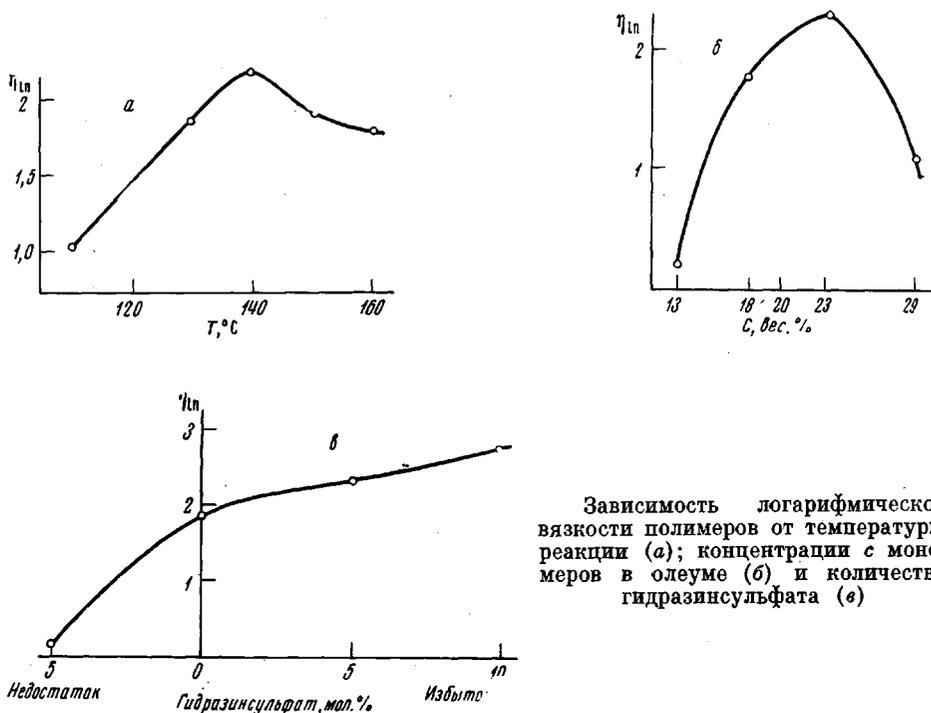


использовании эквимольной смеси ТК и КСИ. Результаты исследования представлены на рисунке.

Понижение вязкости при увеличении концентрации мономеров выше 22—25 вес. % связано с чрезмерным разбавлением олеума водой, выделяющейся при поликонденсации. Уменьшение вязкости при повышении тем-



Зависимость логарифмической вязкости полимеров от температуры реакции (а); концентрации с мономеров в олеуме (б) и количества гидразинсульфата (в)

пературы поликонденсации выше 140° , по-видимому, обусловлено декарбоксилированием [5] и повышением скорости окисления гидразинсульфата [6]. Также склонностью гидразинсульфата к окислению следует объяснить благоприятное влияние на вязкость избытка гидразинсульфата.

Таблица 1

Влияние соотношения кислотных компонентов на вязкость полимеров (Температура конденсации — 140° , длительность — 3 часа, концентрация мономеров — 23 вес. %, 10%-ный избыток гидразинсульфата)

Соотношение, мол. %	* η_{ln}	Содержание серы в полимере, %		Соотношение, мол. %	* η_{ln}	Содержание серы в полимере, %	
		найдено	вычислено			найдено	вычислено
ТК : КСИ				ТК : КСИ			
0 : 100	1,06	13,60; 14,05	13,02	90 : 10	3,67	1,81; 1,88	2,07
70 : 30	2,96	4,74; 4,83	5,35	98 : 2	3,96	0,46; 0,52	0,47

* Логарифмическая вязкость раствора 0,5 г полимера в 100 мл конц. H_2SO_4 .

Применение избытка этого реагента позволяет компенсировать его расход на окисление, а возможный его фактический избыток не оказывает существенного влияния, так что эта реакция, как показывают контрольные опыты, гораздо менее чувствительна к избытку аминного компонента, чем к избытку кислотного.

Соотношение ТК : КСИ также оказывает значительное влияние на вязкость полимеров, полученных в оптимальных условиях (табл. 1).

Полиоксадиазолы, синтезированные при использовании КСИ в количестве 50—100 мол. %, представляют собой набухающие в воде порошки или хрупкие пленки. Если КСИ в исходной смеси менее 30 мол. %, полимеры

Таблица 2

Обменные емкости полиоксадиазолов с сульфогруппами

Найденное количество серы, %	Количество КСИ в полимере, мол. %	СОЕ *, мг-экв/г		Найденное количество серы, %	Количество КСИ в полимере, мол. %	СОЕ *, мг-экв/г	
		найдено	вычислено			найдено	вычислено
6,58	41,3	1,92	2,1	4,74	26,3	1,26	1,4
6,95				4,83			
4,94				1,81			
4,69	29,1	1,39	1,5	1,88	8,9	0,60	0,58
4,69				1,88			

* СОЕ — статическая обменная емкость, определенная методом обратного титрования по иону калия.

могут быть использованы для формирования пленок и волокон из сернокислотных растворов. В кислотной форме полимеры с высоким содержанием сульфогрупп вследствие гидролиза неустойчивы, и поэтому после выделения из реакционного раствора их необходимо переводить нейтрализацией в солевую форму.

Сульфогруппы в составе полиоксадиазолов придают им ионообменные свойства. Как показывают данные, представленные в табл. 2, величины обменной емкости соответствуют теоретически вычисленным по содержанию остатков КСИ.

В отличие от немодифицированных полиоксадиазолов, полимеры с сульфо- и сульфонатными группами даже при содержании их 0,5 мол. % легко окрашиваются в уксуснокислой среде основными красителями в яркие цвета, не исчезающие после многократных обработок стиральным препаратом.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Греков, С. А. Мамотенко, К. А. Корнев, Химия гетероциклич. соед., 3, 352, 1966.
2. Y. Iwakura, K. Uno, S. N. Hara, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.
3. Yoshio Imai, J. Appl. Polymer Sci., 14, 225, 1970.
4. Япон. пат. 29959, 1968.
5. К. Вейганд, Г. Хильгетат, Методы эксперимента в органической химии, изд-во «Химия», 1968, стр. 815.
6. Л. Одрит, Б. Огг, Химия гидразина, Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 112.