3. *Воищев В. С., Колнинов О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 295.
4. *Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колнинов О. В., Праведников А. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
5. *Beens H., Knibbe H., Weller A.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 3. P. 1183.
6. *Mataga N., Ottolenghi M.* // Molecular Association/Ed. by Foster R. V. 2. New York; San Francisco, 1979. P. 2.
7. *Биксон Б. Р., Фрейманис Я. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 69.
8. *Каган Г. И., Кособуцкий В. А., Беляков В. К., Тараканов О. Г.* // Химия гетероцикл. соед. 1972. № 8. С. 1048.
9. *Тилика В. Ж., Нейланд О. Я.* А. с. 1011638 СССР // Б. И. 1983. № 14.
10. *Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирина Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 506.
11. *Балтроп Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978. С. 132.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.XI.1987

Рижский политехнический институт
им. А. Я. Пельше

УДК 541.64:532.77

ВЗАИМОСВЯЗЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОЛИГО- И ПОЛИКАРБОНАТОВ В СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Богородская М. А., Ким В., Фролов Ю. Г., Матюхина О. С., Голланд А. Э.

При рассмотрении механизма процесса межфазной поликонденсации бисфенола А с фосгеном обычно принимается, что растущий олигомерный ион локализован на границе раздела водная щелочь — органический растворитель [1], причем его поверхностная активность g определяется составом водной фазы и природой растворителя [2—4]. Однако данные об адсорбции ПК и олигомеров на жидких границах раздела фаз практически отсутствуют.

В настоящей работе излагаются результаты исследования гидродинамических и адсорбционных свойств ПК и олигомеров в зависимости от состава органической фазы и температуры.

Таблица 1

Характеристики ПК

Образец	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_z \cdot 10^{-3}$
ПК-1	11,9	33,1	61,9
ПК-2	12,0	40,4	76,0
ПК-3	30,7	146,0	247,0

Использовали промышленные образцы ПК, ММР которых, определенные методом ГПХ [5], приведены в табл. 1. Олигомеры со средней $M=2\cdot10^3$ различались по составу функциональных групп: А — гидроксилсодержащий олигомер, В — олигомер со смешанными функциональными группами, С — хлорсодержащий олигомер. Органические растворители — метиленхлорид (МХ) и хлорбензол (ХБ) — перегнанные.

Межфазное натяжение определяли методом взвешивания капли [6]. Величину избыточной адсорбции Г рассчитывали по уравнению Гиббса. Вязкость растворов ПК измеряли на вискозиметре Хепплера.

Рис. 1. Зависимость поверхностной активности ПК-3 от состава смешанного растворителя, 293 К. Концентрация NaOH в водной фазе 0 (*1*); 0,06 (*2*); 0,12 (*3*); 0,25 (*4*), 0,50 (*5*) и 1 вес.% (*6*)

Рис. 2. Зависимость поверхностной активности олигомеров от концентрации NaOH в водной фазе, 293 К. Растворители: *1–3* – МХ, *4–6* – ХБ. Олигомеры: *1*, *4* – А, *2*, *5* – В, *3*, *6* – С

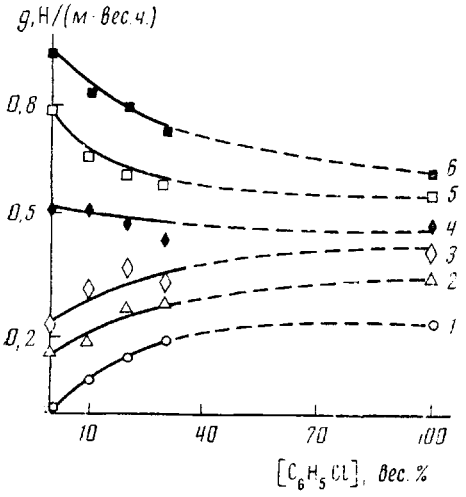

Рис. 1

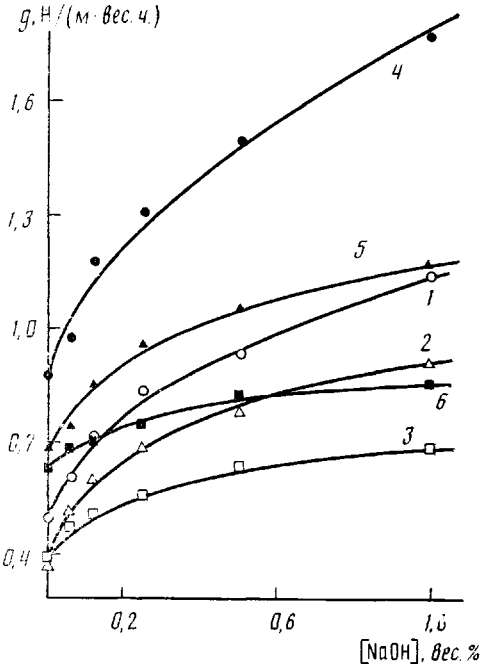

Рис. 2

Учитывая, что ХБ является термодинамически плохим растворителем для ПК [7], можно было ожидать монотонного убывания характеристической вязкости [η] с увеличением концентрации ХБ в растворителе. Однако реологические исследования позволили установить, что зависимость [η] от состава смешанного растворителя имеет минимум (табл. 2), что, возможно, связано с селективной адсорбцией одного из компонентов растворителя на поверхности полимерных сегментов.

Таблица 2

Характеристическая вязкость ПК в смешанных растворителях

Т, К	Образец	[η] (дл/г) при концентрации ХБ (вес.%) в растворителе					
		0	10	20	30	40	100
293	ПК-1	0,48	0,45	0,42	0,40	0,38	0,45
	ПК-2	0,65	0,59	0,57	0,53	0,47	0,51
	ПК-3	1,70	1,40	1,20	1,10	1,00	1,10
303	ПК-1	0,37	0,37	0,36	0,34	0,31	0,35
	ПК-2	0,48	0,44	0,43	0,40	0,41	0,45
	ПК-3	1,30	1,10	1,00	0,90	0,80	1,00

При увеличении температуры от 293 до 303 К [η] растворов ПК уменьшается. По-видимому, это обусловлено ослаблением межмолекулярных взаимодействий и десольватацией молекул ПК, вследствие чего гибкие полимерные цепи сворачиваются в клубок.

Зависимость g ПК от составов органической и водной фаз представлена на рис. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что адсорбция на границе вода — МХ незначительна. С увеличением доли ХБ в растворителе g ПК увеличивается, причем симбатно увеличивается $\Gamma_{макс}$.

Интересно отметить явление «обращения» зависимости адсорбционной способности ПК от состава органической фазы при увеличении основности водной фазы: в отсутствие NaOH увеличение содержания ХБ в растворителе ведет к росту g ПК, тогда как при концентрации NaOH>0,2 вес.% имеет место обратное явление. Возможно, свертывание макромолекул в компактные клубки при ухудшении качества растворителя затрудняет ионизацию карбонатных групп и, следовательно, не благоприятствует переходу молекул ПК на границу раздела фаз. С увеличением концентрации NaOH в водной фазе от 0 до 1 вес.% значение $\Gamma_{макс}$ ПК увеличивается от 0 до $7 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м^2 из растворов в МХ и от $3 \cdot 10^{-10}$ до $9 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м^2 из растворов, содержащих 30 вес.% ХБ. Увеличение температуры от 293 до 303 К существенно не влияет на $\Gamma_{макс}$, тогда как константа адсорбции уменьшается в 1,4—1,7 раза.

В отличие от высокомолекулярных ПК олигомеры поверхностно-активны и в отсутствие щелочи на границе вода — МХ (рис. 2), что можно объяснить высокой полярностью функциональных групп. Введение NaOH в двухфазную систему позволяет повысить g всех трех олигомеров, а замена МХ на ХБ приводит к увеличению g в 1,5—2,0 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнова О. В., Ерофеева С. В.* Поликарбонаты. М., 1975. С. 286.
2. *Смирнова О. В., Коровина Е. В., Фортунатов О. Г.* // Пласт. массы. 1970. № 12. С. 9.
3. *Фролов Ю. Г., Богородская М. А., Ким В., Матюхина О. С., Голланд А. Э.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 4. С. 723.
4. *Фортунатов О. Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. 207 с.
5. *Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Ершов О. В., Прудскова Г. П., Павлова А. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 276.
6. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М., 1979. С. 568.
7. *Heiss H. L.* // Polymer Eng. and Sci. 1979. V. 19. № 9. P. 625.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 3.XII.1987

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИ(ДИФЕНИЛЕНФТАЛИДОВ) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{13}C

Султанова В. С., Халилов Л. М., Шитиков А. В., Золотухин М. Г., Панасенко А. А., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C — эффективный метод для установления строения ВМС [1—3]. Недавно этот метод был успешно применен при исследовании новых ароматических полимеров — полиариленфталидов, синтезированных реакцией электрофильного замещения [3]. Цель настоящей работы — исследование строения нитрозамещенных поли(дифениленфталидов), полученных нитрованием полимера различными нитрующими агентами.

Поли(нитродифениленфталиды) (**ПНДФ**) синтезированы нитрованием поли(дифениленфталида) (**ПДФ**) по методике, описанной в работе [4]. Нитрование было осуществлено добавлением нитрующего агента (KNO_3, 54–99,6%-ной HNO_3) к раствору ПДФ в серной кислоте, либо смешением полимера с 54–99,6%-ной HNO_3. Степень нитрования $P_н$ строго регулировалась типом и количеством нитрующего агента, температурой и продолжительностью проведения реакции и составляет величину от 0,2 до 3,0 нитрогрупп на 1 моль звена полимера [4].