

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

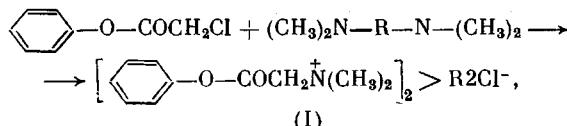
© 1991 г. В. В. Рябенко, Д. О. Тимошенко, А. Н. Дудка

СИНТЕЗ ПОЛИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Предложен новый метод синтеза полиэлектролитов с использованием фениловых эфиров галогенкарбоновых кислот.

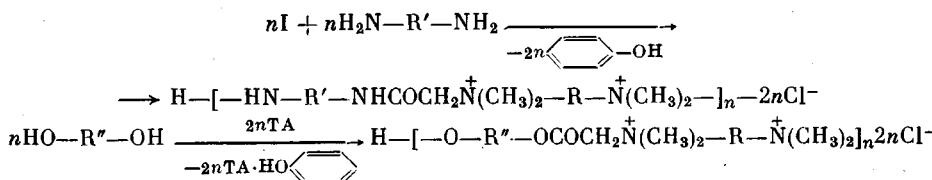
Полиаммониевые соли (ПЭЛ), как правило, получают методами ониевой или радикальной полимеризации [1].

Предлагается нетрадиционный метод синтеза ПЭЛ на основе аммониевых эфиров галогенуксусной кислоты, получаемых по схеме



где $\text{R} = (-\text{CH}_2-)_n -$, $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4-$, $n = 2-6$.

Синтезированные таким образом мономеры представляют собой активированные аммониевой группой фениловые эфиры, которые согласно данным работы [2] можно использовать для получения ПЭЛ на основе первичных, вторичных диаминов и диолов по схеме



Характеристика ПЭЛ, полученных методом активированной поликонденсации

R	R'	R''	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}^*$, дL/g
(-CH ₂ -) ₆	(-CH ₂ -) ₆		40	3	89	0,8
(-CH ₂ -) ₂	(-CH ₂ -) ₂		40	4	83	0,6
	(-CH ₂ -) ₆		40	4	85	1,5
(-CH ₂ -) ₄	(-CH ₂ -) ₂		50	5	79	0,5
(-CH ₂ -) ₆	(-CH ₂ -) ₂	-(-CH ₂ -) ₂ -O-(-CH ₂ -) ₂ -	50	5	83	0,8
	(-CH ₂ -) ₂		50	4	81	1,1

* Приведенная вязкость 0,1%-ного раствора ПЭЛ в воде.

Взаимодействие соединения I с диаминами легко протекает в среде аprotонных растворителей (ДМАА, гексаметилентриамидфосфорная кислота) при 40–50°, в то время как для диолов обязательным условием протекания реакции является присутствие эквивалентного количества третичного амина. Как видно из таблицы, применение активированных эфиров на основе N,N'-бис-диметил-*n*-ксилилендиамина приводит к более высоким значениям ММ (η_{sp}) ПЭЛ, что связано с усилением активации сложноэфирной группы соединения I за счет бензильного фрагмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекетуров Е. Д., Бикашова З. Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата, 1981. 246 с.
2. Рябенко В. В., Дудка А. Н., Тимошенко Д. О., Светкин Ю. В. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 7. С. 1562.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило в редакцию
25.01.90

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. А. И. Долинный

ИЗМЕНЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ ДВУХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ОБЪЕМНОЙ СИСТЕМЫ К СЛОЮ

Исследованы критические условия смешения двух гибкоцепных полимеров в щелевидных порах при близких энергиях адсорбции компонентов смеси на стенах поры. Показано, что критическая температура смешения сдвигается относительно критической температуры объемной системы на величину, пропорциональную $(a/L)^{1/v}(N_A N_B)^{(1-v)/2v}$, где a – размер сегмента цепи, L – ширина поры, N_A , N_B – степени полимеризации компонентов, v – критический показатель, характеризующий температурную зависимость радиуса корреляции. С уменьшением толщины слоя смеси при $L \sim a(N_A N_B)^{1/2}$ возникает смена неклассического поведения (которому отвечает $v=0,63$) среднеполевым ($v=0,5$). Для растворов полимеров соотношение, описывающее сдвиг критической температуры при переходе от объемной системы к слою, имеет вид $\Delta T \sim (a/L)^{1.6} N^{0.3}$.

Исследование критических условий смешения полимера и растворителя внутри щелевидной поры показало [1], что по мере уменьшения ширины поры L критическая температура раствора сдвигается относительно критической температуры объемного раствора на величину ΔT , которая для широких пор изменяется пропорционально L^{-2} , а для узких – L^{-1} . Результаты расчетов, проведенных для полимерных цепей различной длины, свидетельствуют о том, что в широких порах ΔT является линейной функцией параметра $N^4 L^{-2} a^2$ (где N – число сегментов в полимерной цепи). На основании этого сделан вывод о том, что в режиме $\Delta T \sim L^{-2}$ при фиксированной толщине слоя раствора сдвиг критической температуры пропорционален корню квадратному из числа сегментов в цепи.

Цель данной работы состоит, во-первых, в получении аналитического выражения для сдвига критической температуры смешения полимера и растворителя в зависимости от толщины слоя и длины полимерной цепи; во-вторых, в рассмотрении аналогичной зависимости для смеси двух гибкоцепных полимеров и, в-третьих, в проверке корректности соотношений, полученных при помощи теории Кана – де Женна (теории среднеполевого типа). В работе анализируется режим широких пор, в котором сдвиг