

Примером такого ряда мономеров являются мономеры третьей группы (б). Они имеют близкие значения  $q$  (80–90%) и увеличивающуюся  $\varepsilon_2$ . На рис. 3 показана их активность к электроположительному (стирольному) и электроотрицательному (акрилонитрильному) макрорадикалам. Характер наклона корреляционных прямых совпадает с предполагаемыми.

Рассматривая групповую активность мономеров в гомополимеризации, можно заметить, что более активными являются мономеры с сопряженными связями — вторая и третья группа, причем общая активность мономеров в гомополимеризации изменяется симбатно активности их в реакциях роста полимерных цепей.

Внутригрупповая активность увеличивается с ростом  $\varepsilon$ . Видимо, это объясняется поляризостью концевого звена макрорадикала в переходном состоянии реакции роста цепи [4].

Следовательно, важными условиями определяющими активность мономеров в полимеризации, являются сопряжение  $\pi$ -электронов винильной группы с  $p$ - или  $\pi$ -электронами заместителя и величина дробного заряда  $\beta$ -углеродного атома винильной группы молекулы мономера, с увеличением которой активность мономеров в гомополимеризации увеличивается.

Изученные зависимости дают возможность оценивать кинетическое поведение мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации.

Таким образом, классификация мономеров по характеру сопряжения винильной группы с заместителем позволяет более глубоко изучить влияние полярности и сопряжения на активность мономеров в процессе полимеризации.

**Мономеры.** Гексен-1, аллилацетат, винилэтиловый эфир, винилацетат, N-винилпирролидон, N-винилкарбазол, метилметакрилат, метилацрилат, бутилакрилат и акрилонитрил использовали реактивные.

Производные стирола синтезированы по методикам, описанным в [5].

Очистку мономеров производили обычными способами — фракционной разгонкой, перекристаллизацией. Константы очищенных мономеров соответствовали литературным данным [5].

В качестве растворителя применяли N,N-диметилформамид с т. кип. 153°/760 тор и  $n_D^{20}$  1,4269. Как инициатор применяли ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола с т. пл. 103°. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим способом.

Отделение стеклопластиков  
Всесоюзного электротехнического института  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
17 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», т. 1, 1965, стр. 271.
2. T. Swan, C. Price, J. Polymer Sci., 40, 457, 1959.
3. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 98.
4. А. В. Черновай, Высокомолек. соед., A16, 2217, 1974.
5. Г. С. Колесников, Синтез винильных ароматических и гетероциклических соединений, Изд-во АН СССР, 1960.

УДК 541.64:532.5

## ИЗУЧЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИ-Н-ФЕНИЛМАЛЬМИДА

Гречановский В. А., Клер Н. И., Мигунова И. И.,  
Жданова Н. С., Иванов В. С.

В исследованиях [1, 2], посвященных изучению гибкости макромолекулярных цепей полимальмидов, полученных при радиационном инициировании, было показано, что эти полимеры по своему строению относятся к полулестничным. Кроме того, в литературе неоднократно отмечалось, что характерной чертой растворов полимеров на основе мальмимда и его производных в ДМФ является наличие красной окраски, углубляющейся

со временем [3–6]. Однако причина появления окраски однозначно не показана. В данной работе проведены исследования молекулярного состава поли-N-фенилмальимида (П-ФМИ) и его фракций в ДМФ, а также осуществлены спектрофотометрические исследования растворов с целью установления причин, связанных с появлением окраски.

Образцы поли-N-фенилмальимида получали из мономера, очищенного двукратной перекристаллизацией из сухого бензола или этилового спирта (т. пл. 90°).

Полимеризацию осуществляли под действием γ-излучения  $\text{Co}^{60}$  в инертной среде в твердой фазе при 70°, мощности дозы 1  $\text{Mrad}/\text{час}$  и поглощенной дозе 1,5  $\text{Mrad}$ .

Полученные полимеры были расфракционированы на семь фракций методом дробного осаждения слабоподкисленным метанолом (0,1  $\text{мл}$  конц.  $\text{HCl}$  на 100  $\text{мл}$  спирта) из 1%-ного раствора в ДМФ при 20°.

Вязкость растворов измеряли в вискосиметре Уббелоде с подвесным уровнем.

Скоростную седиментацию растворов полимеров проводили на воздушной ультрацентрифуге фирмы «Phywe» с оптической схемой Филлпата – Свенсона при скорости вращения ротора 46 000 об/мин в односекторной кювете с металлическим вкладышем при концентрации раствора П-ФМИ в ДМФ 0,05–0,4%.

Электронные спектры растворов П-ФМИ в ДМФ исследовали на спектрофотометре М-402 фирмы «Perkin – Elmer» в области 310–670 нм.

В работе использовали ДМФ марки ч. и подвергнутый специальной очистке  $\text{P}_2\text{O}_5$  от следов оснований, преимущественно пиридина.

В таблице представлены некоторые характеристики фракций, полученных при фракционировании радиационного поли-N-фенилмальимида.

Характеристика исследованных фракций поли-N-фенилмальимида\*

Фракция, №	$P_i$ , $\text{s}$	$W_i$ , %	$[\eta]_i$ , $\text{дл/г}$	$k'$	$S \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ при $c = 0,1\%$	Z, %
1	0,308	14	0,68	0,48	4,65	—
2	0,690	31	0,87	0,24	5,65	70
3	0,475	21	0,49	0,35	4,30	68
4	0,292	13	0,38	—	3,72	61
5	0,204	9	0,22	—	3,05	65
6	0,051	3	0,15	—	—	—
7	0,203	9	0,07	—	—	—

\*  $P_{\text{исх}} = 2,475 \text{ s}$ ;  $\sum_i P_i = 2,223 \text{ s}$ ;  $\sum_i W_i [\eta]_i = 0,55$ ;  $W_i$  — весовая доля данной фракции;  $[\eta]_i$  — характеристическая вязкость в ДМФ при 25°;  $k'$  — константа Хаггинса; Z — содержание быстроседиментирующего компонента.

Фракции после сушки, выделенные в виде порошка, были окрашены, причем низкомолекулярные фракции имели более темную окраску. Процесс растворения фракций в ДМФ является весьма характерным: часть полимера растворяется довольно быстро, а затем скорость растворения резко снижается. По мере растворения оставшейся части окраска раствора переходит из красной в темно-фиолетовую.

Интенсивность окраски зависит от концентрации полимера в растворе и времени его хранения. Объяснение этих изменений, предложенное в [5], основано на том, что полимеры на основе имидов малеиновой кислоты могут иметь ненасыщенные конечные группы, которые способствуют образованию хромофорных комплексов полиимидных цепей с электронодонорными веществами (например, пиридином), следы которых всегда присутствуют в неочищенном ДМФ. Образование этих комплексов фиксировалось электронными спектрами раствора полимальимида в неочищенном ДМФ.

В данной работе электронные спектры растворов поли-N-фенилмальимида как в неочищенном, так и очищенном ДМФ были подвергнуты исследованию в области 310–670 нм. Спектр раствора П-ФМИ в неочищенном ДМФ показывает максимум поглощения в области 534 нм (рис. 1, кризис 1). Раствор был вначале красным, но при хранении на воздухе окрас-

ка постепенно углублялась до черной, что сопровождалось также изменением в электронных спектрах. После 166 час. хранения спектр раствора П-ФМИ имел два максимума в области 515 и 480 нм (рис. 1, кривая 4).

Растворы П-ФМИ, приготовленные в очищенном от пиридина ДМФ, не имели окраски и характеризовались отсутствием поглощения в указанной области (рис. 2, кривая 1). Однако добавление небольших количеств

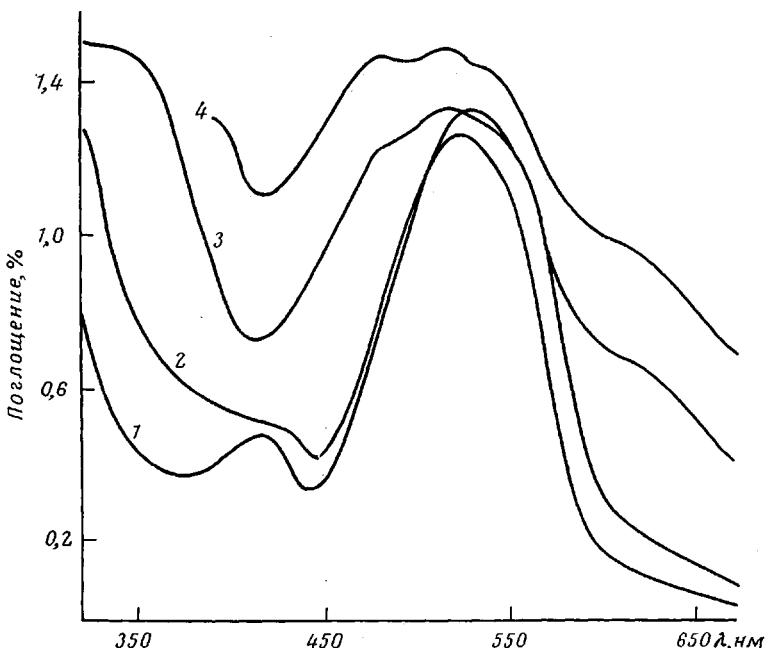


Рис. 1. Изменение спектров поглощения раствора П-ФМИ в неочищенном ДМФ от времени (концентрация 8 г/л) через 2 (1), 18 (2), 120 (3) и 166 час. после растворения полимера (4)

пиридина снова вызывало появление окраски и аналогичное изменение спектров во времени (рис. 2, кривые 2–4).

Вероятно, под действием пиридина в присутствии кислорода воздуха происходит не только комплексообразование, но и протекают окислительные процессы в поли-N-фенилмальдимиде, что приводит к увеличению ненасыщенности и, как следствие этого, углублению окраски его растворов в ДМФ [5, 6]. Однако ИК-спектральным анализом не удалось обнаружить непредельность П-ФМИ, во-первых, из-за перекрытия полос фенильного ядра, а во-вторых, из-за малой концентрации непредельных связей в цепи макромолекулы.

Характерной чертой фракций, полученных в ДМФ, не подвергнутом специальной очистке и нефракционированного П-ФМИ, является появление в них в начале процесса седиментации при скорости вращения ротора 5 000–20 000 об/мин градиента показателя преломления, величина которого возрастает с увеличением концентрации полимера (рис. 3). Из теории седиментационного анализа известно [7], что формирование градиента концентрации при таких низких скоростях вращения ротора обычно связано с движением очень высокомолекулярных структур ( $M > 10^6$ ). Наблюдаемый пик быстро расширяется, что можно объяснить большой полидисперсностью седиментирующих структур; вследствие этого прямым образом не удается рассчитать константу седиментации этого быстронеседиментирующего компонента полимера. Определение площади под седиментационными диаграммами показывает, что в начальной стадии седиментации от

50 до 80% исходного количества полимера макромолекулы движутся быстрым фронтом.

Было замечено, что появление быстроседиментирующего компонента в исследованных полимерах находится в определенной связи с окраской растворов. Так, в растворах, приготовленных в очищенном ДМФ, имеющих лишь слабо-розовый оттенок, быстроседиментирующий компонент отсут-

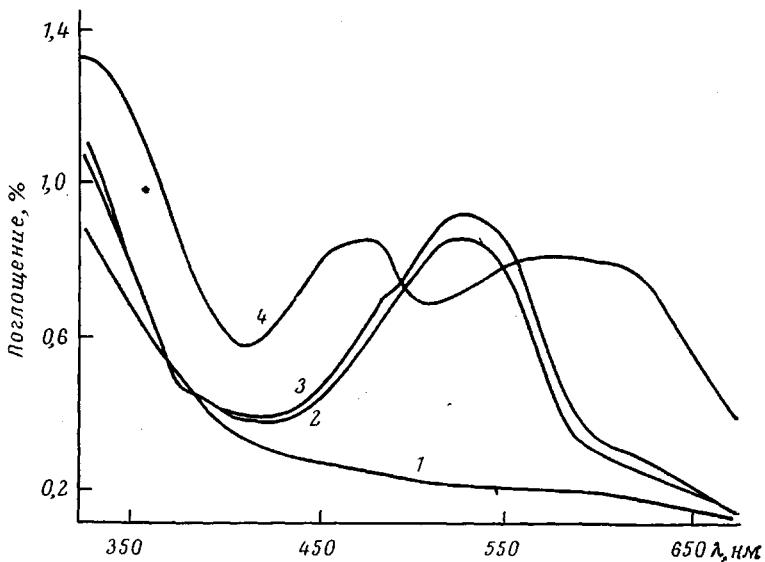


Рис. 2. Влияние введения пиридина (~10%) в раствор П-ФМИ в очищенном ДМФ на спектры поглощения (концентрация 13,8 г/л):  
1 — очищенный ДМФ; 2 — ДМФ с 10% пиридином; 3 — через 3 и 4 — 96 час.  
после добавления пиридин

ствует; после добавления в раствор пиридина и появления красной окраски при аналитическом ультрацентрифугировании наблюдается быстрый пик. Его появление может быть связано с ассоциацией макромолекул по концевым хромофорным группам, имеющим ионогенный характер [5].

Попытка выделить быстрый компонент полимера методом препаративного ультрацентрифугирования (15 000 об/мин) не удалась. Выделенные осадки были гораздо меньше, чем следовало ожидать по данным аналитического ультрацентрифугирования, и обычно не превышали 2–3%. Возникшее противоречие можно разрешить, если предположить, что ассоциаты макромолекул, образующиеся в данном случае, являются крайне нестабильными (например, менее стабильными, чем ассоциаты, обусловленные водородными связями), и разрушаются под влиянием гидродинамического взаимодействия с растворителем. Такое объяснение согласуется с тем фактом, что при длительном процессе седиментации в условиях аналитического ультрацентрифугирования вновь наблюдается образование градиента концентрации, которое соответствует движению отдельных макромолекул (рис. 3).

На примере фракции 2 была изучена зависимость константы седиментации П-ФМИ от концентрации раствора в ДМФ. В данном случае, так же как и в работе [1], концентрационная зависимость константы седиментации практически отсутствует. По-видимому, это объясняется малыми размерами молекулярного клубка макромолекул исследованных фракций и, соответственно, малым гидродинамическим взаимодействием между ними в процессе седиментации.

В этих опытах были определены также константы седиментации фракций, которые в сочетании с данными по их характеристической вязкости

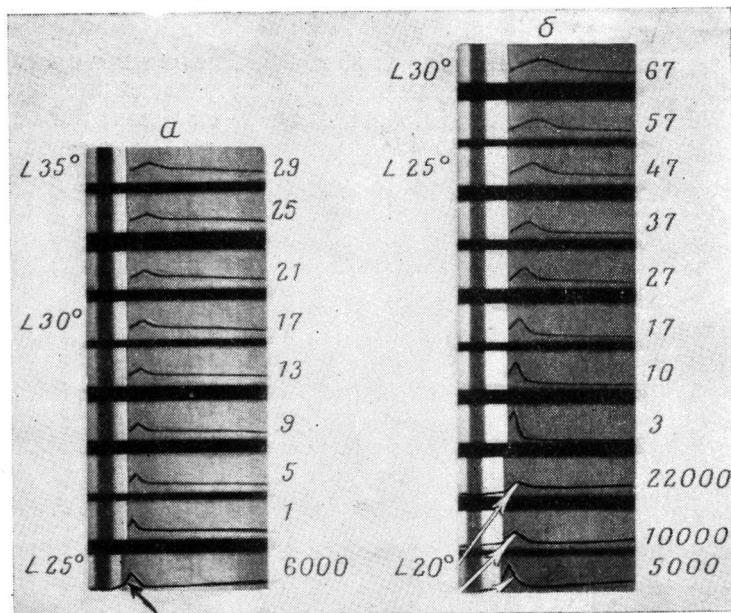


Рис. 3. Седиментационные диаграммы фракции 2 (а) и нефракционированного П-ФМИ (б). Стрелками указан быстроседиментирующий компонент полимера через 2–3 мин. после начала вращения ротора при скорости 6000 (а) и 5000, 10 000 и 22 000 об/мин (б). На остальных кадрах — седиментация отдельных макромолекул при скорости вращения ротора 46 000 об/мин. Справа указано время (мин.) с момента выхода на рабочую скорость

(таблица) позволили рассчитать соответствующие значения молекулярных масс фракций. В результате получены следующие уравнения зависимости гидродинамических параметров поли-N-фенилмальмидов от их молекулярной массы:  $[\eta] = 3,9 \cdot 10^{-4} M^{0.65}$ ;  $S_{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-1} M^{0.34}$ , где  $S_{0,1}$  — скорость седиментации при концентрации раствора 1 мг/л.

В заключение следует отметить, что наблюдаемые изменения в окраске растворов типичны для полимальмидов полустничного строения независимо от метода иницирования (ДАК,  $\gamma$ -излучение) и способа проведения полимеризации (в массе, растворе, твердой фазе на любых участках кинетической кривой).

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
2 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Н. Н. Куприянова, Г. В. Тарасова, П. Н. Лавренко, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., A12, 1974, 1970.
2. В. Н. Цветков, Г. В. Тарасова, Е. Л. Виноградова, Н. Н. Куприянова, В. М. Ямщикова, В. С. Сказка, В. С. Иванов, В. К. Смирнова, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., A13, 620, 1971.
3. P. O. Tawney, R. H. Snyder, R. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. M. Stiteler, A. R. Williams, J. Organ. Chem., 26, 15, 1961.
4. H. C. Haas, R. L. Macdonald, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 327, 1973.

5. C. H. Bamford, J. W. Burley, Polymer, 14, 394, 1973.
6. В. С. Иванов, М. Мамуцак, Ю. В. Медведев, Л. К. Левандо, Высокомолек. соед., 7, 193, 1965.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64:536.495

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ АРИЛАТИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Меткин И. А., Никифорова Г. Н., Долгоплоск С. Б.,  
Милешкевич В. П.*

Термическая стойкость полиарилатполисилоксанового блок-сополимера

струкутуры  $(O-Ar-O-C-Ar-C-O)_{n}Ar(OSiR_2)_v$  в инертной атмосфере изучена в работе [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования термоокислительной стойкости блок-сополимеров на основе терефталата фенол-фталеина и полидиметилсилоксана. Кривые изменения тепловыделения (ДТА) на воздухе для полиарилатсилоксанов различного состава и соответствующих гомополимеров — полиарилатного (ПА) и полисилоксанового (ПДМС) — представлены на рис. 1, а, из которого следует, что для всех полиарилатсилоксанов пик окисления наблюдается в одной температурной области ( $\sim 400^\circ$ ). Из сравнения с тепловыделением ПДМС и ПА, у которых максимум пиков располагается при  $370-460$  и при  $590^\circ$  соответственно, следует, что окисление сополимера протекает при тех же температурах, что и окисление ПДМС. На этом основании тепловыделение при нагревании полиарилатсилоксанов следует отнести за счет окисления силоксанового блока, т. е. метильных обрамляющих групп ПДМС. Косвенным доказательством отнесения наблюдаемого тепловыделения к окислению ПДМС могут служить данные по ДТА для блок-сополимера, содержащего 33 мол. % метилфенилсилоксановых звеньев в силоксановом блоке (рис. 1, б). Для него начало окисления и положение максимума на кривой окисления располагаются при температуре на  $\sim 20^\circ$  выше по сравнению с аналогичным по составу блок-сополимером, не содержащим фенильных групп в силоксановом блоке. Подобное смещение температуры начала окисления в более высокотемпературную область наблюдается для полисилоксана при замещении метильных обрамляющих групп на фенильные. Кроме того, из рис. 1 следует, что для всех исследованных блок-сополимеров наблюдается более низкое тепловыделение по сравнению с тепловыделением ПДМС. Это может быть объяснено, с одной стороны, более низкой концентрацией метильных групп в единице объема в случае блок-сополимеров, с другой — присутствием сопряженных бензольных ядер в арилатном блоке, которые могут выступать как антиоксиданты [2].

На рис. 2 приведены кривые потери веса для четырех полиарилатсилоксанов (пунктиром для сравнения приведены кривые ТГА для ПДМС и ПА). Как следует из рис. 1 и 2, начало тепловыделения и потеря в весе для блок-сополимеров лежит в температурном интервале  $320-340^\circ$ . Для полиарилата начало потерь в весе также совпадает с началом тепловыделения, но отмеченные переходы располагаются при более высокой температуре ( $440^\circ$ ). Таким образом, потери в весе полиарилатсилоксанов, так же как и их окисление, обусловлены на первом этапе превращениями в силоксановом блоке. Кроме того, на кривых ТГА для всех изученных со-