

температуры. Видно, что температуры, при которых оптическая плотность полосы становится неизменной, в точности отвечают температурам фазового расслоения растворов ПОПД в гексане при концентрациях 10 и 37 %. Следовательно, при уменьшении температуры раствора и приближении к температуре фазового расслоения монотонно возрастает степень ассоциации молекул ПОПД, достигая предельного значения при критической температуре смешения.

Выводы

1. Изучена диаграмма состояния системы полиоксипропилендиол — *n*-гексан и проведены спектроскопические исследования растворов двух концентраций полиоксипропилендиола в *n*-гексане в области температур 25—80°. Показано, что интенсивность полосы поглощения связанных OH-групп возрастает при понижении температуры вплоть до температуры фазового расслоения раствора данной концентрации.

2. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в макромоменном растворе ассоциатов, при определенном числе и размере которых система расслаивается.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
3 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. I. Freedman, I. S. Rowlinson, *Polymer*, 1, 20, 1960.
2. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А9, 1814, 1967.
3. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
4. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964; А. А. Тагер, В. М. Андреева, J. Polymer Sci., C16, 1145, 1967.
5. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968; А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Л. В. Адамова, В. М. Андреева, Т. А. Кузьмина, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., А13, 659, 1971.
6. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 1330, 1969.
7. Практические работы по физической химии, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Госхимиздат, 1961.
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТИЕ ЭФИРНЫЕ СВЯЗИ

*O. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Л. А. Перова,
Г. С. Колесников*

Среди арилалифатических полиамидов особый интерес представляют полиамиды, содержащие простые эфирные связи в макроцепи между ароматической и алифатической частью молекулы, так как наряду с хорошей теплостойкостью и стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, они способны образовывать волокна и пленки, обладающие высокой прочностью [1].

В связи с этим представлял интерес синтез новых полиамидов из хлорангидрида 1,4-ди-(карбоксиметокси)бензола и ряда диаминов (гексаметилендиамина, *n*-фенилендиамина, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и 4,4'-диаминодифенилметана).

Описываемые в работе полиамиды синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации в диметилацетамиде. При проведении процесса в растворителях амидного типа наряду с основной реакцией,

приводящей к образованию полимера, возможно протекание побочных обменных реакций между макромолекулами полимера и молекулами растворителя, которые приводят к деструкции полимера. Отсюда вытекает необходимость проведения реакции при пониженных температурах.

Как видно из рис. 1, зависимость удельной вязкости и выхода полимера от температуры реакции описывается кривой с максимумом. Для поли-

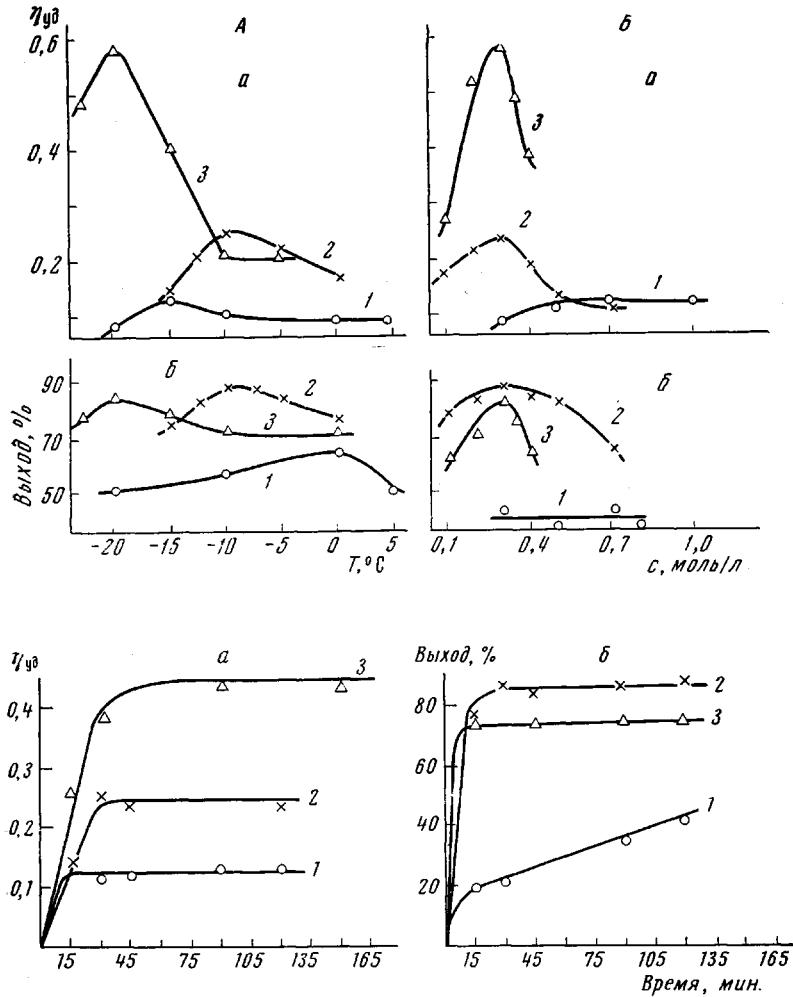


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости (а) и выхода (б) полимеров от температуры (А), концентрации исходных веществ (Б) и продолжительности реакции (В) при поликонденсации хлорангидрида 1,4-ди-(карбоксиметокси)бензола с гексаметилендиамином (1), 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном (2) и 4,4'-диаминодифенилметаном (3).

мера на основе гексаметилендиамина максимум имеет слабо выраженный характер, по сравнению с ароматическими полиамидами. Этот факт связан с природой используемых диаминов. Полимер на основе гексаметилендиамина выпадал в осадок в первые минуты проведения реакции, остальные полимеры находились в растворе. Высокая основность гексаметилендиамина, по-видимому, приводит к тому, что хлористый водород, присутствующий в сфере реакции, образует с ним соль, обрывая растущую цепь полимера. Этим можно объяснить низкую вязкость полимера из гексаметилендиамина. С другой стороны, выпадение полимера в осадок нарушает гомогенность системы. Хотя выпавший в осадок низкомолеку-

лярный полимер еще будет обладать способностью к увеличению молекулярного веса [2], гетерогенность реакционной массы может значительно замедлить этот процесс и, более того, может повести к изменению соотношения между основной и побочными реакциями в сторону увеличения доли последних.

Реакционная способность 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана определяется их основностью. Электронодонорный эффект метильных групп в молекуле 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана повышает его основность и создает возможность образования более прочных солей с хлористым водородом, поэтому здесь вероятность нарушения эквимолекулярного соотношения больше и, следовательно, больше возможность получения полиамида с меньшим молекулярным весом, что подтверждается кривыми 2 и 3 на рис. 1, A(a). У полиамидов из ароматических диаминов максимальный выход достигал 89% и соответствовал максимальной вязкости.

Зависимость удельной вязкости от концентрации исходных реагентов для ароматических диаминов описывается кривой с максимумом, а для гексаметилендиамина — прямой, параллельной оси концентраций (рис. 1, B).

У ароматических диаминов оптимальной является концентрация 0,3 моль/л, выше которой вязкость полимера уменьшается вследствие нарастания вязкости реакционной смеси и связанной с этим замедленной диффузии реагирующих веществ.

Поликонденсация ароматических диаминов с хлорангидридом 1,4-(карбоксиметокси)бензола заканчивается за 30—45 мин., при этом образуется полимер с максимальной вязкостью и выходом (рис. 1, B). Для полиамида из гексаметилендиамина рост полимерной цепи заканчивается за 15—20 мин., но вследствие гетерогенности среды и наличия побочной реакции образования нереакционноспособной соли расход исходных компонентов протекает медленно, и за 2 часа выход полимера достигает 40%.

Рис. 2. Термомеханические кривые для полимеров, полученных поликонденсацией 1,4-ди-(карбоксиметокси)бензола с гексаметилендиамином (1), 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном (2), 4,4'-диаминодифенилметаном (3) и *n*-фенилендиамином (4). Консистометр Хепплера. Периодически прилагаемая нагрузка в течение 10 сек/кГ/см²

Синтезированные полиамиды исследовали с помощью термомеханического, термогравиметрического методов и рентгеноструктурного анализа 15—20 мин., но вследствие гетерогенности среды и наличия побочной ниже приведены их температуры размягчения

Исходный диамин	4,4'-диаминодифенилметан	4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан	гексаметилендиамин
T _{размягч.} , °C	360—370 (с разложением)	250—258	180—185

По данным рентгеноструктурного анализа полиамиды из гексаметилендиамина, 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и *n*-фенилендиамина имели кристаллическую структуру, а полiamид из 4,4'-диаминодифенилметана — аморфную. Из данных табл. 1 видно, что наиболее кристаллическим является полiamид из гексаметилендиамина. Степень кристалличности полимера на основе 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана очень мала; полiamид из 4,4'-диаминодифенилметана — аморфный. Эти

данные можно объяснить тем, что при выпадении полимера в ходе реакции в осадок формирование его структуры происходит непосредственно во время синтеза, и процесс осаждения не оказывает на нее никакого влияния. Полимер на основе 4,4'-диаминодифенилметана в ходе реакции остается в растворе, поэтому большое влияние на формирование его структуры оказывает процесс осаждения.

Для оценки термостойкости синтезированные полиамиды были исследованы методом дифференциального термического анализа. Данные о потере веса образцов при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 1

Относительная оценка степени кристалличности полимеров на основе хлорангидрида 1,4-ди-(карбоксиметокси)бензола и диаминов

Диамин	Межплоскостное расстояние d , Å	Высота пика на рентгенограмме I , мм	Полуширина пика K , мм	I/K
<i>n</i> -Фенилендиамин	4,7702	43	13	3,3
	3,8176	37	9	4,12
	3,1839	36	8	4,5
	6,3710	47	20	2,35
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	3,4662	23	14	1,64
	7,1150	30	12	2,5
	4,7199	43	6	7,16
	3,8667	96	8	12,0
Гексаметилендиамин				

Таблица 2

Потеря веса полиамидами при различных температурах *

Исходный диамин	Потеря веса (%) при температуре, °С						
	100	200	250	300	350	400	450
4,4'-Диаминодифенилметан	2,63	3,65	—	4,38	17,5	30,0	—
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	0,0	0,1	—	2,0	6,0	13,0	20,0
<i>n</i> -Фенилендиамин	2,55	3,52	4,03	7,04	23,6	—	—
Гексаметилендиамин	3,85	5,5	6,42	7,35	11,0	—	—

* Анализ проводили в воздушной атмосфере при скорости подъема температуры 5 град./мин.

У всех полимеров заметный рост скорости разложения отмечается при температурах выше 300 — 350°. Полимеры на основе 4,4'-диаминодифенилметана и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана более стойки к повышенным температурам.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Гексаметилендиамин, используемый в работе, очищали перегонкой; т. пл. 40°. 4,4'-Диаминодифенилметан и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан очищали перекристаллизацией; они имели т. пл. соответственно 93,5 и 155°. 1,4-Ди-(карбоксиметокси)бензол получали из гидрохинона иmonoхлоруксусной кислоты по методике [3]. При взаимодействии последнего с тионилхлоридом был получен дихлорангидрид с т. пл. 82°.

Низкотемпературную поликонденсацию, выделение и отмыивание полимеров проводили так, как описано в [4]. Полимеры характеризовали по удельной вязкости раствора в смеси фенола с тетрахлорэтаном (соотношение 1 : 4) при концентрации 0,5 г/100 мл и 25°.

В работе был синтезирован полиамид на основе *n*-фенилендиамина, который растворялся только в серной кислоте. Поскольку в концентрированной серной кислоте шла деструкция полимера, вязкость полиамида на основе *n*-фенилендиамина не определяли; остальные исследования этого продукта проводили аналогично другим полимерам.

Выводы

1. Низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида 1,4-ди(карбоксиметокси)бензола и ряда диаминов синтезированы полиамиды с простыми эфирными связями.

2. Описаны свойства полученных полиамидов и показано, что они термически устойчивы до 300—350°.

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

Поступила в редакцию
2 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Донецкий, Диссертация, 1969.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 199.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Труды МХТИ, 1969 г., вып. LXI, стр. 122.
4. Н. М. Козырева, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б12, 230, 1970.

УДК 541.64:547(538.141 + 315.2)

О МЕХАНИЗМЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРЕТ.БУТИЛАТОМ КАЛИЯ

*P. В. Басова, З. Ф. Диценко, А. Р. Гантмахер,
|С. С. Медведев|*

Известно, что при сополимеризации бутадиена или изопрена со стиролом под действием литийорганических соединений можно получить либо полимер, содержащий блоки 1,4-диена и стирола (в углеводородной среде) [1—3], либо статистический сополимер с высоким содержанием 1,2-(3,4)-структур в диеновых звеньях полимерной цепи (в полярных растворителях) [2, 3]. В последнее время появились сообщения о возможности сближения констант сополимеризации бутадиена и стирола в углеводородной среде без существенного изменения структуры диеновых звеньев путем модификации литиевых инициаторов небольшими количествами алкоголятов других щелочных металлов, в частности трет.бутилатом калия [4]. Имеющийся экспериментальный материал пока явно недостаточен для понимания механизма действия этой интересной инициирующей системы. В связи с этим для выяснения характера активных центров в такого рода процессах мы использовали метод измерения электронных спектров поглощения (ЭСП). В данной работе изучали влияние трет.бутилата калия на ЭСП «живущих» полимеров, полученных при полимеризации диенов и мономеров винилароматического типа с литиевым противоионом в углеводородных растворителях. Алкоголяты калия и лития получали реакцией трет.бутилового спирта с соответствующими щелочными металлами, отгоняли избыточный спирт и очищали алкоголят возгонкой в вакууме. Трет.бутилат лития переводили в раствор в гексане, а трет.бутилат калия использовали в виде порошка. Измерение спектров проводили в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм на приборе СФ-4 по обычной методике, принятой для спектральных исследований живущих полимеров [5]. Использовали тщательно очищенные вещества, обработанные в последней стадии очистки порошком этиллития.