер или нет. Из таблицы следует, что лучшими растворителями обоих полимеров являются не жидкости с  $\delta_1$ , равными  $\delta_2$  полимера, а с большими значениями  $\delta_1$ . Жидкости, обладающие одинаковыми значениями  $\delta_1$ , имеют различное сродство к полиарилату. А главное

что очень многие жидкости, обладающие  $\delta_1$ , равными  $\delta_2$  полимеров, вообще их не растворяют. В качестве примера можно привести циклогексанол или *n*-пропанол,  $\delta_1$  которых равно, примерно, 11,3, т. е. равно величине  $\delta_2$  ПИ. Однако в этих жидкостях, как и во многих других, ПИ не растворяется. Таких примеров можно привести очень много.

В заключение следует отметить отсутствие корреляции между значениями  $A_2$  и характеристической вязкостью  $[\eta]$ . Из таблицы очень четко видно, что при одних и тех же значениях  $[\eta]$  величины  $A_2$  могут сильно отличаться. Отсюда следует, что параметр  $[\eta]$  не может характеризовать качество растворителя по отношению к ароматическим полимерам.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
4 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
2. С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Деп. ВИНТИ, № 698-75, 1975.
3. J. L. Cardon, In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N. Y., 1965, p. 853.
4. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1004, 1977.
5. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякина, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., B18, 569, 1976.
6. В. М. Андреева, А. А. Тагер, И. С. Фоминых, О. Л. Замораева, Высокомолек. соед., A18, 286, 1976.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
8. Краткая химическая энциклопедия, «Советская энциклопедия», 1961.
9. S. A. Pavlova, C. K. Menshon, J. Polymer Sci., C 39, 113, 1972; В. М. Меньшов, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A14, 1766, 1972.
10. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.
11. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
12. W. Woll, Kolloid. Chem. Beih., 49, 1, 1939.
13. B. J. Lirova, A. A. Tager, L. J. Lazareva, S. N. Salaskin, Ya. S. Vygodskii, Polymer, 16, 805, 1975.
14. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1974.

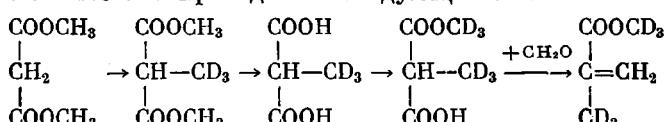
УДК 541.64:547.39

#### СИНТЕЗ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CD}_3)\text{COOC}\text{D}_3$$

*Михайлов М. Х., Дириков С. К., Георгиева П. П.*

В настоящем сообщении описан метод получения дейтерированного метилметакрилата  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CD}_3)\text{COOC}\text{D}_3$ , сведения о котором в литературе отсутствуют. Синтез был проведен по следующей схеме:



Диметиловый эфир метил- $D_3$ -малоновой кислоты синтезировали с выходом 81,5% из малонового эфира и метил- $D_3$ -бромида методом, описанным в предыдущей нашей работе [1].