

ципиальная возможность определения величин A для водно-органических смесей, исходя из объемной аддитивности.

В случае полимеризации в системе ДО-ФА зависимость A , в противоположность водным растворам, линейна от мольной доли компонентов и криволинейна от объемной (рисунок, в). Это является свидетельством того, что здесь величины A фактически полностью определяются полярностью среды. Возможно, что это характерно для смесей аprotонных растворителей, различающихся полярностью.

Таким образом, специфические свойства смешанных растворителей в радикальной полимеризации ХГ могут быть определены из величин A чистых растворителей, исходя из объемнодольной или мольнодольной аддитивности. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении, по-видимому, сделает возможным предсказание кинетического поведения ионогенного мономера при полимеризации в различных средах.

Выходы

1. Исследована кинетика радикальной полимеризации хлоргидрата N,N-диэтиламиноэтиленметакрилата в водных растворах этанола, диметилформамида, диоксана, а также в смесях диоксана и формамида (ДО и ФА) при различных концентрациях компонентов.

2. Установлено, что величины $k_p / k_o^{0.5}$ в водно-органических средах возрастают с увеличением содержания воды, причем их зависимости от мольной и объемной долей воды криволинейны. В случае системы ДО-ФА эта зависимость имеет максимум при ~ 50 мол. %.

3. Показано, что величины A в уравнении Борна, характеризующие специфические свойства среды, возрастают с увеличением содержания более полярного компонента. В водно-органических средах величины A находятся в линейной зависимости от объемной доли компонентов, а в системе диоксан — формамид — от мольной.

Институт химии
Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Сущенко, Э. И. Аблякиров, А. Л. Маркман, Труды Калининского политехнич. ин-та, 1972, вып. 13, стр. 79.
2. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967, стр. 290.
3. Э. И. Аблякиров, Диссертация, 1967.
4. Э. И. Аблякиров, Н. К. Шакалова, Р. К. Гавурина, Сб. Реакционная способность органических соединений, т. IV, 1967, стр. 838.

УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБЕНЗОФЕНОНАМИДОВ

*В. К. Беляков, В. И. Логунова, А. А. Ессобуцкая,
Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов, С. П. Сучилина*

Известно, что введение различных гетерогрупп в цепь макромолекул жесткоцепных полимеров значительно улучшает их перерабатываемость [1]. В работе [2] было показано, что при введении CO-группы между ядрами дифениловых фрагментов в ароматические полиамиды образуются термостойкие полимеры. Однако вопрос о возможности их практического

использования не может быть решен из-за отсутствия детальных данных по закономерностям синтеза [3–5] и основным физико-химическим характеристикам таких полимеров. Для решения этого вопроса нами синтезирован ряд высокомолекулярных полиамидов, содержащих CO-группу как в кислотной, так и в аминной компоненте, найдены оптимальные условия их получения и исследованы их основные физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

Синтез полимеров проводили методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в диметилацетамиде (ДМАА) и N-метил-*α*-пирролидоне (МП). Поли-*m*-фениленбензофенонамида с наибольшим молекулярным весом был получен в эмульсионной системе тетрагидрофуран — вода — сода. Оптимальные условия синтеза для всех полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики полибензофенонамидов

Полимер, №	Строение элементарного звена*	растворитель **	Условия синтеза			T _г , размгч., °C
			концентрация мономеров, моль/л	время синтеза, часы	η _{уд} 0,5%-ного раствора в H ₂ SO ₄ при 20°	
1	—OC—R—CO—R—CONH—R’—NH—	ТГФ — вода	0,10	—	2,4	300
2	—OC—R—CO—R—CONH—R—NH—	ДМАА	0,15	1	1,7	>500
3	—OC—R—CO—R—CONH—R—O— —R—NH—	МП	0,25	1	1,9	260
4	—OC—R—CO—R—CONH—R—SO ₂ — —R—NH—	ДМАА + 0,5 моль/л LiCl	0,50	2	0,9	340
5	—OC—R—CO—R—CONH—R—CO— —R—NH—	ДМАА	0,25	2	0,95	280
6	—OC—R’—CONH—R—CO—R—NH—	»	0,50	2	1,14	282
7	—OC—R—CONH—R—CO—R—NH—	ДМАА + 5% LiCl	0,50	2	2,15	310

* R = *n*-C₆H₅, R' = *m*-C₆H₄. ** ТГФ — тетрагидрофуран.

Дихлорангидрид 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты получен по методу [6], т. пл. 133°; 4,4'-диаминобензофенон — т. пл. 242,5–243°. Температуры размягчения полимеров определяли термомеханическим методом (нагрузка 3,4 кг/см², скорость подъема температуры 2,5 град/мин). Фазовое состояние оценивали рентгеновским методом на дифрактометре УРС-50ИМ.

Исследование кинетики термического разложения полимеров проводили по методике [2].

Физико-механические и электрические свойства полимеров оценивали на пленках, приготовленных следующим образом. Раствор полимера наносили на стекло и сушили 30 мин. при 70°, затем температуру в течение 1,5 часа поднимали до 150° (в случае ДМАА) или до 175° (в случае МП) и выдерживали при этой температуре 2 часа. После этого пленки сушили 8 час. при 210°. Пленки из поли-*m*-фениленбензофенонамида дополнительно выдерживали при 250° в течение 2 час.

Результаты и их обсуждение

Основные закономерности синтеза полибензофенонамидов аналогичны таковым для ароматических полиамидов типа поли-*m*-фениленизофтальамида, описанным в [7–9]. Особенностью их синтеза в растворе является смещение максимума на кривых зависимости молекулярного веса от концентрации мономеров в область меньших концентраций (рис. 1). Вместе с тем, по мере смещения максимума наблюдается сужение кривой $\eta_{ud} = f(c_m)$, т. е. процесс поликонденсации становится все более чувствитель-

ным к концентрации исходных реагентов в растворе. Характерно, что смещение максимума и сужение кривой тем больше, чем меньше растворимость полимера в реакционной среде.

Все полученные полимеры после синтеза аморфны, однако при нагревании большинство из них склонны к кристаллизации. Все они обладают высокой теплостойкостью (табл. 1) в сочетании с хорошей растворимостью в ряде доступных растворителей. Интересно отметить отсутствие корреляции между температурой размягчения T_p и растворимостью полибензофе-

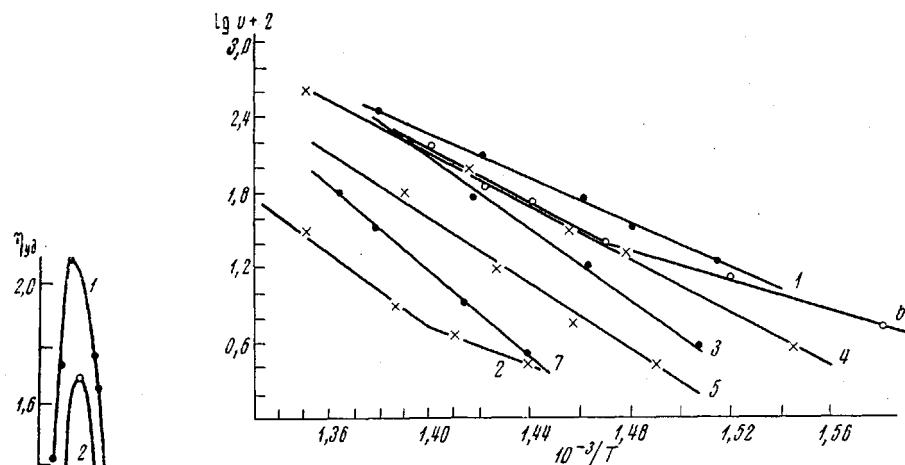


Рис. 2

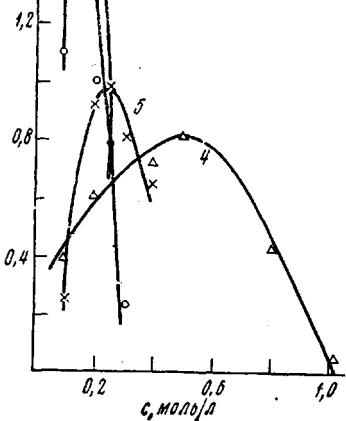


Рис. 1

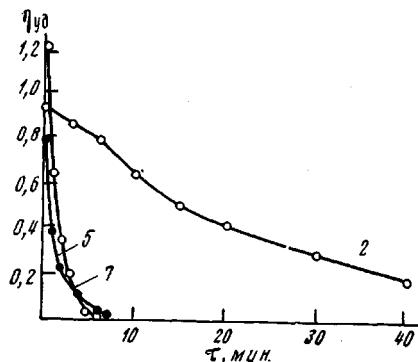


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости полiamидов от концентрации мономеров в растворе ДМАА. Здесь и на рис. 2, 3 номера у кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

Рис. 2. Кинетика термического разложения в вакууме полибензофенонамидов различного строения

Рис. 3. Изменение вязкости полимеров в процессе их гидролиза в 96%-ной серной кислоте при 130°

номидов. Так, из сравнения данных табл. 1 по полимерам 3–5 видно, что гетерогруппы в этих полимерах по способности понижать T_p при введении их в цепь можно расположить в ряд: O > CO > SO₂. В то же время растворимость этих полимеров изменяется в противоположном порядке.

Исследование кинетики термического разложения полибензофенонамидов показало, что характер кинетических кривых аналогичен наблюдаемым в других ароматических полiamидах с гетерогруппой в цепи [2].

В полимерах с SO_2 -группой кинетические кривые имеют S-образный характер. Это, как показано в [10], обусловлено радикально-цепным процессом распада связи C—S.

Рассмотрение кинетических кривых в координатах логарифм скорости — обратная температура (рис. 2) позволяет заключить, что в большинстве полимеров процесс термического разложения идет с энергией активации, постоянной во всем исследованном интервале температур (табл. 2).

Вискозиметрические измерения термолизованных полимеров (табл. 2) свидетельствуют о том, что деструкционные процессы у многих полибензо-

Таблица 2

Деструкция полибензофенонамидов *

Полимер, №	E_1	E_2	v	α_1	α_2	η_0	Вакуум		Кислород	
	ккал/моль						η_1	P_1	η_2	P_2
1	40	2,20	41,7	20,5	1,7	0,66	70	0,39	79,8	
2	36	67	0,24	8,1	4,0	0,8	2,40	0	1,35	45,0
3	65	0,65	39,0	14,0	0,5	--	--	--	--	
4	48	0,95	60,5	22,0	0,8	1,23	0	1,60	39,4	
5	59	0,25	12,0	9,5	0,9	0,27	0	0,21	77,0	
6	26	56	1,43	47,8	17,0	0,9	1,08	0	0,64	50,0
7	78	0,16	8,9	11,5	1,3	2,00	17,4	1,20	24,8	

* E_1 и E_2 — энергия активации термического разложения полимеров по газовыделению в области низких и высоких температур соответственно; v — скорость газовыделения в вакууме при 420° (относительные единицы); α_1 — степень превращения, рассчитанная по выходу газообразных продуктов за 30 мин. прогревания в вакууме при 420° , %; α_2 — потеря в весе в вакууме при 420° , %; η_0 — удельная вязкость 0,5%-ного раствора исходного полимера в конц. H_2SO_4 ; η_1 и η_2 — удельная вязкость полимера после прогревания его при 320° в течение 30 мин. в вакууме и кислороде соответственно; P_1 и P_2 — количество нерастворимого в концентрированной серной кислоте продукта после прогревания полимера при 320° в течение 30 мин. в вакууме и кислороде соответственно, %.

фенонамидов сопровождаются возрастанием молекулярного веса и появлением в некоторых из них гель-фракции. По-видимому, возрастание молекулярного веса обусловлено протеканием в твердой фазе поликонденсационных процессов, которые могут развиваться как за счет взаимодействия концевых групп между собой, так и за счет взаимодействия их с карбонильными группами амидной связи и бензофенонового фрагмента. В кислороде процессы деструкции и структурирования ускоряются, однако последние — в большей степени. Это обусловлено возможностью образования пространственных структур за счет окисления аминогрупп.

Обращает на себя внимание тот факт, что один из наименее термостойких полимеров в вакууме (полимер 4) в атмосфере кислорода оказывается наиболее устойчивым, т. е. как и ранее [2], мы сталкиваемся с обращением рядов по устойчивости полимеров в вакууме и кислороде и, что самое главное, опять это обусловлено наличием SO_2 -мостика в цепи.

Возможность переработки полимеров из расплава во многом определяется соотношением их термо- и теплостойкости. В этом плане небезынтересно рассмотреть влияние химического строения полибензофенонамидов на эти характеристики.

Из сравнения v и T_p (табл. 1 и 2) полимеров 2, 5 и 7 видно, что введение CO-группы в кислотную компоненту макромолекулы приводит к изменению T_p всего на 30° , а введение ее в аминную компоненту — более чем на 220° . В то же время в первом случае скорость термического разложения повышается в 1,6 раза, а во втором — остается неизменной. Аналогичная картина наблюдается при сравнении полибензофенонамидов с ароматическими полиамидами без мостиковых групп [11].

Исследование гидролитической устойчивости полибензофеноамидов показало, что введение СО-группы в макромолекулу несколько понижает гидролитическую устойчивость полимеров, причем особенно легко гидролизуются полимеры с СО-группой в аминной компоненте (рис. 3).

Таким образом, ароматические полиамиды на основе 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты обладают рядом ценных свойств: хорошей растворимостью, высокой тепло-, термо- и гидролитической стойкостью, что в сочетании с простотой получения дихлорангидрида 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты [6] и доступностью сырья для него делает эти полимеры одними из наиболее перспективных термостойких полимеров.

Из них легко могут быть получены пленки, обладающие высокими механическими* и диэлектрическими свойствами **. Все они, за исключением полимера 4, имеют хорошие волокнообразующие свойства. Полимер 4 перерабатывается в пластмассу с высокой прочностью на удар (до 60 кГ/см^2) и высокой теплостойкостью (320° по Вика).

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. К. Мошинской и В. И. Соколенко за предоставление образцов мономеров, В. С. Домкину за исследование электрических свойств полимеров и В. А. Серову за участие в работе.

Выводы

1. Изучены основные закономерности синтеза, а также термическая и термоокислительная деструкция полибензофеноамидов. Показано, что введение SO_2 -группы в цепь повышает устойчивость полимера к термоокислительным воздействиям.

2. Обнаружено, что при наличии СО-группы в кислотной компоненте полимеры обладают большей гидролитической устойчивостью, чем при наличии ее в аминной компоненте.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
1 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
2. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., А12, 610, 1970.
3. Франц. пат. 1402552, 1965.
4. Пат. США 3206438, 1965.
5. Франц. пат. 1487392, 1967.
6. В. Н. Соколенко, Н. К. Мошинская, Авт. свид. 192790; Бюлл. изобретений, 1967, № 6.
7. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
8. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 5, 22.
9. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., Б10, 111, 1968.
10. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерин, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., А12, 2270, 1970.
11. Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. К. Беляков, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А11, 1491, 1969.

* Предел прочности при растяжении $800-900 \text{ кГ/см}^2$, относительное удлинение $7-11\%$.

** $\varepsilon = 5,5-7,6$; $\operatorname{tg} \delta = (1,9-2,5) \cdot 10^{-2}$; $\rho_v = (1,2-2,2) \cdot 10^{15}$; $E_{\text{пр}} = 120-140 \text{ Кв/мм}$.