

ские кривые потери в весе и их анаморфозы для полимеров, различающихся характером связей между фенильными ядрами в диаминном остатке. На основании кинетических кривых были вычислены константы скорости термоокислительной деструкции синтезированных полизифиропирролонов. Как видно из рисунка, большей термостойкостью обладает полизифиропир-

Таблица 2
Потери в весе полизифиропирролонов при изотермическом нагревании на воздухе

Полимер на основе	Потери в весе за 30 мин. (%) при температуре		Константы скорости деструкции $k \cdot 10^3$		E_a , ккал/моль
	500°	560°	540°	580°	
I + III	6,5	29,5	3,2	7,2	37,9
I + IV	10,8	47,0	4,4	8,6	33,4
II + III	10,6	46,9	—	—	—
II + IV	12,7	54,0	7,0	10,4	29,1

ролон на основе тетраамина III. Введение в полимерную цепь большего количества «шарнирных» атомов —O— (тетраамин IV) приводит к заметному понижению термической устойчивости полимера: полизифиропирролон на основе IV разлагается со скоростью, в два раза большей, чем полимер на основе тетраамина III. Введение в полимерную цепь «шарнирных» групп $-\text{SO}_2-$ приводит к резкому понижению термоустойчивости полизифиропирролона (табл. 2).

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
13 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

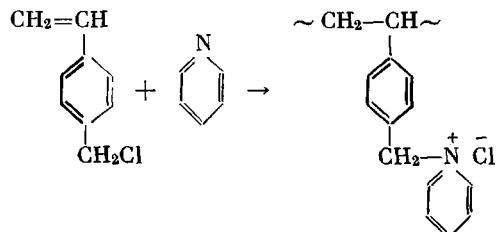
1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. D. F. Longini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963; Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 172, 1347, 1967.
4. V. Bell, R. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
5. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., А12, 873, 1970.

УДК 541.64:547.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ПИРИДИНОМ

М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, К. М. Муминов

Данная работа посвящена изучению процесса полимеризации, протекающей при взаимодействии винилбензилхлорида (ВБХ) с пиридином. При взаимодействии ВБХ с пиридином при -2° и выше происходит самопроизвольная полимеризация, схему реакции которой можно представить следующим образом:



Образование поливинилбензилпиридинийхлорида (ПВБПХ) подтверждается получением водорастворимого полимера, содержащего четвертичные аммониевые группы. Условия полимеризации и основные свойства полученного ПВБПХ представлены в таблице.

Условия полимеризации ВБХ с пиридином и свойства полимера

Растворитель	Мольное соотношение ВБХ : пиридин	Время, часы	Выход полимера, %	Содержание хлора, %	$[\eta]$, дЛ/г
В массе	1 : 1	24	76,1	14,5	0,61
	»	48	94,5	15,1	0,80
	»	24	26,6	14,8	0,26
	»	24	74,0	14,7	0,60
	»	24	23,8	14,2	0,11
	»	24	53,6	15,1	0,57
Вода	1 : 1	96	33,7	15,0	0,71
ДМФА	1 : 1	96	96,1	15,2	0,08
Бензол	1 : 1	96	44,7	14,9	0,17
Этанол	1 : 1	96	86,8	15,1	0,09

Температура реакции во всех случаях -2° , концентрация мономеров в растворителях 20 вес. %.

Как следует из таблицы, при полимеризации ВБХ с пиридином образуются достаточно высокомолекулярные полимеры. Для водных растворов этих полимеров характерен полизелектролитный эффект. Повышение температуры реакции приводит к увеличению выхода полимера и к уменьшению его характеристической вязкости (рисунок). С увеличением времени реакции происходит повышение выхода и вязкости полимера.

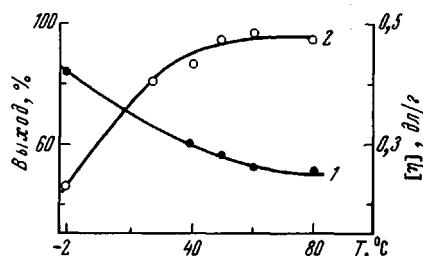
Следует отметить, что реакция полимеризации при взаимодействии ВБХ с пиридином достаточно легко протекает в водных и органических средах. При проведении реакции в бензоле образуется нерастворимый в бензоле продукт. В ДМФ и этиловом спирте, в которых растворяются как исходные продукты, так и образующийся полимер, образовались полимеры с меньшим молекулярным весом.

Как следует из таблицы, при взаимодействии ВБХ с пиридином образуется ПВБПХ, содержащий $\sim 15,3\%$ хлора, что соответствует теоретическому содержанию хлора в ПВБПХ. В образцах полимеров, полученных при различных температурах и различной продолжительности реакции, содержание хлора также в пределах экспериментальной ошибки равнялось содержанию хлора в ПВБПХ.

Гидрохинон и кислород воздуха не оказывают существенного влияния на процесс полимеризации.

Экспериментальная часть

ВБХ, синтезированный по методике [1], содержал орто- и пара-изомеры в соотношении 1 : 3 по хроматографическому анализу; $n_D^{25} 1,5723$, т. кип. $72-73^{\circ}/2$ мм, $d_4^{25} 1,084$, бромное число 103,3. Элементный состав, %: С 70,37; Н 6,110; Cl 23,25. Пиридин использовали свежеперегнанный. Полимеризацию ВБХ с пиридином осуществляли в стеклянных ампулах. Содержимое ампул обезгаживали трехкратным замораживанием.



Зависимость характеристической вязкости (2) и выхода (1) полимера от температуры реакции; ВБХ : пиридин = 1 : 1; 2 часа, полимеризация в массе

живанием и размораживанием при глубоком вакууме. По окончании реакции образовавшийся полимер растворяли в спирте и осаждали эфиром. Характеристическую вязкость полимеров определяли в 0,1 н. KCl. Содержание хлора в полимере определяли аргентометрическим методом.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию
15 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, М. Н. Набиев, Узб. химич. ж., 1971, № 4, 61.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНОВ

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг

В последние годы ведутся усиленные поиски новых типов термостойких полимеров. В связи с этим значительный интерес представляют полимеры с азотсодержащими макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланы [1, 2], которые получают взаимодействием тетранитрилов и диаминов. Эти полимеры начинают разлагаться на воздухе при 400° и не размягчаются вплоть до температуры интенсивного разложения (~600°). Однако существенным недостатком известных полигексазоцикланов является их нерастворимость в органических растворителях, что существенно затрудняет изучение закономерностей реакций их образования, переработку, а следовательно, и использование этих полимеров.

Цель настоящей работы — получение таких полигексазоцикланов, которые сочетали бы высокую термостойкость с растворимостью. Для этого нами было исследовано влияние строения исходного диамина на термостойкость и растворимость полигексазоцикланов. В качестве исходных соединений для синтеза полимеров были выбраны тетранитрил пиromеллитовой кислоты и ароматические диамины с боковыми заместителями у фенильного ядра и объемистыми заместителями, замкнутыми в цикл, у центрального углеродного атома. Для сравнения были исследованы также продукты конденсации пиromеллитонитрила с бензидином и диамино-дифенилметаном. Поликонденсацию проводили в слабокислой среде — в феноле в присутствии LiCl [3]. Реакцию считали законченной по прекращении или резком замедлении выделения амиака. Результаты исследований приведены в таблице. Из таблицы видно, что как боковые заместители у фенильного ядра, так и объемистые заместители у центрального углеродного атома диамина оказывают существенное влияние на растворимость полимера. Так, если полимеры 1 и 2, не имеющие в остатках диамина боковых заместителей, нерастворимы в органических растворителях, то полимер 3 с метоксильными заместителями у фенильных ядер растворяется в гексаметилфосфорамиде и N-метилпирролидоне. Наличие же в полимерной цепи остатков диамина с группировками карбового типа [4] — фталидными или флуореновыми (полимеры 4 и 5) приводит к дальнейшему повышению растворимости полигексазоциклана.

Приведенная вязкость 0,5%-ных растворов полимеров 3—5 в диметилсульфоксиде составляет ~0,3 д.л./г. При нагревании этих полимеров в твердом состоянии в токе аргона при температурах, превышающих 200°, наблюдается выделение амиака, по-видимому, за счет дальнейшей поликонденсации по концевым группам. Приведенная вязкость при этом повышается, однако, полигексазоцикланы, прогретые до 280°, теряют свою растворимость.