

следует, что с увеличением степени разбавления «эффективная» концентрация ДХТЭГ линейно уменьшается от 0,6 моль/кг при проведении реакции в блоке до 0,3 моль/кг при концентрации децилового спирта 50%. Очевидно, что разность между начальной и «эффективной» концентрациями ДХТЭГ будет соответствовать его количеству, пошедшему на образование «неэффективных» циклов. Сопоставляя относительное увеличение критической концентрации  $c_{kp}/c_{kp}^0$ , характеризующее увеличение доли реакции

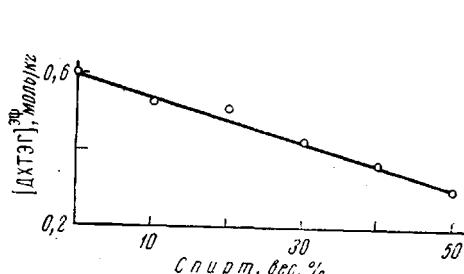


Рис. 3. Зависимость эффективной концентрации ДХТЭГ от степени разбавления при  $[DXTEG]_0 = 0,6$  моль/кг ПЭИ

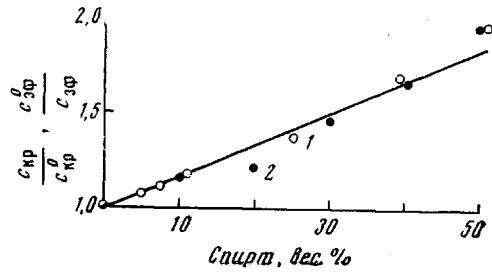


Рис. 4. Влияние разбавления на увеличение «неэффективной» циклизации до гель-точки (1) и во всем процессе спшивания (2)

«неэффективной» циклизации до гель-точки, и относительное понижение «эффективности» ДХТЭГ  $c_{ef}/c_{ef}^0$ , характеризующее ее суммарное увеличение (до и после точки геля), при различных концентрациях децилового спирта, замечаем, что экспериментальные точки в обоих случаях удовлетворительно ложатся на одну прямую (рис. 4). Здесь  $c^0$  относится к проведению реакции в блоке. Такое совпадение зависимостей критической и «эффективной» концентраций ДХТЭГ от степени разбавления свидетельствует о том, что доля реакции образования «неэффективных» циклов остается постоянной на всем протяжении процесса структурирования ПЭИ.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
2. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943; 12, 125, 1944.
3. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A13, 791, 1971.
4. W. H. Stockmayer, L. L. Weil, Advancing fronts in chemistry, N. Y., 1945.
5. W. Simpson, T. Holt, R. Y. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953; M. Gordon, J. Chem. Phys., 22, 610, 1954.

УДК 541.64:536.4

#### О ВЛИЯНИИ «ДЕФЕКТНЫХ» СТРУКТУР НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ

В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов,  
В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Л. И. Вдовина

В [1–3] сообщено о большом влиянии тройных связей и продуктов уплотнения на термическую и термоокислительную устойчивость олиофениленов, полученных поликликотримеризацией этинильных соединений. При этом показано, что тройные связи, с одной стороны, ответственны за пони-

жение температуры выделения таких летучих продуктов как водород, метан, бензол, появление среди продуктов деструкции при сравнительно невысоких температурах этилена, этана, толуола,  $\text{CO}_2$ , с другой — наличие тройных связей облегчает процессы сшивания, приводит к образованию продуктов с густой сеткой и, как следствие, к образованию с высоким выходом коксового остатка.

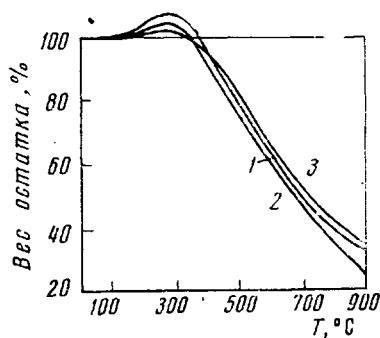


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин олигофениленов из диэтиенилбензола (1) и смесей диэтиенилбензола и фенилацетилен в мольном соотношении 1:1 (2) и 1:3 (3)

Рис. 2. Потери в весе олигофениленов при  $350^\circ$  на воздухе

Соотношение диэтиенилбензола и фенилацетилен в реакционной смеси (в скобках указано количество тройных связей по отношению к ароматическим колыкам по ИК-спектрам и идентичное число): 1 — 1:1 (0,16; 54,3); 2 — 1:4 (0,055; 23,6); 3 — 1:12 (—; 5,4)

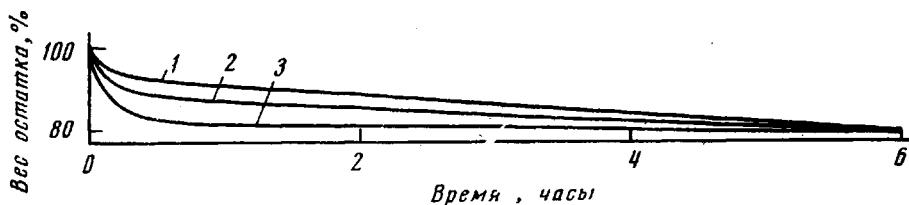


Рис. 2

В настоящей работе приведены результаты изучения термоокислительной деструкции олигофениленов с мол. весом 1000—1500, содержащих различное количество тройных связей. При этом один из олигофениленов с мол. весом 1400 подвергали химическому окислению под действием  $\text{KMnO}_4$  в пиридине, в результате чего практически все «дефектные» структуры (тройные связи, полиеновые цепочки и т. п.) окисляли до карбоксильных групп, которые затем удаляли нагреванием олигофениленкарбоновой кислоты до  $400^\circ$  в инертной атмосфере [4]. Полученный олигомер растворим в бензоле, пиридине, ДМФА и других растворителях. Как было показано, такого нагревания достаточно для практически полного удаления карбоксильных групп. Полученный таким способом продукт мы будем называть «бездефектным» олигофениленом.

Присутствие тройных связей в сополимерах диэтиенилбензола и фенилацетилен вызывает, так же, как и в случае олигофениленов на основе диэтиенилбензола, увеличение образца в весе при проведении ТГА на воздухе. Однако величина привеса у сополимеров диэтиенилбензола и фенилацетилен несколько меньше и уменьшается при увеличении соотношения фенилацетилен:диэтиенилбензол. Тем не менее при дальнейшем увеличении температуры характер кривых ТГА на воздухе одинаков (рис. 1).

Количество тройных связей оказывает влияние и на окисление олигофениленов в изотермических условиях. Например, скорость окисления сополимеров диэтиенилбензола и фенилацетилен при  $350^\circ$  на воздухе при изменении отношения компонентов в реакционной массе от 1:1 до 1:12 уменьшается с 0,25 до 0,2 и 0,1%/час соответственно (рис. 2).

Следует отметить, что прессование образца влияет на потери в весе при изотермическом окислении в гораздо меньшей степени, чем при динамических испытаниях (ТГА). Начальный участок разложения сопровождается

потерями в весе со значительно большей скоростью, причем величина их возрастает с увеличением количества фенилацетилена в реакционной смеси (т. е. с уменьшением числа тройных связей в полимере). Эти потери могут быть связаны с удалением низкомолекулярных продуктов или продуктов термической деструкции указанных полимеров, поскольку термическая деструкция олигофениленов, полученных с большим количеством фенил-

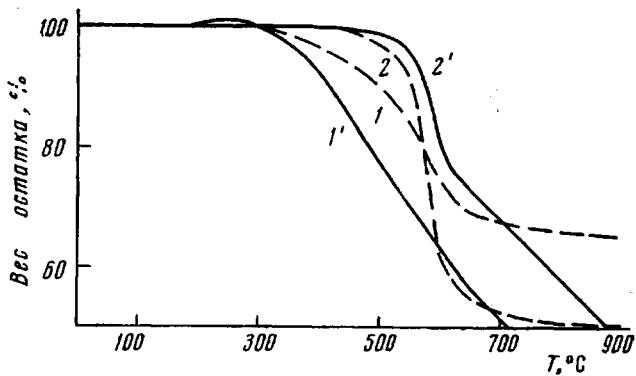


Рис. 3. Кривые ТГА олигофениленов при нагревании со скоростью 5 град/мин в атмосфере гелия (1, 2) и на воздухе (1', 2'):

1, 1' — олигофенилен с тройными связями; 2, 2' — бездефектный олигофенилен

ацетиlena, протекает несколько глубже и заметна при более низких температурах [3]. За скорость окисления при данной температуре в этом случае мы принимали скорость потерь в весе на участке от 1 до 5 час., когда скорость потерь в весе практически не меняется. При дальнейшем нагревании скорость потерь в весе увеличивается. Это явление становится еще заметнее при увеличении температуры окисления.

Однако все сополимеры диэтилбензола и фенилацетилена имеют некоторое количество тройных связей или других дефектных структур. Вследствие этого наблюдаются лишь относительно небольшие различия в поведении олигофениленов при термоокислительной деструкции.

Термоокислительная устойчивость олигофенилена резко увеличивается в том случае, если все дефектные структуры удалить из полимера путем химического окисления и последующего декарбоксилирования при 400°. Как видно из рис. 3, «бездефектный» олигофенилен не прибавляет в весе в процессе ТГА на воздухе, и заметные потери в весе у него наблюдаются лишь выше 400°, так же как и при проведении ТГА в гелии. Термическая и термоокислительная устойчивость такого олигофенилена сравнимы и характер кривой ТГА на воздухе соответствует термической деструкции образца. Некоторые различия в кривых ТГА на воздухе и в гелии обусловлены, вероятно, некоторым различием в летучести продуктов деструкции в гелии и на воздухе и спшиванием образца в присутствии кислорода воздуха. Однако, если до температуры ~600° кривые ТГА на воздухе и в гелии имеют примерно одинаковый характер, то при более высоких температурах характер кривой ТГА на воздухе резко изменяется, в то время как в инертной атмосфере полифенилен продолжает интенсивно разлагаться до потери в весе ~45 %. Характер кривой ТГА на воздухе до 25 %-ной потери веса соответствует термическому разложению, а при дальнейшей деструкции — термоокислению полифениленов. Очевидно, спшивание олигофенилена на воздухе на этой стадии деструкции прошло значительно глубже, и потери в весе за счет термического разложения почти прекратились, поэтому в дальнейшем скорость потерь в весе определяется скоростью окисления.

Из рис. 3 видно, что характер кривой ТГА на воздухе у полифенилена, содержащего тройные связи, резко отличается от характера разложения его в гелии. Термоокислительная устойчивость такого полифенилена значительно ниже, чем его термическая устойчивость, а скорость потерь в весе определяется скоростью окисления образца. В этом проявляются наиболее существенные различия в характере термоокислительной деструкции олигофениленов, содержащих и не содержащих тройные связи.

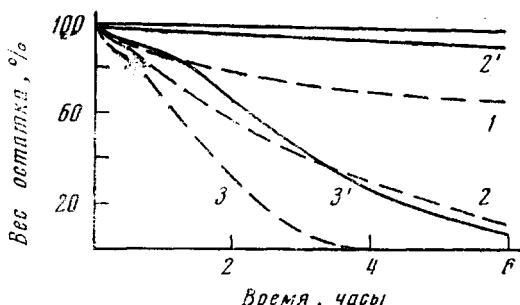


Рис. 4. Потери в весе при нагревании олигофенилена с тройными связями (1-3) и бездефектного олигофенилена (1'-3') в изотермических условиях на воздухе при 400 (1, 1'); 450 (2, 2'); и 500° (3, 3')

учесть, что весовая доля тройных связей в сополимерах не превышает 3–5%, то отчетливо видно, что роль этих групп не ограничивается только разрушением их самих; продукты их окисления служат, по-видимому, теми активными центрами, которые ускоряют термоокислительную деструкцию олигофенилена.

Таким образом, приведенные данные позволяют однозначно заключить, что термоокислительная деструкция олигофениленов, полученных совместной поликлитримеризацией ацетиленовых соединений, определяется, в первую очередь, наличием тройных связей, которые не только легко окисляются и разрушаются сами, но и ускоряют термоокислительную деструкцию полифениленовых фрагментов. Олигофенилены, не содержащие тройных связей, чрезвычайно устойчивы к термоокислительной деструкции.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А15, 35, 1973.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А15, 27, 1973.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А15, 2180, 1973.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 712.

УДК 541(64+127):547.759.32

#### КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И ЕГО ТРИЗАМЕЩЕННЫХ В РАСТВОРЕ

**В. М. Сутягин, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина,  
В. И. Берзин**

В данной работе приводятся результаты кинетических исследований полимеризации 3-хлор-(ХВК) и 3-метил-9-винилкарбазолов (МВК) в растворе бензола под действием динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК).