

с $M \geq 800$, полученных методом элюентной хроматографии [5], были найдены сигналы, соответствующие метильным группам. Аналогичные результаты были получены и на продуктах сополимеризации ЭХГ и НГС с ТГФ.

Количественный расчет содержания циклических продуктов в сополимере позволил удовлетворительно свести баланс по концевым функциональным группам (таблица).

Таким образом показано, что гомо- и сополимеризация эпоксидов сопровождается образованием как циклического тетрамера, так и более высокомолекулярных циклов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, *Макромолек. Chem.*, 175, 1253, 1974.
2. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузаев, *Высокомолек. соед.*, A13, 1438, 1971.
3. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, *Высокомолек. соед.*, B17, 597, 1975.
4. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, А. Н. Шупик, С. Г. Энгелис, *Высокомолек. соед.*, B17, 459, 1975.
5. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, *Высокомолек. соед.*, A12, 995, 1970.

УДК 541.64:532.77:539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 9,9-бис-(4-ОКСИФЕНИЛ)АНТРОНА-10 В РАЗБАВЛЕННЫХ ДИОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ

Л. В. Дубровина, Н. В. Климанова, С.-С. А. Павлова

Было замечено, что полиарилат на основе терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10 (А-2) в таких растворителях, как ТГФ, циклогексанон, диоксан, склонен к структурообразованию. Наиболее интенсивно этот процесс идет в среде диоксана.

Известно также и то, что указанный полиарилат является кристаллизующимся полимером и что в зависимости от метода и условий синтеза он может быть получен с большей или меньшей степенью кристалличности [1].

В данной статье представлены результаты исследования процесса структурообразования А-2 в диоксане — температурные и концентрационные характеристики системы.

Для изучения процессов структурообразования были использованы методы рассеяния света [2] и спектра мутности [3].

Исследуемый полиарилат А-2 был получен низкотемпературной поликонденсацией в дихлорэтате по методике [1].

Методом скоростной седиментации в диоксане при 25° на ультрацентрифуге Г-3130, применив методику расчета Арчибальда, получали молекулярную массу полимера, равную 12 000.

Измерения рассеяния света растворами полимера в диоксане проводили на фотонизодиффузомере фирмы «Fica» при 25, 35, 45 и 65° для зеленой линии ртути в диапазоне углов 30–150°. На рефрактометре типа Пульфриха с хорошо термостатируемой кюветой были выполнены измерения инкремента показателя преломления раствора $\Delta n/\Delta c$ при ряде температур. Величины инкрементов приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	25	35	45	65
$\Delta n/\Delta c, \text{ мл/г}$	0,232	0,252	0,270	0,307

Как при исследовании рассеяния света, так и при изучении кинетики структурирования, растворы готовили при температуре, при которой проводили измерения. Растворитель (диоксан) тщательно очищали перегонкой, и его чистоту контролировали измерением величины показателя преломления.

Изучение кинетики структурирования проводили на фотоэлектроколориметре ФЭК-56, измеряя оптические плотности растворов при пяти светофильтрах прибора, в диапазоне длин волн 4000–6000 Å. Измерительную кювету термостатировали от внешнего термостата (точность измерения температуры $\pm 0,5^\circ$).

По методике [3] проводили расчет средних размеров частиц, учитывая при анализе экспериментальных данных не абсолютные размеры частиц, а относительные изменения их в ходе опыта.

На кинетических кривых мутности τ (рис. 1, а), построенных для ряда концентраций (0,25–0,74 г/дл) растворов полимера (при 25°) можно отметить три стадии: первую, соответствующую индукционному периоду

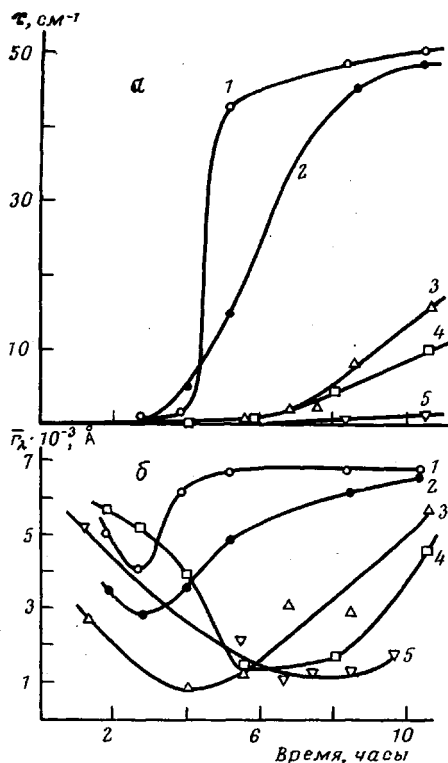


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые изменения τ (а) и \bar{r}_λ (б) полиарилата А-2 в диоксане при 25°

с, г/дл: 1 — 0,74; 2 — 0,55; 3 — 0,43; 4 — 0,36; 5 — 0,25

Рис. 2. Зависимость времени индукционного периода $t_{\text{инд}}$ процесса структурирования от концентрации системы

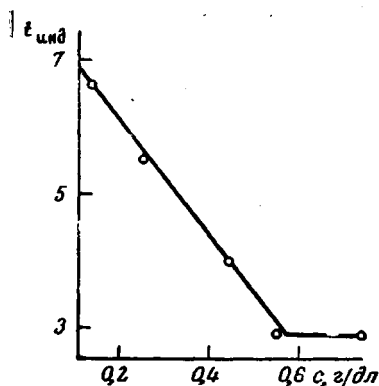


Рис. 2

процесса, — стадию очень небольшого изменения мутности; вторую — очень быстрого и третью — медленного роста мутности. Скорость роста мутности на стадии быстрого изменения не является линейной функцией концентрации c , хотя и связана с ней определенной зависимостью. В изменении размеров надмолекулярных частиц \bar{r}_λ в ходе опыта (рис. 1, б) также наблюдается определенная закономерность: все они проходят через минимум, причем, чем больше скорость роста мутности, тем уже минимум. Можно заметить также, что увеличение размеров частиц и стадия быстрого роста мутности совпадают для всех концентраций.

Появление минимума на кинетической кривой изменения средних размеров частиц в ходе термостатирования связано, по-видимому, с появлением большого числа очень малых частиц, в результате чего средние размеры надмолекулярных частиц в системе уменьшаются. Справедливость этого подтверждается рис. 2, на котором представлена зависимость времени минимума на кривых размеров (который мы связываем с концом индукционного периода процесса) от концентрации. Эта зависимость

линейна в области концентраций, меньших $0,5 \text{ г/дл}$, и далее не зависит от нее. Аналогичная зависимость кинетики процесса от концентрации получается, например, при анализе изменения мутности системы за 2,5 часа или за 10,5 час. от начала опыта. Следовательно, существует критическая концентрация, выше которой параметры процесса структурирования от концентрации не зависят.

Для температурных исследований нами была выбрана постоянная концентрация $0,55 \text{ г/дл}$. Растворы исследуемого полимера в диоксане готовили и длительно термостатировали (от 10 до 200 час.) при различных температурах в интервале $13\text{--}91^\circ$. Опыт прекращали при достижении постоянного для данной температуры значения мутности.

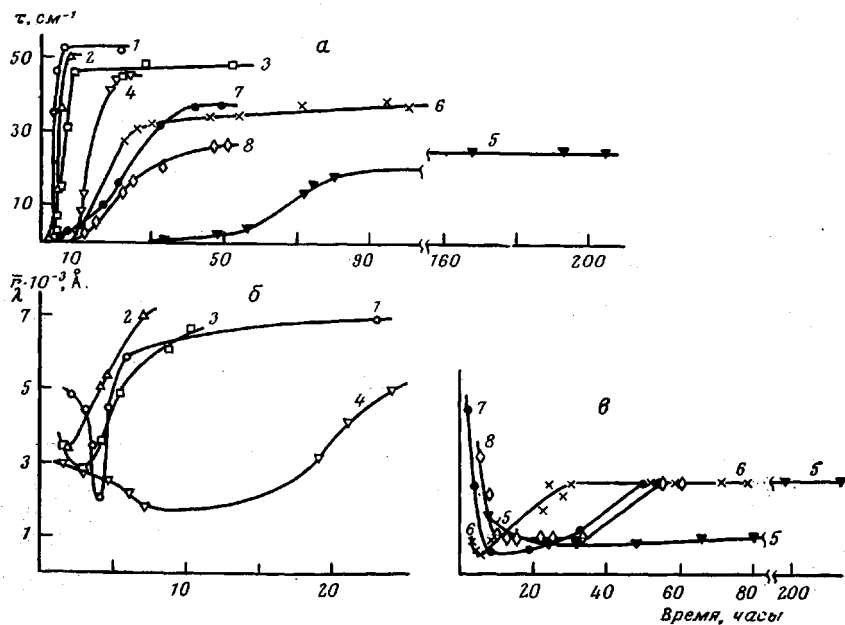


Рис. 3. Изотермические кинетические кривые изменения τ (а) и \bar{r}_λ (б, в) полиакрилата А-2 в диоксане ($c=0,55 \text{ г/дл}$) при 13 (1), 16 (2), 25 (3), 31 (4), 55 (5), 70 (6), 85 (7) и 91° (8)

Все кинетические кривые изменения мутности также показывают отмеченную ранее характерную трехстадийность. Скорость стадии быстрого увеличения τ имеет сложную зависимость от температуры (рис. 3, а). Она очень велика при температурах, близких к комнатной, очень мала в области средних температур ($\approx 55^\circ$) и вновь возрастает в области температур $70\text{--}80^\circ$. Необходимо отметить также тот факт, что если в области низких температур система достигает равновесия за 10–15 час. и почти отсутствует стадия медленного изменения мутности, то при высоких температурах мутность может медленно меняться в течение нескольких десятков часов, в то же время размеры частиц в системе (рис. 3, б, в) не меняются. Можно предположить, что на этой стадии идет в основном процесс совершенствования уже образовавшихся частиц.

На всех кинетических кривых изменения размеров частиц в ходе длительного термостатирования также наблюдается минимум, ширина которого зависит от температуры термостатирования и связана со скоростью изменения мутности: чем больше скорость (рис. 3), тем уже и резче минимум. Интересно отметить, что при 25° и ниже образующиеся частицы велики (порядка 7000 Å), а при температурах термостатирования $55\text{--}91^\circ$ образуются частицы порядка 2500 Å .

Нами были измерены молекулярные массы и вторые вириальные коэффициенты A_2 для ряда температур в интервале 25–65°. При температурах 25 и 35° визуальные прозрачные растворы давали диаграммы Зимма с отрицательными наклонами (отрицательным A_2). Авторы работы [4] считают отрицательный наклон свидетельством активного процесса агрегации, идущего в растворе. Только при 45 и 65°, где скорость процесса минимальна, нам удалось получить положительную величину A_2 и $M_w=12\,500$, что согласуется с результатами, полученными в ультрацентрифуге.

О сильном воздействии термообработки на структуру системы свидетельствует эксперимент многократного последовательного нагревания и охлаждения системы. Систему, достигшую равновесия при комнатной температуре, прогревали при 55° в течение 5–6 час., затем ее охлаждали до комнатной температуры и хранили в течение 15–63 час. В ходе циклов прогревание — охлаждение отмечены необратимые изменения в структуре системы. С каждым новым циклом все больше подавляется структурообразование при комнатной температуре и все меньше разрушается структура системы в ходе нагревания.

Наблюдаемое структурирование системы можно отнести или за счет кристаллизации аморфного полимера в растворе, или за счет аморфного разделения системы полимер — растворитель. Ответить на этот вопрос помогут дальнейшие подробные исследования этого процесса.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Берубае, Диссертация, 1970.
2. Методы исследования полимеров, под ред. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 176.
3. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962; В. И. Кленник, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160; В. И. Кленник, О. В. Кленнина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967; С. Ю. Щеголев, В. И. Кленник, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
4. K. Varva, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

УДК 541.64:543.422.4:547.313.2

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

А. Г. Сирюк, Р. А. Булгакова

Низкотемпературные свойства нефтепродуктов значительно улучшаются введением депрессорных присадок. Депрессорные свойства присадок, получаемых на основе сополимеров этилена с винилацетатом, зависят от особенностей строения молекул сополимера — от степени разветвленности его полиэтиленовых фрагментов и от соотношения полярной и углеводородной частей молекул.

Ранее [1] мы приводили качественную расшифровку по ИК-спектрам структуры таких сополимеров, полученных при разных условиях синтеза. ИК-спектры поглощения сополимеров этилена с винилацетатом (ВА) могут отчетливо характеризовать строение полимера (рисунок). Основные полосы связаны с валентными колебаниями $C=O$ (1743 см^{-1}) и $C-O-C$ (1245 см^{-1}) ацетатной группы, валентными ($2960, 2930, 2860\text{ см}^{-1}$) и деформационными ($1460, 1373\text{ см}^{-1}$) колебаниями групп CH_3 и CH_2 . Частота