

да в этих двух видах соединений, которую можно объяснить разным типом внутримолекулярной водородной связи.

Как и следовало ожидать для равновесной реакции, максимальные степени полимеризации получены при наибольших концентрациях реагентов (рис. 3), несмотря на то, что абсолютная вязкость растворов образующихся форполимеров в случае больших концентраций исходных реагентов весьма высока.

Из рис. 4 видно, что введение катализатора Et_3N во всех случаях значительно ускоряет реакцию, фактически уже за 0,5 часа вязкость растворов форполимеров достигает максимального значения. Сравнение данных по некатализируемой и катализируемой реакциям показывает также некоторое увеличение степени полимеризации в случае использования триэтиламина. Такое увеличение особенно заметно при соотношении диаминодикарбоновой кислоты : триэтиламин 1:2—2,5 (рис. 1 и 4).

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

Поступила в редакцию
3 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Хофбауэр, Т. А. Леонова, Ж. прикл. химии, 44, 699, 1971.

УДК 541.64:542.943

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФОНА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО АЛИФАТИЧЕСКИХ ГРУПП

С. С. Дащевская, Ю. А. Шляпников, М. С. Акутин

Ранее [1, 2] нами были исследованы закономерности высокотемпературного окисления полисульфона, полученного при поликонденсации 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном и содержащего алифатические фрагменты, которые, по-видимому, подвергаются окислению в первую очередь (полисульфон I).

В данной работе было изучено окисление полисульфона II, не содержащего алифатических фрагментов, для выяснения особенностей кинетики и механизма окисления чисто ароматических полисульфонов.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил продукт поликонденсации 4,4'-диоксидифенилсульфона с 4,4'-дихлордифенилсульфоном с характеристической вязкостью $\eta=0,22$ (раствор в метиленхлориде при 25°). Методика исследования кинетики окисления описана в [2].

Образцы окисляли при 330—450° и давлениях кислорода 15—150 тор.

Газообразные продукты деструкции идентифицировали на масс-спектрометре МИ-1305 при 20° и напряжении ионизирующего тока 70 е. Образцы полисульфона для масс-спектрометрического анализа окисляли в запаянных ампулах.

Потери в весе определяли взвешиванием реакционного сосуда на аналитических весах до и после 2 час. окисления.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, кривые поглощения кислорода полисульфоном II в ходе его окисления имеют S-образную форму и характеризуются значительными периодами автоускорения при высоких температурах. Следовательно, автокатализ может быть обусловлен каким-то долгоживущим вторичным соединением. Таким образом, изменение химической структуры полисульфона не оказало влияния на характер реакции окисления.

С ростом температуры растет скорость окисления и потери в весе от 3,5 до 8% в интервале 330–375° и от 11,5 до 36% в интервале 400–450°.

Зависимость начальной скорости окисления от температуры в интервале 330–450° соответствует эффективной энергии активации 17 ккал/моль.

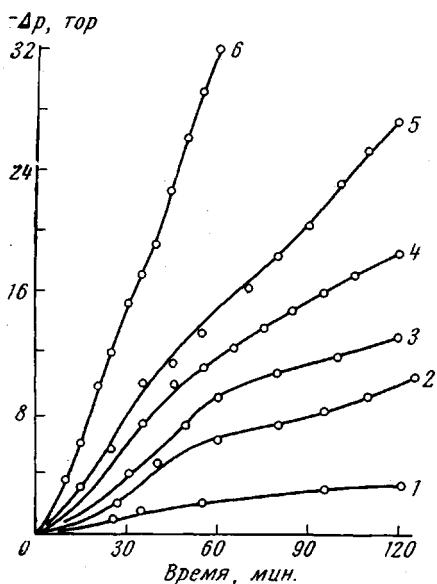


Рис. 1

Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления полисульфона II при начальном давлении 150 тор и температурах: 1 – 330, 2 – 350, 3 – 375, 4 – 400, 5 – 425, 6 – 450°

Рис. 2. Кривые поглощения кислорода полисульфоном II при 400° и давлениях кислорода 15 (1), 30 (2), 90 (3), 150 тор (4) в координатах $\lg p_0/p$ – время

Рис. 3. Поглощение кислорода полисульфоном I (1) и II (2) при 330° и 150 тор

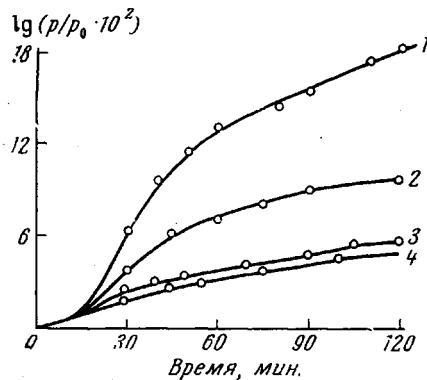


Рис. 2

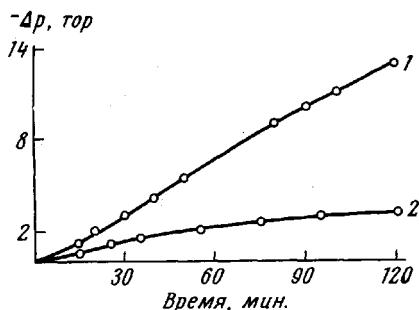


Рис. 3

С ростом давления кислорода растет скорость окисления и скорости потери в весе. Вес образца понижается с 3,2% при 15 тор до 10% при 150 тор.

Кривые поглощения кислорода, отвечающие различным начальным давлениям кислорода, в координатах $\lg p_0/p$ – время (рис. 2) на начальном участке сливаются в одну линию, что свидетельствует о первом порядке реакции по кислороду.

Масс-спектры летучих продуктов деструкции показали наличие значительных количеств SO_2 . Если в летучих продуктах окисления полисульфона I отношение $\text{SO}_2 : \text{CO} : \text{CO}_2$ составляло 0,006 : 1 : 0,5 при 350° и 0,15 : 1 : 1,2 при 400°, то в продуктах окисления полисульфона II оно составляет 1 : 1 : 0,6 и 2,2 : 1 : 0,4 соответственно. Если принять, что арома-

тические ядра при окислении деструктируют до CO и CO₂, то на каждое распавшееся ядро образуется 2,5 молекулы SO₂ при 350° и ~10 при 400°. По-видимому, большая часть ароматических групп в ходе окисления переходит в кислородсодержащие вещества достаточно большого молекулярного веса.

Можно думать, что цепное окисление ароматических групп протекает по механизму, близкому к окислению алифатических соединений, т. е. включает стадию отрыва водорода, образования и распада радикалов RO₂ и чрезвычайно нестабильных гидроперекисных группировок, концентрация которых достигает стационарного значения в самом начале процесса окисления. Процесс этот протекает значительно медленнее, чем окисление алифатических фрагментов полисульфона I, и переход от полисульфона I к чисто ароматическому полисульфону II сопровождается понижением скорости поглощения кислорода в 2 раза на начальной стадии и в 4 раза на глубокой стадии (рис. 3). Природу продуктов или групп, ответственных за автокатализ, выяснить не удалось.

Авторы выражают благодарность Л. Н. Смирновой за предоставление полимера и Л. А. Оксинтьевич за проведение масс-спектрометрических исследований.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Дащевская, М. С. Акугин, Ю. А. Шляпников, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 74, 1973, 157.
2. С. С. Дащевская, М. С. Акугин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 353, 1974.

УДК 541.64:536.58

К ВОПРОСУ О СООТНОШЕНИИ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Б. Я. Тейтельбаум

Полимеры кристаллизуются из расплава всегда при более или менее глубоком переохлаждении. В случаях, когда удается вызвать в подобных условиях кристаллизацию низкомолекулярного вещества, температура образца скачком повышается до значения, характеризующего равновесие кристалл — расплав. Таким образом, зарождаясь при переохлаждении, кристаллизация здесь происходит по существу в равновесных условиях ($T_{\text{кр}}=T_{\text{пл}}$).

Благодаря особенностям полимеров их кристаллизация никогда не проходит в условиях термодинамического равновесия и существует определенная зависимость свойств полимерных кристаллов от температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$. В первую очередь это относится к такому их свойству, как температура плавления $T_{\text{пл}}$. (Поскольку плавление полимера происходит не в точке, а в некотором интервале температур, под $T_{\text{пл}}$ подразумевают верхний предел этого интервала.) Для большого числа изученных полимеров [1—4] $T_{\text{пл}}$ повышается с ростом $T_{\text{кр}}$, однако так, что равновесная температура плавления $T_{\text{пл}}^0$ не достигается. Для определения последней предложена экстраполяционная процедура [5]. По экспериментальным данным (например, точки $M_1 \dots M_5$ на рисунке) строят график $T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$. В соответствии с теоретическим анализом [6], обычно он прямолинеен. Искомую величину находят пересечением продолжения этого графика с прямой OP — геометрическим местом точек, для которых $T_{\text{пл}}=T_{\text{кр}}$.