

5. Е. Н. Зильберман, Е. М. Переплетчикова, Е. Н. Гетманенко, Пласт. массы, 1972, № 4, 67.
 6. Л. М. Терман, В. И. Ганина, В. А. Чудакова, Тр. по химии и химической технологии, 1 (22), Горький, 1969, стр. 70.
 7. L. H. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
 8. Р. П. Попов, Л. В. Смирнова, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
 9. M. Imoto, T. Otsu, J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 124, 1953; РЖХим, 1956, 58310.
 10. R. Stromberg, S. Straus, B. Achhammer, J. Polymer Sci., 35, 355, 1959.
 11. К. С. Минскер, Э. О. Крац, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., А12, 483, 1970.
-

УДК 541.64 : 542.954

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИАМИДОВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

В. С. Наумов, Л. Б. Соколов

Синтез высокомолекулярных сополимерных полиамидов на основе дихлорангидридов карбоновых кислот и смеси ароматических и алифатических диаминов связан с большими трудностями.

Высокомолекулярные полиамиды на основе алифатических диаминов могут быть получены лишь поликонденсацией в расплаве или межфазной поликонденсацией [1], в то время как полностью ароматические полиамиды получить с достаточно высоким молекулярным весом указанными способами не удается. Для синтеза ароматических полиамидов применяются методы поликонденсации в растворе и эмульсии [2], не применяемые для синтеза алифатических полиамидов. Таким образом, разработка способа синтеза указанных выше сополиамидов представляет значительный интерес.

Нами была исследована возможность использования эмульсионной системы тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — Na_2CO_3 для синтеза высокомолекулярных сополиамидов на основе *m*-фенилендиамина (ФДА) и гексаметилендиамина (ГМДА).

Дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХАИК) — т. пл. 43,6°; ТГФ — т. кип. 64—65°; ФДА — реактивный, квалификации ч. д. а., ГОСТ 5821-51; Na_2CO_3 — квалификации ч. применяли без дополнительной очистки; ГМДА — технический, перегоняли в вакууме, т. пл. 40,4°.

Синтез сополимеров проводили эмульсионной поликонденсацией по методике [3]. Удельную вязкость измеряли по истечению раствора 0,5 г полимера в 100 мл 96%-ной серной кислоты при 25°. Определение ФДА и ГМДА проводили по методике [4].

Попытки синтеза сополиамидов на основе смеси ГМДА и ФДА в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 в условиях, оптимальных для синтеза ароматических полиамидов (при эквимольном соотношении диаминов и ХАИК), не дали желаемых результатов. При увеличении содержания ГМДА в исходной смеси диаминов вначале наблюдается резкое понижение удельной вязкости синтезируемых сополиамидов, а затем медленное нарастание ее при значительном содержании ГМДА (рис. 1).

Характер кривой при низком содержании ГМДА в исходной смеси напоминает характер кривой, полученной при исследовании влияния избытка одного из мономеров при эмульсионной поликонденсации [5] (рис. 2, б, кривая 1). На основании этого мы предположили, что причиной резкого понижения вязкости сополимеров (рис. 1) может быть нарушение эквимольного соотношения функциональных групп диаминов и дихлорангидрида, обусловленное недостаточным количеством диаминов в зоне реакции.

Если это предположение верно, то для синтеза высокомолекулярных со-полиамидов необходимо введение в реакцию большего количества диами-нов.

Результаты исследований, приведенные на рис. 2, а, показывают, что действительно увеличение количества диаминов до определенного предела приводит к резкому возрастанию удельной вязкости синтезируемых со-полиамидов, причем оптимальное соотношение мономеров зависит от со-става исходной смеси диаминов.

Вероятнее всего основная причина недостаточного количества диами-нов в зоне реакции обусловлена тем, что при введении в эмульсионную си-стему ГМДА, существенную роль начинает играть процесс диффузии ди-аминов в органическую фазу. Резкое падение вязкости с увеличением из-бытка диамина при эмульси-онном синтезе ароматических полиамидов (рис. 2, б, кри-вая 1) обусловлено, как из-вестно, тем, что поступление

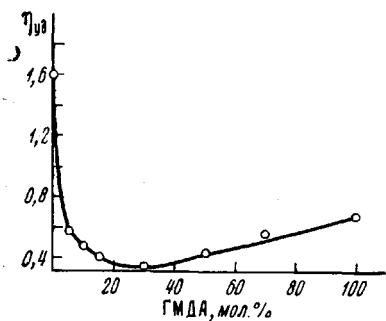


Рис. 1

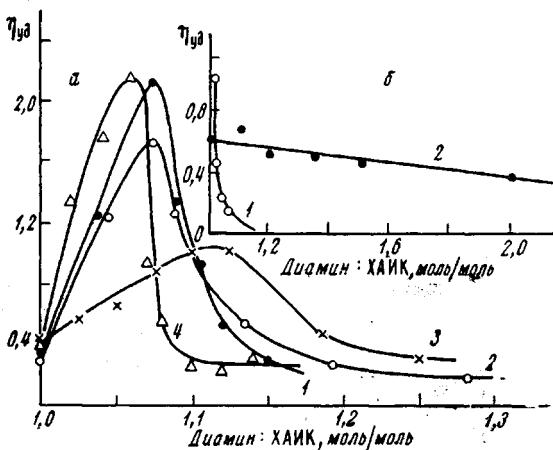


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости сополиамида на основе ХАИК и смеси ФДА и ГМДА от состава исходной смеси диаминов при эквимольном соотношении исход-ных мономеров

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости полимеров от соотношения исходных моно-меров:

а — сополиамииды на основе ХАИК и смеси ФДА : ГМДА состава (мол. %): 1 — 85 : 15; 2 — 70 : 30; 3 — 50 : 50; 4 — 85 : 15; 1—3 — избыток диаминов за счет ГМДА; 4 — за счет ФДА; б — гомополиамиидов на основе ХАИК и ФДА (1) (данные [5]) и ГМДА (2)

диамина в зону реакции (в каплю органической фазы) происходит со ск-ростью, превышающей скорость химического взаимодействия, т. е. реакция поликонденсации протекает в данном случае в кинетической области.

При проведении эмульсионной поликонденсации с участием ГМДА за-висимость вязкости полигексаметиленизофталамида от избытка диамина имеет совершенно иной характер (рис. 2, б, кривая 2), показывающий, что даже при значительном избытке ГМДА (100 мол. %) наблюдается лишь небольшое понижение вязкости полимера.

Такая зависимость вязкости полимеров от избытка одного из мономе-ров характерна, как известно [1, 2], для процессов, определяющим факто-ром которых является скорость диффузии мономера в зону реакции.

Повышение роли диффузионных факторов при поликонденсации с уча-стием ГМДА в рассматриваемых системах может быть объяснено, по-види-мому, различной активностью ФДА и ГМДА. Более высокая активность ГМДА приводит к тому, что скорость его взаимодействия с ХАИК превы-шает скорость диффузии ГМДА в зону реакции. Кроме того, определенное влияние на характер процесса диффузии диаминов в зону реакции может оказаться также изменение свойств полимера, вызванное введением в него алифатического звена (ГМДА).

При синтезе сополиамидов увеличение содержания ГМДА в исходной смеси должно, таким образом, приводить к возрастанию влияния диффузионных факторов на процесс эмульсионной поликонденсации. Анализ данных показывает (рис. 2, а), что это действительно наблюдается. Так, при увеличении содержания ГМДА в исходной смеси диаминов происходит «сглаживание» максимума на кривых зависимости вязкости сополиамидов от соотношения исходных мономеров (рис. 2, а, кривые 1—3).

При качественном анализе реакционных сред, проведенном после отделения сополимеров, было установлено отсутствие в них ГМДА, что указывает на полное израсходование последнего в процессе синтеза. Таким образом, при создании избытка диаминов за счет ГМДА состав сополимера изменяется в зависимости от соотношения исходных мономеров. Для синтеза же сополимеров определенного состава, независимого от соотношения исходных мономеров, избыток диаминов следует создавать за счет ФДА (рис. 2, а, кривая 4).

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероценные полiamиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
4. А. П. Кречков, Л. И. Швецова, Е. А. Емелин, Г. П. Свистунова, Т. В. Кудим, Пласт. массы, 1969, № 12, 44.
5. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.

УДК 541.(64+24):542.952

ТЕОРИЯ ВЕТВЯЩИХСЯ ПРОЦЕССОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К ПОЛИМЕРНЫМ СИСТЕМАМ

В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян

В ряде работ была показана применимость и полезность математического аппарата теории ветвящихся процессов к решению задач, связанных со структурой и процессами образования полимеров [1—3]. Однако в рамках существующего аппарата такую важную проблему, как циклизация при образовании сетчатых полимеров, можно было решать только с существенными приближениями [4, 5]. Это связано с тем, что вероятность циклизации зависит от размера образующегося цикла [6], или, в терминах теории ветвящихся процессов, от номера поколения. Обычно же теория оперирует вероятностями, не зависящими от номера поколения, т. е. производящие функции вероятностей одни и те же для всех поколений, кроме нулевого.

Однако это ограничение может быть снято, и один из результатов теории — условие бесконечного развития процесса (что соответствует условию гелеобразования при формировании сетчатых полимеров) — может быть получен на основе общих идей теории ветвящихся процессов.

Основное уравнение для производящей функции числа частиц в *n*-поколении записывается как

$$F_n(q) = F_{n-1}[F_{n-1}(q)], \quad (1)$$

где F_n и F_{n-1} — производящие функции числа частиц в соответствующем поколении, F_{n-1} — производящая функция числа частиц, порождаемых одной частицей в *n*-поколении, q — произвольная переменная.