

ных групп, затем реакция завершается в твердой фазе за счет взаимодействия концевых групп. Образование пенной структуры облегчает отвод выделяющейся воды, что приводит к получению высокомолекулярного полимера.

Проведение твердофазной поликонденсации позволило получить ПИ-порошки с высокой термостойкостью. Температуры деструкции на воздухе составляют 420–450 (начальные потери) и 510–550° (5%-ные потери веса). Порошки могут быть использованы для получения композиционных материалов. Преимущества твердофазной поликонденсации амино-арилфталевых кислот перед известными способами получения ПИ-порошков [1, 5] заключаются в отсутствие необходимости получать полиамида-кислоты и ПИ в растворе с последующим их выделением. Благодаря цвиттер-ионной структуре аминофталевых кислот исследуемая твердофазная поликонденсация лишена основных недостатков, связанных с получением ПИ в расплаве мономеров. В последнем способе трудно контролировать стехиометрическое соотношение реагентов, необходим вакуум для удаления имидизационной воды из вязкой массы, реакция протекает при высоких температурах, что приводит к окислению диамина [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
2. Степанова Т. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Носова Г. И., Котон М. М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 11.
3. Носова Г. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Любимова Г. В., Денисов В. М. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1987. № 8. 1810.
4. Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1254.
5. Чернихов А. Я., Соловьев Д. А., Яковлев М. Н., Исаева В. А., Леонтьева Н. В., Маркина Р. В., Попова В. П. // Пласт. массы. 1977. № 7. С. 40.
6. Schmidt L. R., Lovgren B. M., Meissner P. Pat. 444592 USA // РЖХим. 1985. № 3. C556II.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.06.89

УДК 541.64:539.199:547.458.82

© 1990 г. С. Ш. Раширова, Ю. В. Бресткин, С. А. Агранова,
А. А. Холмуминов, И. Н. Рубан, Н. Е. Дьяконова,
Н. Л. Воропаева, С. Я. Френкель

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПРИ ПРОДОЛЬНОМ ТЕЧЕНИИ РАСТВОРОВ

В работе изучено ориентационно-деформационное поведение макромолекул метилцеллюлозы в разбавленном водном растворе и в смеси с поливинилпирролидоном в сильном продольном поле. Эффекты деформации макромолекул оценивали методом двулучепреломления. Обсуждается вопрос о совместности исследованных полимеров.

В отличие от полимер-полимерных смесей нерастворимых в воде полимеров, которые достаточно хорошо изучены и широко используются в народном хозяйстве, водорастворимые полимер-полимерные системы мало исследованы [1–3]. Однако вполне очевидно, что такого рода смеси могут представлять интерес не только с целью установления механизмов межмолекулярных взаимодействий, но и с целью создания технологий получе-

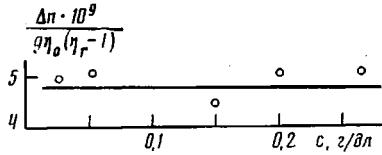


Рис. 1

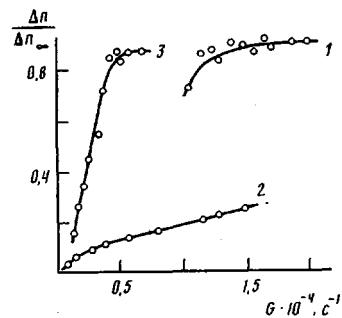


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0(\eta_r - 1)}$ от концентрации для водного раствора МЦ

Рис. 2. Зависимость $\Delta n / \Delta n_\infty$ от G для водных растворов МЦ (1, 2) и смеси МЦ и ПВП (3): 1, 2 — $c_{\text{МЦ}} = 0,1$ и 1 г/дл соответственно; 3 — $c_{\text{МЦ}} = 0,14$ г/дл; $c_{\text{ПВП}} = 20$ г/дл

ния принципиально новых материалов для легкой, пищевой, медицинской промышленности и сельскохозяйственного производства. Совмещение водорастворимых полимеров друг с другом может привести к получению высокопрочных высокомодульных волокон и пленок.

В связи с изложенным выше представляет интерес изучение ориентационно-деформационного поведения макромолекул метилцеллюлозы (МЦ) в водном растворе и в смеси с поливинилпирролидоном (ПВП) при продольном течении растворов, поскольку на основе водорастворимых смесей этих полимеров нам удалось получить достаточно прочные и целостные покрытия, используемые в растениеводстве [4].

Исследование продольного течения растворов полимеров проводили на установке типа Франка — Келлера [5, 6]. Степень разворачивания макромолекул оценивали по величине отношения измеренного двулучепреломления Δn к предельно возможному для данной концентрации Δn_∞ .

Величину Δn определяли как

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta \phi}{360d}, \quad (1)$$

где $\Delta \phi$ — разность фаз обыкновенного и необыкновенного лучей, прошедших через анизотропную область раствора полимера; λ — длина волны монохроматического луча, равная $0,56 \cdot 10^{-4}$ см; d — толщина анизотропной области.

Величину Δn_∞ рассчитывали по формуле [6]

$$\Delta n_\infty = \frac{2\pi (n^2 + 2)^2}{9n} (\alpha_1 - \alpha_2) N' \quad (2)$$

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — анизотропия сегмента макромолекулы; N' — число сегментов в 1 см^3 раствора; n — показатель преломления раствора.

Значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для макромолекул МЦ неизвестно. Для его определения использовали метод динамического двойного лучепреломления в куэттовском поле, описанный в работе [7]. Использовали оптическую установку с полутеневым компенсатором [8] и динамооптиметр с внутренним ротором длиной 3,15 см, зазором между ротором и статором $\Delta r = -0,0337$ см и радиусом ротора $r = 1,775$ см. Разность хода слюдяной пластиинки, служившей компенсатором, составила $0,0324 \text{ \AA}$. Вязкости растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде. Все измерения вели при 25° .

Во всех исследованных растворах величина двойного лучепреломления возрастает пропорционально градиенту скорости потока. Известно, что измеряемая оптическая анизотропия молекулы помимо собственной может включать в себя анизотропию макро- и микроформы [7]. В случае исследованных растворов МЦ в воде разность показателей преломления полимера и растворителя весьма значительна, однако сравнительно небольшая ММ исследованного образца позволяет предположить, что эффект макроформы не имеет существенного значения при определении величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Справедливость такого предположения подтверждается отсутствием зависимости величины $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)}$ от концентрации c (рис. 1).

По измеренным значениям Δn и η_r с использованием соотношения [9]

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)} \frac{45n_s k T}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \quad (3)$$

была рассчитана разность $(\alpha_1 - \alpha_2)$, являющаяся суммарной величиной собственной анизотропии сегмента и анизотропии микроформы. Здесь Δn — величина двойного лучепреломления, измеренная при градиенте скорости квэттовского потока g и концентрации раствора c ; η_0 — вязкость растворителя; n_s — показатель преломления растворителя; T — абсолютная температура. Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ оказалась равной $655 \cdot 10^{-25}$ см.

Результаты проведенных исследований воздействия продольного гидродинамического поля на водные растворы МЦ разных концентраций, а также исследование водного раствора смеси МЦ и ПВП приведены на рис. 2. Были исследованы образцы МЦ с $M_w = 1,1 \cdot 10^5$, $[\eta] = 4,25$ дл/г и ПВП с $M_w = 12,5 \cdot 10^3$.

Из рис. 2, кривая 1, видно, что для разбавленного раствора МЦ в воде ($[\eta] c \approx 0,5$) достигается практически полное разворачивание макромолекул МЦ в гидродинамическом поле.

Значительно меньший эффект разворачивания макромолекул МЦ наблюдается при сравнительно высоких концентрациях раствора ($[\eta] c \approx 5$) (рис. 2, кривая 2). В соответствии с данными работы [10] этот эффект может быть объяснен влиянием макромолекул на структуру гидродинамического поля.

Исследования водного раствора смеси МЦ в ПВП в продольном гидродинамическом поле показали возможность практически полного разворачивания макромолекул МЦ и в этом случае. (Действительно, контрольными экспериментами было показано, что растворы низкомолекулярного ПВП не дают заметного вклада в двойное лучепреломление).

Сравнение кривых 1 и 3 на рис. 2 показывает, что добавление в водный раствор МЦ низкомолекулярного ПВП способствует переходу макромолекул МЦ в развернутое состояние при значительно более низких градиентах скорости. Этот результат свидетельствует также о совместности исследованных полимеров, так как в противном случае не наблюдалось бы эффективного разворачивания макромолекул МЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси. Т. 1, 2./Под ред. Пол Д., Ньюмена С. М. М., 1981. С. 552, 456.
2. Hefford P. J. // Polymer. 1984. V. 25. № 7. P. 979.
3. Edsman K., Sundelöf L.-O. // Polymer. 1988. V. 29. № 3. P. 535.
4. Рашидова С. Ш., Воропаева Н. Л., Рубан И. Н., Петров А. И. А. с. 1496664 СССР // Б. И. 1989. № 28. С. 7.
5. Frank F. C., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
6. Brestkin Yu. V., Saddikov I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. // Polymer Bull. 1986. V. 15. P. 147.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
8. Фришман Э. В., Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1952. Т. 23. С. 690.
9. Peterlin A. P. // J. Polymer Sci. 1954. V. 12. P. 45.

10. Бресткин Ю. В., Амрибахшов Д. Х., Агранова С. А., Холмуминов А. А., Баранов В. Г., Френкель С. Я. // Изв. АН УзССР. 1988. № 4. С. 98.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Институт химии и физики
полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию
30.06.89

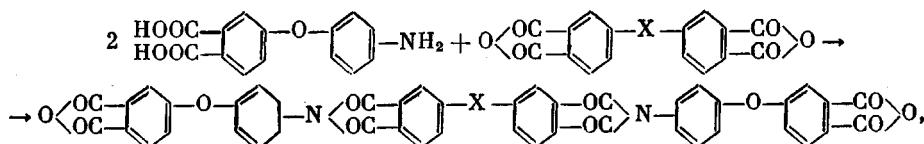
УДК 541.64:542.954

© 1990 г. Г. И. Носова, М. М. Котов, Л. А. Лайус,
Л. С. Болотникова, Г. Н. Федорова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДОВ ЗАДАННОГО СТРОЕНИЯ

На основе аминофталевых кислот и диангидридов синтезированы имидоангидриды, поликонденсацией которых с диаминами в амидных растворителях получены сополиимииды, содержащие в элементарном звене симметрично и несимметрично расположенные имидные звенья. Изучена стабильность полиамидокислот при хранении. Найдено, что сополиимииды имеют высокую термостабильность и хорошие деформационно-прочностные свойства. Введение в имидоангидрид *мета*-фениленовых звеньев и использование мостиковых диаминов приводят к образованию термопластичных сополиимиидов. Определены временные зависимости вязкости расплавов термопластичных ПИ.

Синтез сополиимиидов — один из путей модификации ПИ. Сополиимииды широко применяют для получения композиционных материалов. Нарушение регулярности строения полимерной цепи и понижение кристаллизуемости позволяет улучшить параметры переработки полимеров. Свойства сополиимиидов можно широко варьировать в зависимости от их состава, который контролируют стехиометрическим соотношением исходных соединений с учетом реакционной способности мономеров [1, 2]. Недостатком сополиимиидов является их композиционная неоднородность, возникающая как при поликонденсации, так и при имидизации в результате реакций распада *o*-карбоксиамидных звеньев и рекомбинации. С одной стороны, это улучшает условия перерабатываемости, а с другой — может приводить к невоспроизводимым результатам. С этой точки зрения интересны сополиимииды заданной структуры, при синтезе которых предварительно получают имидоангидриды. Имидоангидриды на основе 4-аминофталевой кислоты образуют с диаминами плохо растворимые, непрозрачные растворы полиамидокислот [3]. Использование в таком способе синтеза сополиимиидов двухядерных аминокислот, содержащих мостиковые группы, позволило улучшить растворимость образующихся полимеров и сохранить преимущества данного способа. На основе диангидридов и аминофталевых кислот, содержащих реакционные аминогруппы и нереакционноспособные к реакции конденсации карбоксильные группы, одностадийным способом были получены имидоангидриды



где $\text{X} = -\text{O}-, -\text{CO}-$.

Реакцию вели в ДМАА в течение 1 ч, после чего добавляли дегидратирующий агент (уксусный ангидрид) и медленно нагревали до 90–100°. Перемешивание