

занных в комплекс с полимерной матрицей может быть иной чем связанных в комплекс с низкомолекулярным аналогом матрицы: как недавно показал Кнозель [9], образование последовательностей донорноакцепторных комплексов на макромолекулах сопровождается существенным изменением спектров поглощения в УФ-области по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

Выводы

1. Исследована полимеризация малеинового ангидрида в растворах в хлороформе и нитрометане в присутствии поли-4-винилпиридина (ПВП). Показано, что в отличие от низкомолекулярных аналогов ПВП и сopolимера 4-винилпиридина со стиролом реакция смешена полностью в сторону образования полималеинового ангидрида.
2. Проведено сравнение свойств полученного продукта с модельными смесями ПВП и полималеинового ангидрида полученных различными методами. Показано совпадение ИК-спектров и свойств этого продукта и модельных смесей.
3. Проведено отделение продукта полимеризации малеинового ангидрида от полимерной «матрицы». Показано, что ИК-спектр отделенного продукта совпадает с ИК-спектром полималеиновой кислоты, образующейся при гидролизе полималеинового ангидрида.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
2. О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
3. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 925, 1968.
4. Пат. США, 3186972, 1965; РЖХим, С2448П, 1966.
5. K. Kochler, R. Skora, E. H. Cordes, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 3577, 1966.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., стр. 250.
7. Там же, стр. 398.
8. Франц. пат., 1400556, 1965; РХЖим, С278П, 1966.
9. R. Knösel, Bull. Soc. Chim. de France, **11**, 4299, 1967.

УДК 678.01:54:678.675

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3-ФЕНИЛПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр

Как известно, полиимида на основе ароматических диаминов обычно получают в две стадии: на первой стадии при взаимодействии диамина с диангидридом в среде нуклеофильного растворителя образуются полииамидокислоты, которые на второй стадии после или в процессе удаления растворителя подвергают полициклизации, в результате чего образуются полиимиды.

Ранее нами показано [1], что полициклизация полииамидокислот на основе диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксифенилового эфира и диами-

нов — бензидина, 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДДО) — при 200—280° протекает как реакция первого порядка, давая полиимиды линейного строения. Выяснено также [1], что перед проведением изучения кинетики полициклизации полиамидокислоты, образцы последней необходимо прогреть до 120—130° в вакууме,

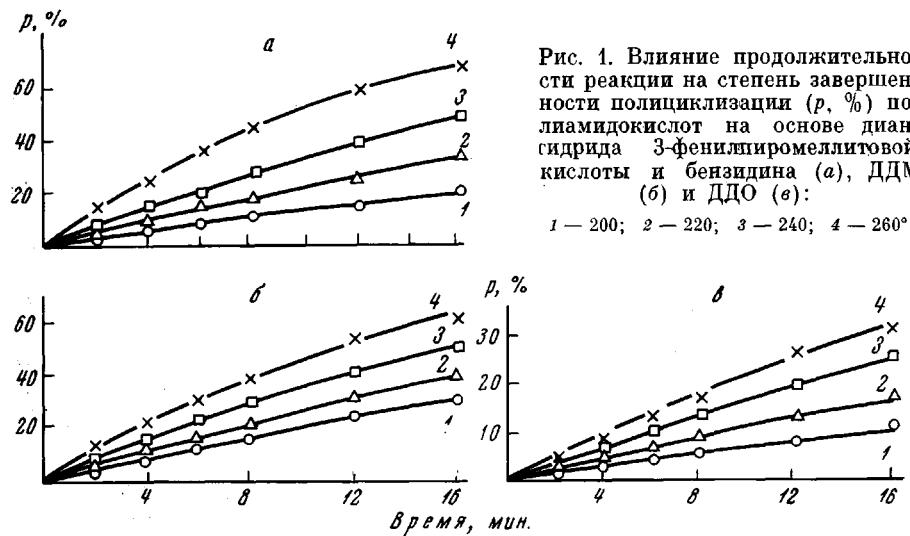


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на степень завершенности полициклизации (p , %) полиамидокислот на основе диангидрида 3-фенилпиромеллитовой кислоты и бензидина (а), ДДМ (б) и ДДО (в):

1 — 200; 2 — 220; 3 — 240; 4 — 260°

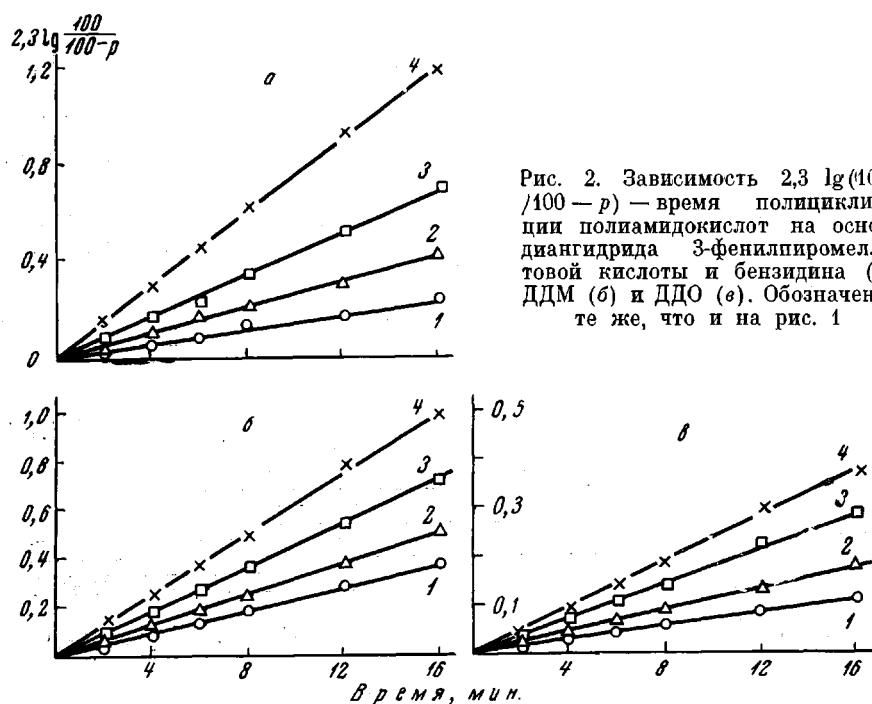


Рис. 2. Зависимость $2,3 \lg(100/100-p)$ — время полициклизации полиамидокислот на основе диангидрида 3-фенилпиромеллитовой кислоты и бензидина (а), ДДМ (б) и ДДО (в). Обозначения те же, что и на рис. 1

чтобы удалить связанный в комплексе с концевыми ангидридными группами полимера нуклеофильный растворитель [2]. Полициклизации при этих температурах не происходит или она идет очень медленно.

В настоящей работе мы изучили, влияют ли на порядок полициклизации стерические затруднения, создаваемые боковыми фенильными группами. В связи с этим, в качестве объектов исследования были выбраны полиамидокислоты, полученные миграционной сополимеризацией диан-

гидрида 3-фенилпиромеллитовой кислоты и ароматических диаминов — бензидина, ДДМ и ДДО. В качестве растворителя на этой стадии использовали диметилсульфоксид. Осаждение полимера производили смесью сухого ацетона и бензола (1 : 1 по объему).

Экспериментальная часть

Кинетику полициклизации изучали на приборе типа весов Макбена [1] по изменению веса полiamидокислоты в результате выделения воды при постоянной температуре в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ мм). Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Изменения длины спирали, соответствующие изменению веса, регистрировали микрокатетометром КМ-6, позволяющим производить замеры длины спирали с точностью, отвечающей $\pm 0,02$ мг.

Описание опыта. Точную навеску (0,05 г) высушеннной и термообработанной при 120 — 130° до постоянного веса полiamидокислоты помещали в кварцевую чашечку. Последнюю подвешивали при помощи кварцевого крючка на конецвольфрамовой спирали и в приборе создавали вакуум ($2 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ мм). Температуру навески быстро доводили до требуемой. Кинетику полициклизации изучали по потере веса во времени.

Обсуждение результатов

Была поставлена серия опытов полициклизации при температурах от 200 до 260° (рис. 1—3). Значения констант скорости полициклизации полiamидокислот, а также энергий активации реакции приведены в таблице.

На основании полученных результатов показано, что в данном интервале температур, так же как и для случая полiamидокислот на основе диангидрида $3,4,3',4'$ -тетракарбоксицифенилового эфира, полициклизация проходит по первому порядку. Влияния стерических затруднений на порядок реакции не обнаружено; отмечено лишь некоторое уменьшение энергий активации процесса по сравнению с полiamидокислотами, изученными ранее [1].

Константы скорости (k) и энергии активации ($E_{акт}$) полициклизации полiamидокислот *

Температура, $^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5$, сек^{-1}	$E_{акт}$, ккал/моль	Температура, $^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5$, сек^{-1}	$E_{акт}$, ккал/моль
ПАКБ					
200	22,4		200	11,9	
220	43,4		220	18,6	
240	71,3		240	29,7	
260	125,3		260	39,4	
ПАКМ					
200	39,1	8,7	ПАКО		
220	53,8		200		10,3
240	76,0		220		
260	104,5		240		
			260		

* ПАКБ — полiamидокислота на основе бензидина; ПАКМ — полiamидокислота на основе ДДМ; ПАКО — полiamидокислота на основе ДДО.

Изучаемый процесс удовлетворительно описывается уравнением $\tau_1 = (1/k_1) \ln [a/(a-x)]$ или, если выражать степень превращения в процентах, уравнением $\tau_1 = (1/k_1) 2,3 \lg (100/100-p)$, где p — степень превращения (%).

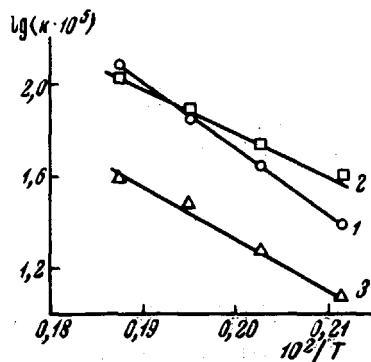


Рис. 3. Зависимость $\lg k — (1/T)$ поликлизации полiamидокислот на основе диангидрида 3-фенилпиромеллитовой кислоты и бензидина (1), ДДМ (2), ДДО (3)

Выводы

1. Показано, что полициклизация полиамидокислот происходит как реакция первого порядка. Стерические затруднения на порядок реакции не влияют.

2. Определены константы скорости и энергии активации полициклизации полиамидокислот на основе диангидрида 3-фенилпиромеллитовой кислоты и ароматических диаминов — бензидина, 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диаминодифенилового эфира.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
12 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., Б9, 201, 1967.
- Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, Высокомолек. соед., А10, 1511, 1968.

УДК 541.64:661.728.892.1-13

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

Т. Ш. Мигранян, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин

Одним из широко используемых в промышленности простых эфиров целлюлозы является метилцеллюзоза (МЦ). МЦ применяется для интенсификации процессов бурения [1], для изготовления эмульсионных красок, кремов, мазей, клеев [2], в качестве диспергатора [3] и защитного коллоида [4] для сuspензионной полимеризации винилхлорида и в других областях [5].

Недостатком МЦ, в значительной степени затрудняющим ее применение в качестве эмульгатора, является нестабильность ее водных растворов, особенно при повышенных температурах (при нагревании выше 38—40° растворы МЦ расслаиваются на две фазы) [6].

Для повышения стабильности растворов МЦ получают смешанные метилоксиэтил- или метилоксипропиловые эфиры целлюлозы. Растворы указанных смешанных эфиров обладают значительно большей стабильностью при повышенных температурах [7].

Другая возможность повышения стабильности водных растворов МЦ заключается в синтезе привитых сополимеров с полимерами, водные растворы которых стабильны при повышенных температурах и, в частности, с поливиниловым спиртом (ПВС).

Целью настоящей работы был синтез, характеристика и исследование эмульгирующей способности привитых сополимеров МЦ — ПВС.

Синтез привитых сополимеров МЦ — ПВС осуществляли путем омыления привитых сополимеров МЦ и поливинилацетата (ПВА).

Прививку винилацетата (ВА) к МЦ осуществляли методом переноса цепи от радикалов, образующихся при термическом разложении инициатора — персульфата аммония [8]. 10 г МЦ (содержание метоксильных групп 32% γ = 200) тщательно перемешивали с 20 мл 1%-ного водного раствора персульфата аммония до получения гомогенной тестообразной массы. В некоторых опытах затем воду вытесняли ацетоном, а последний испаряли в вакууме. Содержащую инициатор МЦ заливали хроматографически чистым ВА и выдерживали реакционную смесь при 60° в течение 3 час. Реакцию прекращали добавлением гидрохинона. Продукт привитой сополимеризации отфильтровывали, промывали от непрореагированного ВА ацетоном и сушили. Из фильтрата испарением растворителя выделили гомо-ПВА. Продукт привитой сополимеризации (продукт 1, см. схему) экстрагировали ацетоном до полного удаления остатка ПВА (продукт 3). Продукт 2 для разделения смеси привитого сополимера и не вступившей в реакцию МЦ подвергали набуханию в диметилформамиде (ДМФА) при 100° до получения гелеообразной массы и осаждали водой (растворитель МЦ и осадитель привитого сополимера МЦ — ПВА).