

радикальной олигомеризации, в соответствии с которым можно предполагать, что при стационарности процесса $M_1 \approx 0,5M_2$, $M_3 \approx 1,5M_2$. Однако в данном случае соотношения несколько другие, по-видимому, вследствие того, что олигомеры были получены при высоком соотношении инициатор: мономер, и реакции обрыва и передачи цепи осуществлялись преимущественно первичными радикалами. Кроме того, полимеризацию проводили до сравнительно высокой конверсии мономера (40–60%).

Полученные результаты позволяют по найденной доле трифункциональных молекул определить среднее число разветвлений в молекуле олигомера \bar{r} , а по величине \bar{r} рассчитать соотношение констант скорости передачи цепи на полимер k_p и инициирования k_i . Расчет k_p/k_i проводили аналогично описанному в работе [8]. Величины k_p/k_i находятся в пределах 0,017–0,031, что свидетельствует о чрезвычайно малой активности в реакциях передачи цепи на полимер первичных радикалов, образующихся при распаде азодинитрильных инициаторов.

Таким образом, сочетание методов ЖАХ и ГПХ позволяет с высокой точностью определить РТФ олигобутадиенов с функциональными группами и выяснить некоторые закономерности механизма процесса олигомеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 311.
2. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 469.
3. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., Б13, 711, 1971.
4. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 30, 1235, 1975.
6. R. D. Law, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
7. M. S. Chang, D. M. French, P. L. Rogers, J. Macromolec. Sci., A7, 1727, 1973.
8. Е. Н. Баранцевич, В. П. Картаев, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Докл. АН СССР, 225, 101, 1975.

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИАРИЛАТА

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

Как отмечалось в обзоре о карбовых полимерах [1], в настоящее время актуальной становится задача изучения возможности переработки термостойких полимеров из растворов и, следовательно, как первый этап – исследования свойств растворов.

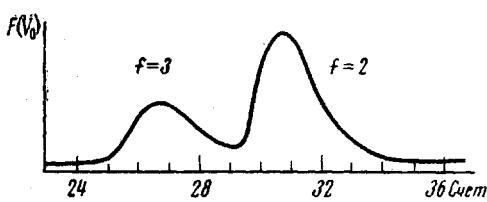


Рис. 2. Гель-хроматограмма фракции, соответствующей зоне III элюентной кривой

В данной статье представлены результаты исследования растворов полиарилата А-2.

Этот полимер получен низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-оксифенил)антрона-10. Как было замечено ранее [2, 3], вследствие симметрии своего бокового заместителя у центрального атома углерода бисфенола этот полимер склонен к кристаллизации. В зависимости от метода и условий синтеза он может быть получен с наибольшей или меньшей степенью кристалличности. Изучены два образца полиарилата А-2, полученного низкотемпературной поликонденсацией по методике [2].

В качестве растворителей использовали хлороформ, тетрахлорэтан, диоксан, тетрагидрофуран, циклогексанон. Все растворители тщательно очищали. Степень их чистоты контролировали по показателю преломления. Во всех перечисленных растворителях образцы растворяли при комнатной температуре, при этом образовывались прозрачные растворы. Концентрации растворов при исследовании были 0,6 г/дл и меньше.

Рассеяние света измеряли на фотогониодиффузометре фирмы «Fica» при температуре 25°, в неполяризованном свете $\lambda=5460 \text{ \AA}$. Растворители – хлороформ и тетрахлорэтан. Чтобы исключить возможность ошибки при экстраполяции, средневесовую молекулярную массу рассчитывали двумя методами: Зимма [4] и Янга [5].

Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре типа Пульфриха при температуре 25° для зеленой линии ртути. Инкремент в хлороформе равен 0,161; в тетрахлорэтане – 0,174 $\text{мл}/\text{г}$.

Одновременно с измерениями рассеяния света проводили (в тех же растворителях) измерения вязкости исследуемых образцов в капиллярном вискозиметре с вязким уровнем.

В качестве метода исследования был применен также спектротурбидиметрический метод [6–9], позволяющий определить размеры r_λ надмолекулярных частиц в растворах полимеров. Для этой цели был использован прибор ФЭК-56 с терmostатированием кювет от внешнего термостата в диапазоне длии волны 4000–6000 \AA . Средние размеры частиц рассчитывали для относительного показателя преломления $m=1,15$.

Все используемые в настоящем исследовании растворители можно разделить на две группы: первая – растворители, в которых при хранении и фильтровании через плотные стеклянные фильтры растворы остаются прозрачными, а вторая группа – растворители, в которых растворы при фильтровании интенсивно мутнеют. К первой группе относятся хлороформ и тетрахлорэтан, ко второй – диоксан, ТГФ, циклогексанон.

Попытки измерить M_w образцов в хлороформе и тетрахлорэтане не увенчались успехом. В тетрахлорэтане получали очень искривленные, не позволяющие сделать экстраполяцию диаграммы Зимма, а в хлороформе – правильные, с малой асимметрией ($z_{450/1350} \leq 1,05$) диаграммы, но молекулярная масса образцов 1 и 2 (так же как и приведенная вязкость) с течением времени уменьшалась (рис. 1). Вероятно, этот процесс обусловлен гидролизом полимера, катализируемым примесями, и является необычным для полиарилатов, так как ранее для растворов в хлороформе полиарилатов Ф-2, полученных высокотемпературной поликонденсацией, такого явления не наблюдалось.

Интересное явление было замечено при исследовании растворов полимера А-2 во второй группе растворителей. В связи с наблюдаемым, даже визуально, процессом структурирования нам представляется более правильным употреблять термин «система» вместо термина «раствор». Наиболее явно процесс структурирования шел в среде диоксана, поэтому именно система полимер – диоксан была исследована наиболее подробно.

Наблюдали, что в растворах диоксана процесс структурирования идет даже при комнатной температуре, ускоряясь при фильтровании. Наиболее интенсивно процесс идет в течение первых 10 час. (рис. 2), достигая равновесного состояния через пять суток. Размеры образующихся структур r_λ , рассчитанные по спектротурбидиметрическому методу, показывают тот же характер изменения, что и мутность системы. Такая равновесная система мгновенно становилась прозрачной при температуре 80°, а ее индикатором стала довольно симметричной ($z_{450/1350}=1,12$) (рис. 3, кривая 1). При охлаждении раствора в течение нескольких часов при комнатной температуре вновь происходит структурирование (кривая 2), а повторное нагревание дает прозрачный раствор, но с большей асимметрией индикатора рассеяния

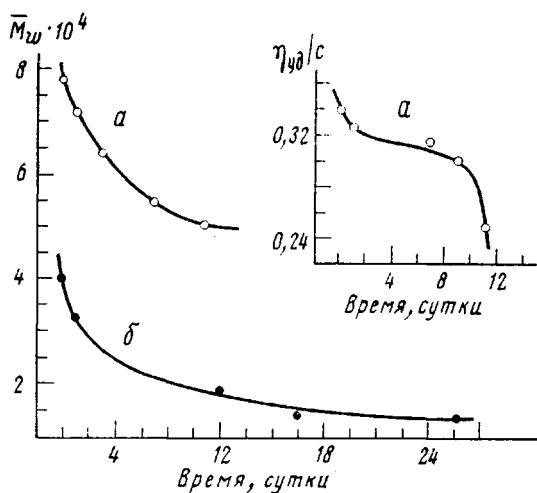


Рис. 1. Изменение \bar{M}_w и η_{sp}/c полиарилата А-2 во времени (растворитель — хлороформ): *a* — образец 1, *b* — образец 2

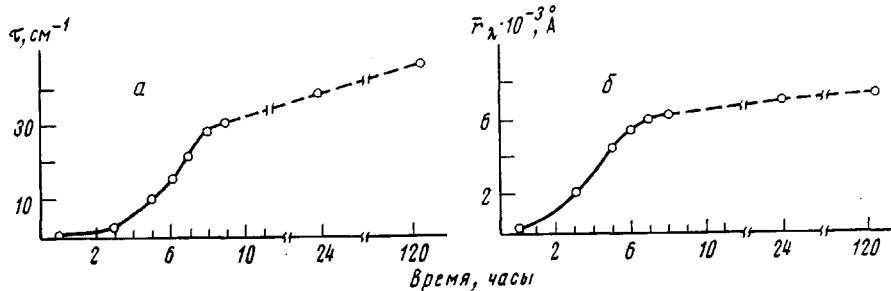


Рис. 2. Рост τ (*a*) и r_g (*b*) системы полиарилата А-2 (образец 1) в диоксане во времени, при комнатной температуре. Концентрация раствора 0,47 г/дл

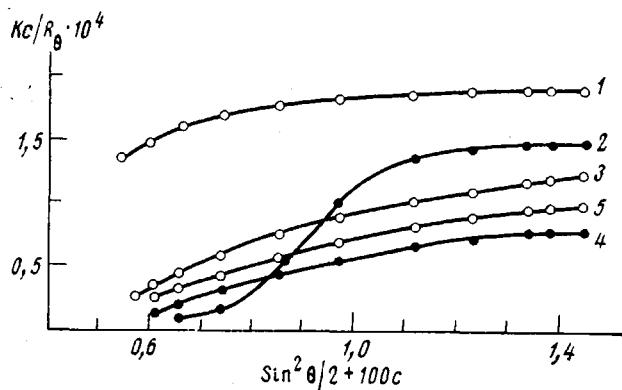


Рис. 3. Изменение индикаторы рассеяния $\left(\frac{Kc}{R_0} \right)$ системы полиарилата А-2 (образец 1) в диоксане, при прогреве до 80° (1, 3, 5) и при охлаждении до комнатной температуры (2, 4). Концентрация раствора 0,49 г/дл

1) в диоксане, при прогреве до 80° (1, 3, 5) и при охлаждении до комнатной температуры (2, 4). Концентрация раствора 0,49 г/дл

(кривая 3). Новому охлаждению соответствует кривая 4, а нагреванию — кривая 5. Анализируя эти данные, можно сказать, что первый прогрев системы до 80° разрушает почти все имеющиеся в ней частицы. Второй прогрев оказывает на вновь сформировавшиеся частицы более слабое воздействие (сравните кривые 1, 2 и 3, 4), т. е. структура системы, соответствующая кривой 2, является совершеннее первоначальной. Это свидетельствует о том, что изучаемая система не является обратимой относительно температуры.

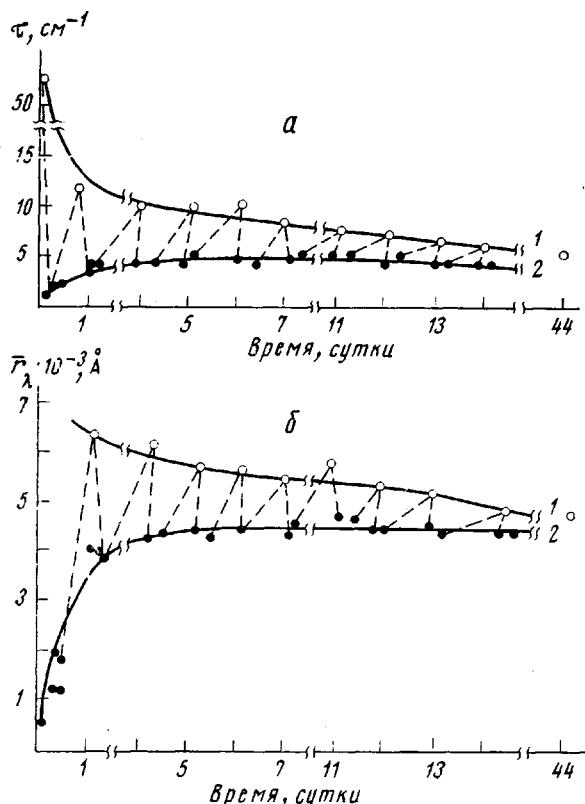


Рис. 4. Изменение τ (а) и \bar{r}_λ (б) системы полиарилата А-2 (образец 1) в диоксане в ходе процесса структурирования при комнатной температуре (1) и в ходе прогрева при 55° (2)

Было замечено также, что при последовательном прогреве системы от комнатной температуры вплоть до 55° изменения мутности системы не наблюдается. При 55° в течение нескольких минут система становится оптически прозрачной. Результаты серии циклов прогревов при 55° — охлаждений до комнатной температуры представлены на рис. 4. Важно отметить одинаковый характер изменения в ходе опыта параметров системы τ и \bar{r}_λ , а также тот факт, что ни первоначальная степень прозрачности (при 55°), ни первоначальная степень мутности (при комнатной температуре) в ходе циклов прогрев — охлаждение уже не достигается. Таким образом, структура системы меняется необратимо, стремясь в ходе опыта к равновесной для данного перепада температур. Такая структура не меняется в течение длительного времени (1 месяц).

На основании изложенных экспериментальных данных можно сказать, что факты структурирования растворов полиарилата А-2 непосредственно при температуре растворения, ускорение этого процесса при фильтровании,

а также необратимость его относительно температуры позволяют предположить, что наблюдаемый процесс есть кристаллизация полимера в среде диоксана.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1226, 1973.
2. Л. А. Беридзе, Диссертация, 1970.
3. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 27, 1969.
4. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 176.
5. Y. T. Yang, J. Polymer Sci., 26, 305, 1957.
6. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
7. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160.
8. В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C 16, 1011, 1967.
9. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.

УДК 541.64:547 (39+253.4)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ АКРИЛОНИТРИЛ — МЕТИЛАКРИЛАТ — БУТИЛЛИТИЙ

И. Л. Артамонова, В. В. Мазурек, Б. Л. Ерусалимский

Как мы сообщали ранее [1], сополимеризация акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) под действием бутиллития в толуоле характеризуется следующими особенностями: состав нефракционированных сополимеров зависит от температуры, сополимеризация протекает в стационарном режиме, о чем свидетельствует постоянство состава и молекулярных масс нефракционированных сополимеров во времени (при конверсии до 20%); полученные сополимеры являются композиционно неоднородными.

В ходе дальнейшего исследования нами были получены данные о зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров в интервале температур -50° — -70° , что позволило установить вид уравнения состава сополимера и рассчитать константы сополимеризации. В литературе отсутствуют такие данные для этой пары мономеров.

Способы очистки мономеров и толуола, синтез бутиллития, методика проведения опытов по сополимеризации и анализ полученных сополимеров описаны в [4, 2].

При установлении уравнения состава сополимеров необходимо было считаться с их композиционной неоднородностью, которая могла быть обусловлена малой ролью реакции перекрестного роста. Такое условие способно привести к образованию блоков или даже гомополимеров. Этот случай описывает уравнение состава сополимера [3]

$$\frac{m_1}{m_2} = K \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^n, \quad (1)$$

где n равно 2 или 3; m_1 и m_2 — содержание мономерных звеньев в сополимере, $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации мономеров в исходной смеси.

Для проверки этого предположения мы построили зависимость $\lg(m_1/m_2)$ от $\lg([M_1]/[M_2])$ и нашли, что величина n равна 0,94; 1,03 и