

ствующего амина. Температуру реакции повышали до 225—240°, после чего вводили 0,006 моля поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола и продолжали реакцию в токе N₂ до полного растворения полиоксадиазола (см. табл. 1). Реакционную массу выливали в воду, осадок отфильтровывали и тщательно отмывали от амина экстракцией водой и этанолом.

Выводы

Получены поли-(4-*N*-замещенные)-1,2,4-триазолы из соответствующих поли-1,3,4-оксадиазолов при действии различных аминов в полифосфорной кислоте.

Состав и структура полученных политриазолов подтверждены данными элементарного анализа и соответствием ИК-спектров политриазолов спектром модельного соединения.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Grünwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Chem. Phys., 27, 630, 1957.
2. M. Busch, J. prakt. chem., [2], 70, 552, 1914.
3. J. Iwakura, K. Uno, S. Haga, J. Polymer Sci., A3, 48, 1965.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ЖЕСТКОЦЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД — ХЛОРИСТЫЙ ЛИТИЙ

B. M. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров

Жесткоценные полимеры, в том числе полностью ароматические полiamиды, в случае получения их с достаточно высоким молекулярным весом могут представить несомненный практический интерес благодаря их высокой термостойкости и ряду других ценных свойств. Однако получение подобных полимеров с высокими молекулярными весами затруднительно [1—3]. При получении таких полимеров в растворе, например, в диметил-ацетамиде (ДМАА), наблюдается выпадение их из раствора вследствие плохой растворимости, обусловленной жесткостью макромолекул. При этом процесс поликонденсации, как правило, замедляется или практически полностью останавливается. Эту трудность можно преодолеть, изменяя среду синтеза.

Известно, что добавление солей металлов способствует увеличению растворимости ряда полимеров в некоторых растворителях. Такие водонерас-творимые полимеры, как целлюлоза, белки, полиакрилнитрил растворяются в водных растворах некоторых солей металлов [4, 5]. Введением солей ме-таллов в органический растворитель также можно повысить растворимость полимеров. Так, растворимость полiamидов в метиловом спирте [6], диме-тилформамиде [7] повышается за счет добавления солей.

Проводя синтез полимеров в растворителях с добавками солей, можно было надеяться на повышение их растворимости в такой системе, на уве-личение времени пребывания полимеров в растворе и, как следствие,— на получение высокомолекулярных продуктов.

Нами изучался синтез одного из наиболее жесткоценных полимеров [8] поли-*n*-фенилентерефталамида (поли-*n*-ФТА) в системе ДМАА — хло-ристый литий.

Методика синтеза подобна описанной ранее [9]. Хлорангидрид терефталевой кис-лоты (ХАТК) очищали перекристаллизацией из петролейного эфира и перегонкой под вакуумом; т. пл. очищенного ХАТК 84°.

n-Фенилендиамин (ч.д.а.) использовали без предварительной очистки. Хлористый литий (х.ч.) обезвоживали прокаливанием при 550°, после чего готовили насыщенный раствор его в свежеперегнанном ДМАА. Для полного удаления влаги от насыщенного раствора отгоняли часть растворителя. Количество хлористого лития в синтезах изменяли смешением различных количеств насыщенного раствора хлористого лития с чистым ДМАА. Влажность полученного таким путем растворителя не превышала 0,05% (по Фишеру).

Удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в 96%-ной серной кислоте определяли при 25° (средние значения минимум для трех синтезов).

Результаты опытов по изучению зависимости молекулярного веса (удельной вязкости) поли-*n*-ФТА от содержания хлористого лития в системе представлены на рис. 1.

При увеличении содержания хлористого лития в системе (рис. 1, а) вязкость получающегося полимера резко возрастает, достигает максимума и при дальнейшем повышении концентрации соли уменьшается.

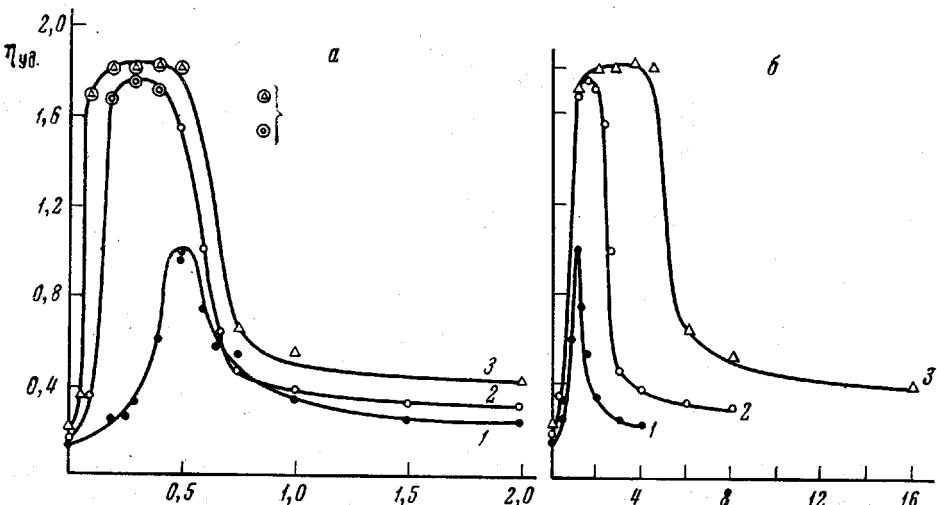


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости поли-*n*-ФТА (η_{sp}) от содержания хлористого лития в ДМАА (c_{LiCl} , ось абсцисс) при концентрациях мономеров (моль/л): 1 — 0,5; 2 — 0,25; 3 — 0,125 (1 — полимеры из раствора в осадок к концу синтеза не выпадали)

Резкое повышение вязкости полимера при добавлении к ДМАА небольших количеств хлористого лития обусловливается возрастанием растворяющей способности растворителя. Это подтверждается визуальными наблюдениями за процессом синтеза полимеров. Так, при концентрации мономеров 0,5 моль/л наблюдается выпадение полимера к концу синтеза (общая продолжительность синтеза 60 мин.) при всех исследуемых концентрациях хлористого лития, причем время до начала выпадения полимера в осадок изменяется в зависимости от добавленного количества хлористого лития; при меньших концентрациях мономеров полимеры с максимальными значениями вязкостей из раствора к концу синтеза не выпадают (на рис. 1, а соответствующие точки на кривых 2 и 3 обведены кружками). Полученные результаты, свидетельствующие о повышении растворяющей способности растворителя, были подтверждены вискозиметрическими измерениями, проведеными на аналогичном полимере — поли-*m*-фенилензофталамиде (поли-*m*-ФИА), так как выделенный после синтеза поли-*n*-ФТА не растворяется в ДМАА с добавками хлористого лития (рис. 2). С увеличением содержания хлористого лития в растворе ДМАА наблюдается увеличение характеристической вязкости поли-*m*-ФИА (рис. 2, кривая 1), причем максимальное значение характеристической вязкости приходится на ту же область концентраций хлористого лития, что и в случае синтеза

поли-*n*-ФТА. На повышение растворяющей способности растворителя при добавлении к ДМАА определенного количества хлористого лития указывает также изменение констант Хаггинса (рис. 2, кривая 2).

При сопоставлении результатов, приведенных на рис. 1, а, видно, что снижение концентрации мономеров (т. е. понижение концентрации образующегося полимера) ведет к смещению максимумов вязкости на кривых в сторону меньших концентраций хлористого лития. Так как при этом снижается общее содержание амидных групп полимера, то можно сделать предположение, что положение максимума на кривых определяется соотношением количеств амидных групп полимера и хлористого лития в растворе. Действительно, расчеты показали, что положение максимумов на кривых соответствует содержанию одной молекулы хлористого лития на одно звено полимера. Из рисунка 1, б видно, что максимальные значения вязкости полимера достигаются для различных концентраций мономеров при одном и том же соотношении концентраций хлористого лития и мономеров. Снижение вязкостей полимеров, полученных при разных концентрациях мономеров, приблизительно при одном и том же содержании хлористого лития в ДМАА, т. е. при одном и том же соотношении количеств амидных групп растворителя и молекул хлористого лития, можно объяснить «высаливанием» полимера из раствора, аналогично описанным в литературе случаям по «высаливанию» белков [4, 5].

Использование растворов хлористого лития в ДММА позволило также получить и некоторые другие жесткоцепные полиамиды — высокомолекулярные политетрафталамиды на основе *пара*-замещенных ароматических диаминов.

Так, удельная вязкость 0,5 %-ных растворов полиамидов на основе *o*-толидина равна 1,66 (без хлористого лития — 0,56), на основе 4,4'-диаминоdifенилсульфона — 1,46 (без хлористого лития — 0,8). Повышение молекулярного веса (вязкости) наблюдается также при использовании растворов хлористого лития в ДМАА в синтезе политетрафталамида на основе бензидина.

Таким образом, применение системы ДМАА — хлористый литий позволило синтезировать ряд высокомолекулярных полностью ароматических полиамидов за счет повышения растворяющей способности растворителя.

Очевидно, что система ДМАА — хлористый литий не является единственной в описанном отношении. Вероятно, что в ряде случаев механизм влияния солей при поликонденсации в растворителях амидного типа может быть более сложным, чем влияние лишь на растворимость полимера.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации хлористого лития и концентрации мономеров на молекулярный вес поли-*n*-фенилентерфталамида, синтезируемого в системе диметилацетамид — хлористый литий.

2. Показано, что резкое возрастание вязкости полимера в области определенных концентраций хлористого лития обусловлено повышением растворяющей способности растворителя.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 III 1967

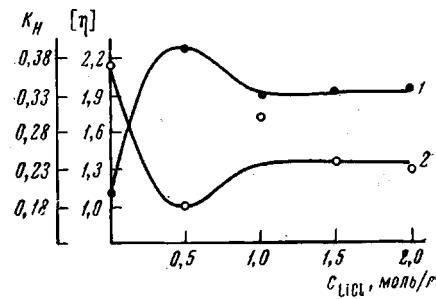


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ поли-*n*-ФИА (1) и константы Хаггинса, K_H (2) от содержания хлористого лития в ДМАА

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Л. В. Турецкий, Высокомолек. соед., 2, 710, 1960.
2. М. Л. Кербер, Диссертация, 1962.
3. О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, И. П. Лосев. Высокомолек. соед., 3, 1528, 1961.
4. Н. Могаветц, Macromolecules in solution, N. Y., 1965, p. 81.
5. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965, стр. 281.
6. Г. А. Гаврилов, А. А. Темкина, В. Л. Смирская. Хим. волокна, 1966, № 5, 19.
7. Англ. пат. 871580, 1961; Chem. Abstrs, 56, 6168, 1962.
8. В. Э. Никонов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1966.
9. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов. Хим. волокна, 1965, № 4, 22.

УДК 66.095.26:678.(675+745):678-13

В ВОПРОСЕ О КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ И МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА НА КАПРОНОВОМ ВОЛОКНЕ

A. И. Куриленко

В статьях [1, 2] предложен «ударный» механизм процессов привитой полимеризации (ПП), отличающийся от общепринятого механизма гетерогенных процессов полимеризации [3, 4] отрицанием необходимости основной, сорбционной стадии. Следует рассмотреть экспериментальное обоснование этой точки зрения [1].

Опытные данные заключаются в следующем [1, 5—7]. Капроновые волокна, по объему которых равномерно распределены свободные радикалы (концентрация $[R_0]$), помещают в пары акрилонитрила (АН). Радикалы инициируют ПП, скорость которой v пропорциональна упругости паров АН, С и концентрации свободных радикалов $[R]$. Через промежуток времени Δt_n ПП прекращается. Предельное количество полиакрилонитрила (ПАН) ΔP_p и равновесная концентрация АН $[M]$ сорбированного волокном тем выше, чем ниже температура и больше С.

Эти результаты формально подчиняются обычным закономерностям гомополимеризации [5, 6]:

$$v = \frac{dt}{d(\Delta P)} = k[R][M], \quad (1)$$

$$\Delta P = k'[M] \ln ([R_0]k_t t + 1), \quad (2)$$

где

$$[M] = ACe^{\Delta H/RT} \quad (3)$$

в предположении, что сорбированный АН диффундирует к макрорадикалам в волокне, и обрыв растущих цепей ПАН происходит по квадратичному закону. Возникнув в поверхностном слое волокна, фронт растущих цепей ПАН распространяется вглубь со скоростью, определяемой соотношением величин коэффициента диффузии D и $[R]$, $[M]$ и др.

С точки зрения Качана [1], ПП происходит при ударе молекулы АН из газа о макрорадикал, расположенный на поверхности волокна, минуя стадию адсорбции. Доказательства: 1) скорость сорбции всегда больше v ; кроме того, без деталей эксперимента сообщается: 2) ΔP не зависит от радиуса волокна (r), а определяется поверхностью волокна, т. е. $v \approx 1/r$; 3) на срезах волокна виден слой ПАН на поверхности волокна; 4) кратковременный контакт с воздухом прекращает ПП, хотя спектр ЭПР сохраняется.

Рассмотрим эти доводы. Процесс сорбции состоит из двух стадий адсорбции АН на поверхности волокна и последующей диффузии его вглубь.