

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 6

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

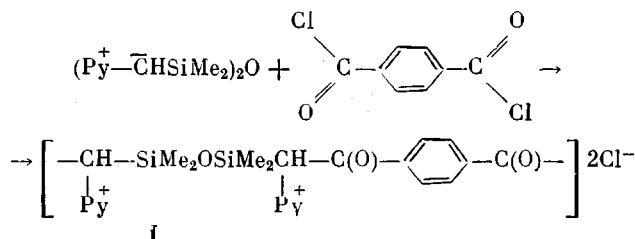
УДК 541.64:542.954

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ К *бис*-МЕТИЛИДАМ ПИРИДИНИЯ *бис*-ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ

Колесник Ю. Р., Светкин Ю. В., Греков А. П.

Метилиды пиридиния достаточно широко изучены [1], однако использование их в качестве мономеров сдерживалось ограниченной устойчивостью и малодоступностью. Ранее осуществлен простой синтез устойчивости кремнийорганических метилидов пиридиния [2].

Нами впервые показана возможность вовлечения метилидов пиридиния в поликонденсацию с *бис*-хлорангидридами кислот.



Аналогично реагируют хлорангидриды адипиновой и изофтальевой кислот. Однако в отличие от терефталевого хлорангидрида получить высокомолекулярные продукты в изученных условиях не удается. Реакция с хлорангидридом терефталевой кислоты удовлетворительно протекает в среде ДМСО с образованием водорастворимого кремнийорганического полипиридината ($\eta_{\text{пп}}=0,1-0,13$ дL/g (0,1%-ный раствор в H_2O); выход 64–71%). Полимеры с большей вязкостью ($\eta_{\text{пп}}=0,2-0,35$; выход 86–95%) удается получить межфазно в системе H_2O – толуол. На повышение ММ благоприятно оказывается введение неионогенного ПАВ, оптimum концентрации которого лежит в области $(6-8) \cdot 10^{-3}$ г/мл. С ростом температуры (в интервале $-5-+50^\circ$) выход полимера возрастает, при снижении $\eta_{\text{пп}}$, что, очевидно, обусловлено гидролизом хлорангидридных групп. Увеличение доли толуола в смеси (25–35%) приводит к снижению $\eta_{\text{пп}}$, что сопряжено с ухудшением растворимости полимера и метилида в смеси.

ИК-спектр соединения I характеризуется наличием полос поглощения 1080 ($\text{Si}-\text{O}$); 1260, 805 ($\text{Si}-\text{CH}_3$); 1610, 1500 ($\text{HC}=\text{CH}$ – ароматической системы), 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс}}=225$ нм, $\lg \epsilon=3,67$, плечо 303–325. Дериватографический анализ показал, что соединение I без плавления претерпевает разложение при $T_{\text{макс}}=259^\circ$, эндотермическое дегидрохлорирование проявляется при $T>70^\circ$.

Синтез осуществляли в цилиндрическом стеклянном реакторе с пропеллерной мешалкой (700 об/мин); растворяли по 5 ммолей мономеров соответственно в 30–35 мл H_2O и 10 мл толуола, вносили ПАВ (Синтанол DC-10) и перемешивали 0,1–0,25 ч; высаждали в ацетон, осадок сушили в вакууме.

Найдено. %: C 55,62; H 5,30; N 5,33; Si 10,76. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$. Вычислено, %: C 55,47; H 5,43; N 5,39; Si 10,81.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morris David G. // Surv. Progr. Chem. V. 10, N. Y., 1983. P. 189.
2. Светкин Ю. В., Колесник Ю. Р. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 4. С. 907.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступило в редакцию
28.XII.1988

Днепропетровский химико-технологический институт

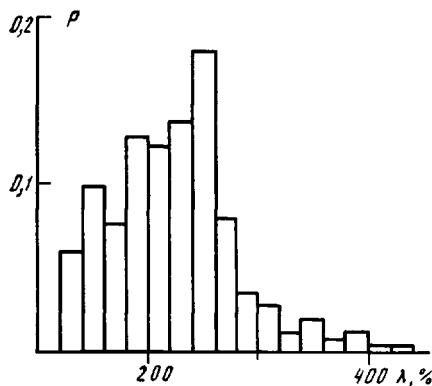
УДК 541.64:539.3

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПО СТЕПЕНИЯМ ВЫТЯЖКИ ПОЛИМЕРА В КРЕЙЗАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ХОЛОДНОМ ВЫТЯГИВАНИИ ПОЛИМЕРА В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Чернов И. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М.,
Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.

Мы исследовали особенности холодной вытяжки стеклообразного ПЭТФ в жидкой адсорбционно-активной среде. Принципиальной особенностью этого процесса является развитие неупругой деформации во множестве микроскопических зон-крайзов [1] в отличие от процесса, протекающего на воздухе с образованием шейки.

С этой целью в настоящей работе была сделана попытка оценки степени вытяжки полимера в отдельных индивидуальных крейзах, обра-



Гистограмма распределения по степеням вытяжки полимера в крейзах, образующихся при деформировании ПЭТФ в этиловом спирте при напряжении 16,4 МПа

зовавшихся в условиях действия постоянной нагрузки. Необходимо отметить, что геометрические особенности исследуемых образцов из изотропного ПЭТФ (толщина — 100 мкм) с размерами рабочей части 6×22 мм исключали возможность создания макроскопических концентраторов напряжения. Предварительно на поверхность образца наносили систему прямых базовых линий, составляющих с направлением деформирования угол 45–60°. Затем образец деформировали в этаноле при постоянном напряжении 16,4 МПа в специальном устройстве для вытяжки в жидкой среде [2]. Крейзы достаточно равномерно возникают на случайных дефектах материала и не локализованы на каких-либо участках образца. По мере того как растущие крейзы

пересекают базовые линии, происходит смещение линий, величина которого однозначно связана с шириной крейза и степенью вытяжки полимера в нем. По достижении фиксированного значения макроскопической деформации получали микрофотографии отдельных крейзов в местах их пересечения с системой базовых линий и определяли величину степени вытяжки полимера в индивидуальных крейзах. Измерение степени вытяжки проводили на некотором множестве крейзов, расположенных в центральной области деформируемого образца без какого-либо их подбора.