

термической обработки идет при плавлении кислоты на воздухе ( $\sim 270^\circ$ ) или же в вакууме  $\sim 1 \text{ мм}$  при  $225-240^\circ$ .

То, что при прогреве полииамида при  $300^\circ$  имеет место дальнейшая реакция полициклизации, указывает увеличение вязкости полипирамеллитимида анилинфталеина в процессе нагревания (с  $0,31 \text{ дL/g}$  после прогрева при  $300^\circ$  в течение 1 часа до  $0,44 \text{ дL/g}$  после прогрева полимера при этой температуре в течение 6 час.) Аналогичное увеличение логарифмической вязкости наблюдалось и при нагревании при  $300^\circ$  поли( $4',4''$ -дифенилфталимидин)пирамеллитимида. Логарифмическая вязкость полииамида почти не зависит от молекулярного веса полииамидокислоты: циклизация полииамидокислоты с  $\eta_{lh} = 1,5-2,3 \text{ дL/g}$  приводит к полииамидам, имеющим одинаковую логарифмическую вязкость  $0,44-0,50 \text{ дL/g}$ . Дальнейшее увеличение вязкости ПДФПИ наблюдается и при прогреве в нитробензоле при  $200^\circ$  предварительно выдержанного при  $300^\circ$  полииамида. После такого прогрева полииамида в нитробензоле его  $\eta_{lh}$  возросла с  $0,44$  до  $0,58 \text{ дL/g}$ . К увеличению вязкости полииамида приводит и прогрев в нитробензоле при  $200^\circ$  полииамида, который не был подвергнут предварительной термообработке при  $300^\circ$ .

### Выводы

1. В результате нагревания при  $300^\circ$  и последующего нагревания при  $200^\circ$  в среде нитробензола происходит увеличение молекулярного веса ( $\eta_{lh}$ ) полииамидов.

2. Улучшение свойств полииамидов в результате термообработки при  $300^\circ$  обусловлено дальнейшей реакцией твердофазной поликонденсации, приводящей к увеличению молекулярного веса полимера.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VI 1966 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 181, 1964.
2. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
3. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137, 1147, 1964.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Докл. АН СССР, 171, 1329, 1966.
5. W. M. Edwards, Англ. пат. 903271, 1962; Chem. Abstrs, 58, 3520, 1963.
6. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
7. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
8. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., А9, 1091, 1967.
9. W. M. Edwards, I. M. Robinson, Пат. США 2710853, 1955; Chem. Abstrs, 49, 5753, 1955.
10. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.

УДК 541.64:678.01:53

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ СТРУКТУРУ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСТВОРЕ

**В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов,  
Л. Б. Соколов**

В последнее время задача создания необходимой структуры полимера непосредственно в процессе его синтеза становится актуальной. Этот путь в какой-то мере используется при получении полимеров методом полимеризации. Примеров же регулирования структуры полимеров в процессе поликонденсации известно мало. Описано лишь влияние природы растворителя на структуру образующихся при поликонденсации полиарилатов [1].

Мы изучали влияние условий выделения полимеров при поликонденсации в растворе на их структуру на примере ароматических полиамидов различного строения.

### Экспериментальная часть

Были получены и исследованы кристаллизующиеся полиамиды, представленные в таблице. Все полимеры синтезировали в растворе в диметилакетамиде по методике, описанной ранее [2]. Использование для синтеза различных полимеров одного и того же растворителя позволяло варьировать условия в отношении растворяющей способности или сродства растворителя к полимеру. С этой же целью изменяли концентрацию мономеров при синтезе некоторых полимеров. Исследование структуры проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

### Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы, в соответствии с растворимостью в диметилакетамиде некоторые полимеры при синтезе выпадают из раствора, другие образуют гомогенные растворы. Все самопроизвольные выпадающие

**Характеристики исследованных полимеров и их структура в случае самопроизвольного выпадения при синтезе\***

Полимер. №	Формула элементарного звена полимера	$\eta_{sp}$ 0,5%-ный раствор в $\text{H}_2\text{SO}_4$	Выпадение ** полимера в процессе синтеза	Структура *** полимера
1		0,19	+	к
2		1,20	-	а
3		1,02	+	к
		1,95	-	а
5		0,19	+	к
6		0,39	+	к
7		0,87	-	а
8		1,08	-	а
9		0,82	-	а
10		0,39	+	к

\* Синтез всех полимеров проводили при одной и той же концентрации раствора (1 моль мономера на 1 л растворителя).

\*\* + — выпадает, — не выпадает

\*\*\* а — Аморфная структура; к — кристаллическая структура.

в процессе синтеза полимеры независимо от характера осадка оказываются закристаллизованными. Окончательное выделение полимера путем добавления осадителя, фильтрации, промывки и сушки не оказывало влияния на наличие кристалличности: сырой осадок уже обладал кристаллической структурой (рис. 1).

Структура полимеров, которые не выпадали в процессе синтеза, в основном определялась условиями их выделения, что, например, видно из результатов, представленных на рис. 2 для случая выделения поли-*m*-фениленизофталамида (полимер 2, таблица) различными осадителями. Для других полимеров, образующих в процессе синтеза растворы, также были

найдены условия выделения, при которых возникали как аморфная, так и кристаллическая структуры.

Некоторые полимеры, выпадавшие в процессе синтеза, были получены при меньших концентра-

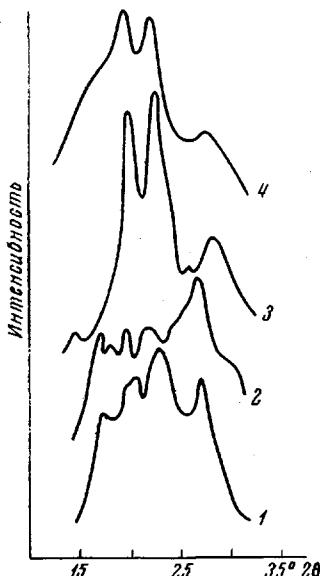


Рис. 1

Рис. 1. Рентгенограммы полимеров, самопроизвольно выпавших при синтезе:

1 — высушенный поли-*m*-фенилентерефталамид (полимер 3, таблица);  
2 — то же в виде сырого осадка; 3 — высушенный поли-*n*-фенилентерефталамид (полимер 5, таблица); 4 — то же в виде сырого осадка

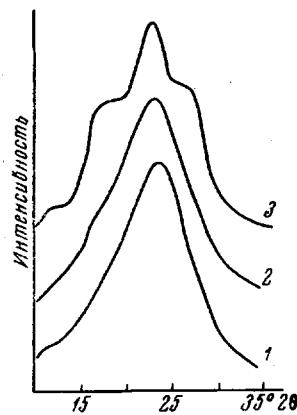


Рис. 2

Рис. 2. Рентгенограммы поли-*m*-фениленизофталамида, полученного осаждением из 2%-ного раствора в диметилацетамиде различными осадителями:

1 — водой; 2 — смесью 1 части воды и 1,5 частей диметилформамида; 3 — смесью 1 части воды и 2 частей диметилформамида

циях раствора. Путем снижения исходной концентрации мономеров удалось увеличить время между началом синтеза и началом выпадения полимера из раствора. Однако и в этом случае самопроизвольное выпадение полимера приводило к возникновению кристаллической структуры. Если же выделение полимера провести до начала самопроизвольного выпадения, то в зависимости от осадителя полимер может быть получен как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. На рис. 3 приведены рентгенограммы двух полимеров, полученных при разных концентрациях раствора. Полимеры выделяли через час после начала синтеза добавлением воды. Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации раствора упорядоченность структуры возрастает. Это объясняется тем, в какой степени к моменту принудительного осаждения прошло самопроизвольное выпадение полимера из растворов данных концентраций.

Таким образом, структура полученных полимеров в основном зависит от растворяющей способности используемого для синтеза растворителя

и от способа выделения полимера из раствора после синтеза. По-видимому, возможность получения полимеров определенной структуры определяется соотношением скоростей структурообразования и выпадения полимера.

При добавлении осадителя к раствору полимера или в процессе синтеза (при самопроизвольном выпадении полимера) начинается агрегирование макромолекул и выделение полимера из жидкой фазы. Одновременно в образовавшихся агрегатах идет процесс упорядочения, который прекращается, если полимер полностью отделяется от жидкости. Поскольку про-

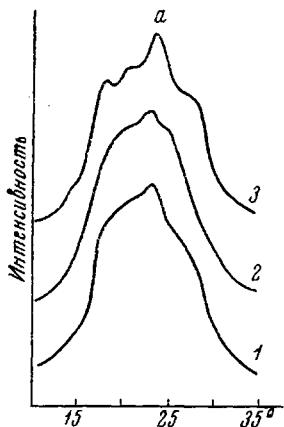


Рис. 3

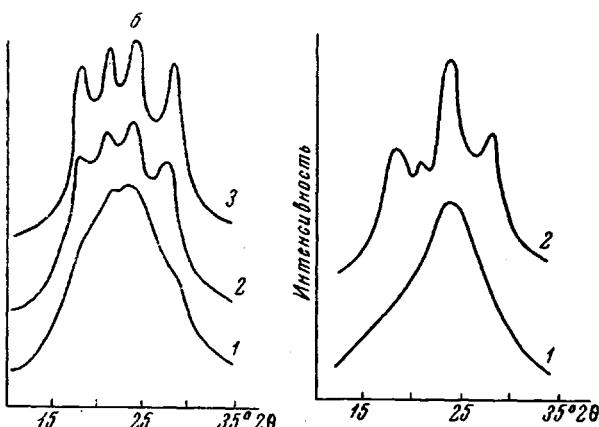


Рис. 4

Рис. 3. Рентгенограммы: а — поли-n-фениленизофталамида (полимер 4, таблица), б — поли-m-фенилентерефталамида (полимер 3, таблица), полученных в 100 мл диметилакетамида при различных концентрациях раствора. Концентрация полимера (2):

1 — ~ 8; 2 — ~ 24; 3 — ~ 48

Рис. 4. Рентгенограммы поли-m-фениленизофталамида, высаженного из раствора в воду быстро (1) и медленно (2)

цесс структурообразования идет с определенной скоростью, то очевидно, что степень упорядоченности зависит от того, как быстро заканчивается процесс выделения новой фазы. При добавлении к раствору значительных количеств достаточно «жесткого» осадителя этот процесс проходит быстро и полимер выпадает с неупорядоченной структурой. В случае выделения более «мягким» осадителем высаживание проходит медленнее и получается закристаллизованный полимер. Аналогичные явления происходят и при самопроизвольном выпадении полимеров в процессе синтеза. Диметилацетамид имеет значительное средство к исследованным полимерам, что и определяет кристалличность осадков таких полимеров после синтеза.

Для выяснения влияния скорости выпадения полимеров на их структуру нами были проведены опыты по высаживанию полимера одним и тем же осадителем, но с различными скоростями. На примере поли-m-фениленизофталамида показано (рис. 4), что при быстром осаждении (добавлением 2—5 %-ного раствора полимера в диметилацетамиде в воду) получается аморфный полимер, а при медленном (постепенной добавкой воды в тот же раствор полимера) — кристаллический.

Следовательно, изменяя соотношение между скоростями структурообразования и выпадения полимера, можно достаточно легко регулировать его структуру. Очевидно, что указанное явление представляет частный случай общего принципа об увеличении или уменьшении совершенства структуры при уменьшении или увеличении скорости структурообразования.

В случае жесткоцепных полимеров очень часто практически важно получение аморфной структуры, поскольку аморфные полимеры легче растворяются и размягчаются. Использование полимеров в аморфном состоянии в ряде случаев может оказаться единственным путем переработки жесткоцепных термостойких полимеров.

В нашем случае медленное самопроизвольное выпадение полимеров в процессе синтеза ведет к их кристаллизации, что с практической точки зрения нежелательно. В какой-то степени это можно предотвратить, увеличивая растворимость полимера путем снижения концентрации или подбором соответствующего растворителя. При этом полимер может оставаться в растворе или, по крайней мере, его выделение может сильно замедлиться, что дает возможность сразу после завершения процесса образования полимера выделить его в аморфном состоянии добавкой «жесткого» осадителя. Можно получить аморфный полимер, понизив растворяющую способность растворителя, используемого в качестве реакционной среды. В этом случае самопроизвольное осаждение полимера должно идти с большой скоростью и приводить к его аморфизации. Но такой путь таит в себе опасность получения полимера с низким молекулярным весом, поскольку рост цепей при этом будет ограничиваться выпадением полимера. Разрешение этого противоречия может быть достигнуто при увеличении скорости реакции образования полимера. Подобный случай реализован на практике при синтезе полиамидов методом эмульсионной поликонденсации: большая скорость реакции и быстрое выпадение полимера приводят к получению высокомолекулярного продукта аморфной структуры [3, 4].

### Выводы

1. Рентгенографически изучена структура ряда ароматических полиамидов, полученных поликонденсацией в растворе.
2. Показано, что структура полученных полимеров определяется растворимостью полимера в процессе синтеза или способом его выделения из раствора.
3. Дано объяснение процессов, приводящих к получению той или иной структуры; указаны и проверены на опыте при получении полимеров в аморфном состоянии.

Научно-исследовательский  
институт синтетических смол  
г. Владимир

Поступила в редакцию  
29 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; 165, 1323, 1965.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим. Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
4. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1592, 1965.