

в соответствии с уравнением (I). Величина k_2/k_1K определяется как из наклона прямой к оси абсцисс, так и из отрезка, отсекаемого на оси ординат; оба способа дают близкие значения k_2/k_1K : 6,6 и 7,5 соответственно.

Из анализа схемы также следует, что изменения концентраций спирта и мономера во времени описываются следующими уравнениями:

$$-\frac{d\text{CH}_3\text{OH}}{d\tau} = M \frac{K [\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 + (K - 1)[\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (\text{II})$$

$$-\frac{dM}{d\tau} = \frac{k_2}{k_1K} \cdot MK + \left(1 - \frac{k_2}{k_1K}\right) \frac{MK \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 + (K - 1)[\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (\text{III})$$

где $\tau = k_1 t c_0$ (c_0 — концентрация всех активных центров).

Величину k_1 определяли из наклона начального участка экспериментальной кривой изменения концентрации метанола во времени (уравнение (II), рис. 1, б): $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Задавая различные значения K и пользуясь полученными значениями величин k_2/k_1K и k_1 , нашли, что при $K=10$ теоретическая кривая олигомеризации, полученная численным интегрированием системы уравнений (II), (III), хорошо согласуется с экспериментальной (рис. 1, а). Отсюда, зная k_1 и K , определяли $k_2 = 1,75 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Таким образом, удалось оценить все элементарные константы процесса согласно предложенной схеме: $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 1,75 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, $K = 10$.

Методика эксперимента приведена в работе [6]. Спектры протонного резонанса были получены на спектрометре INM-3H-60 с рабочей частотой 60 МГц.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

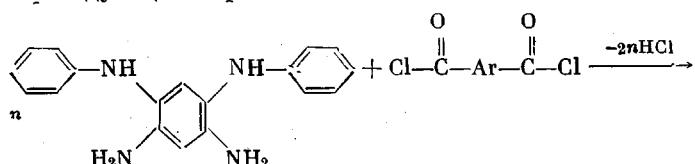
1. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша. «Мир», 1966.
2. W. Kern, E. Eberius, V. Jaacks, Makromolek. Chem., 141, 63, 1971.
3. И. С. Морозова, Е. Ф. Разводовский. Докл. АН СССР, 209, 153, 1973.
4. Дж. Попп, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 267.
5. M. Dekker, In Ring-opening polymerization, b. 2, N.Y., 1969.
6. Л. К. Пахомова, И. С. Морозова, А. А. Берлин, М. А. Маркевич, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 212, 410, 1973.

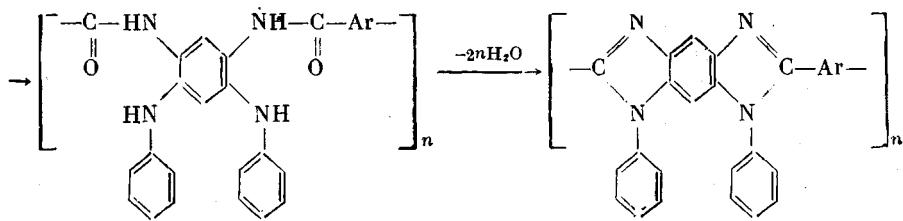
УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-(o-ФЕНИЛАМИНО)АМИДОВ

B. B. Коршак, Г. Л. Берестнева, Т. С. Астафьевая,
А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши

Ранее разработан двухстадийный метод синтеза поли-(N-фенил)бензимидазолов, позволяющий получить эти полимеры с высокими молекулярными весами [1]. Принципиальная схема этого метода синтеза может быть представлена следующим образом:





Поскольку реакция полициклогидратации поли-(*o*-фениламино)амидов (вторая стадия) осуществляется термически, представлялось интересным более подробно рассмотреть закономерности этого полимераналогичного превращения.

В качестве объекта исследования был выбран поли-[N-терефталоил-*bis*-(N'-фенил-*o*-фенилендиамин)], продукт циклогидратации которого обладает ценным комплексом свойств, сочетаю высокие термические характеристики с растворимостью в органических растворителях [1] (смесь ТХЭ с фенолом (3 : 1 по весу), трифтормукусная кислота). Полимер был синтезирован по методу [1]; $\eta_{\text{спр}} = 0,5\%$ -ного раствора в ДМФА при $25^\circ \approx 0,4 \text{ дL/g}$.

Для изучения кинетических закономерностей реакции циклогидратации поли-(*o*-фениламино)амидов использовали метод изотермического гравиметрического анализа; качественный контроль за ходом реакции осуществляли, кроме того, с помощью ИК-спектроскопии по полосе 1380 cm^{-1} , характерной для третичного атома азота.

Поскольку ранее было показано, что наличие остаточного растворителя в полимере может существенно влиять на течение реакции термической циклогидратации [2], исходные образцы поли-(*o*-фениламино)амидов подвергали специальной очистке — длительной экстракции этанолом, ацетоном, затем высоковакуумной сушке до постоянного веса. Образцы считали пригодными к исследованию, когда в хроматограммах конденсата (реакционной воде) отсутствовали пики от примесей органических веществ, участвовавших в процессах получения и пленкообразования полимера. Рассматриваемые реакции не были осложнены фазовыми переходами, поскольку, как исходный поли-(*o*-фениламино)амид, так и целевой поли-(N-фенил)-бензимидазол аморфны [1], а вклад процессов диффузионного отвода реакционной воды был сведен к минимуму благодаря проведению реакции на тонких слоях мелкодисперсных порошков и пленках ($30-40 \text{ мкм}$) и от опыта к опыту оставался постоянным.

Поскольку ранее на модельных соединениях было показано [3], что исследуемый процесс циклогидратации термодинамически разрешен при $\sim 130^\circ \text{C}$, изучение кинетических закономерностей процесса проводили выше указанной температуры в интервале $150-312^\circ \text{C}$.

Вместе с тем, согласно данным измерения температурной зависимости $C_p = f(T^\circ, \text{K})$ и равновесного давления паров воды циклогидратации (рис. 1) [4], процесс начинает развиваться лишь выше 200°C . Это может быть связано с тем, что процесс циклогидратации лимитируется кинетическими факторами. Необходимо отметить, что аналогичное явление наблюдается при термической циклогидратации модельного соединения — N-бензоил-*o*-аминодифениламина в 1,2-дифенилбензимидазол. Так, несмотря на то, что процесс термической циклогидратации термодинамически разрешен при температурах ниже 410°K , отщепление воды от N-бензоил-*o*-аминодифениламина начинается только при температуре, превышающей температуру его плавления ($409,6^\circ \text{K}$) — при 510°K [3].

Максимуму теплоемкости, ответственному за протекание процесса циклогидратации (рис. 1) предшествует небольшой размытый скачок теплоемкости, наличие которого связывали с расстекловыванием преполимера в области $410-440^\circ \text{K}$. Однако прогревание его при $160-200^\circ \text{C}$, как показали результаты ИК-спектроскопии и изотермической термогравиметрии, не приводит к возникновению бензимидазольных фрагментов.

Рассмотрение кинетических кривых циклогидратации поли-(*o*-фениламино)амида (рис. 2) показывает, что характер функциональной зависи-

мости аналогичен наблюдавшимся ранее при циклизации полиамидокислот, поли-*o*-оксиамидов и полигидразидов [4–6], т. е. носит также предельный характер. Такой характер кривых, как было показано ранее [6], обусловлен не исчерпыванием исходных реакционных групп в процессе реакции, а дезактивацией их вследствие потери подвижности макромолекул из-за увеличения числа циклических фрагментов в цепи. Поэтому образование конфигурации циклизующегося фрагмента близкой к переходному состоянию реакции должно реализовываться с возрастающими трудностями из-за уменьшения числа связей, способных к внутреннему вращению. Это

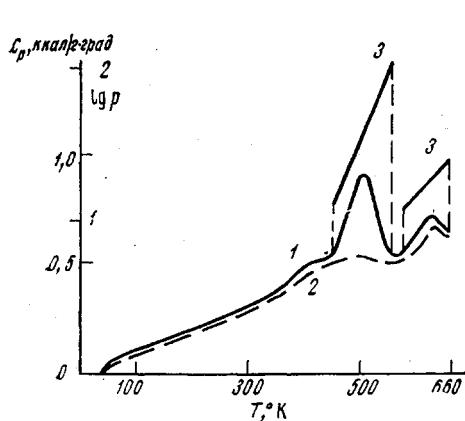


Рис. 1

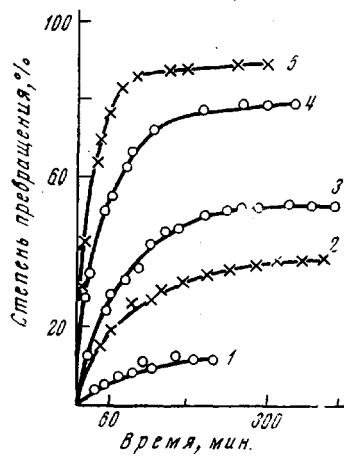


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости поли-(*o*-фениламино)амида (1) и поли-(*N*-фенил)бензимидазола (2) и равновесного давления паров воды реакции поликлодегидратации поли-(*o*-фениламино)амида (3)

Рис. 2. Кинетические кривые термической циклодегидратации поли-(*o*-фениламино)-амида при 240 (1), 267 (2), 284 (3), 294 (4) и 312° С (5)

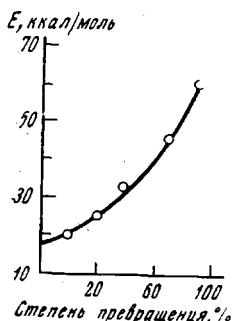


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии активации циклодегидратации от степени превращения поли-(*o*-фениламино)амида

проявляется в увеличении эффективной энергии активации с ростом степени превращения (рис. 3).

Вследствие этого константа скорости реакции внутримолекулярной циклодегидратации, рассчитанная по кинетическому уравнению реакций первого порядка, не является истинной константой процесса в целом, так как убывает с увеличением степени превращения.

Таким образом, выявленные закономерности поликлодегидратации поли-(*o*-фениламино)амида, аналогичны наблюдаемым при циклизации полиамидокислот, полигидразидов и др. Поскольку природа химического акта превращения у этих соединений различна, можно связать такое общее для всех них специфическое течение реакций с полимерной природой реагента и особенностями проведения реакций в твердой конденсированной фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Тугуши, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, В. Г. Данилов, Г. М. Черкасова, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A15, 969, 1973.
2. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
3. Д. С. Тугуши, Диссертация, 1972.
4. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.

УДК 541.64:532.78

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЕ

**О. В. Романкевич, А. Н. Гопкало, Л. В. Гржималовская,
А. В. Юдин**

При смещении термодинамически несовместимых полимеров частицы одного из них распределяются в другом с образованием дисперсной фазы. При этом число частиц дисперсной фазы может варьироваться в широких пределах.

При кристаллизации полиоксиметилена (ПОМ) в зависимости от условий проведения этого процесса в 1 см³ может содержаться от 10³ до 10⁸ предшествующих зародышей [1, 2]. Очевидно, что, если 1 см³ ПОМ будет диспергирован в полимерной дисперсионной среде со средним размером частиц 10 мкм, то общее число частиц ПОМ будет больше, чем число предшествующих зародышей.

На основании изложенного можно предположить, что в смесях полимеров, содержащих в качестве дисперсной фазы кристаллизующийся полимер, кристаллизация части диспергированного полимера в ряде случаев будет проходить на зародышах гомогенного типа (псевдо- или собственно гомогенных).

Косвенным подтверждением правильности этого предположения служит работа [3]. В ней показано, что более 50% частиц полиэтилена (ПЭ), диспергированного в низкомолекулярной дисперсионной среде, способно к кристаллизации в интервале температур 85–87°, а процесс кристаллизации в целом заканчивается лишь при 84°. На основании результатов эксперимента авторами этой работы был сделан вывод о кристаллизации доли капель расплава ПЭ при большем переохлаждении за счет образования гомогенных зародышей.

Цель данной работы – проверить, реализуется ли такое положение в системах с полимерной дисперсионной средой. Объектами исследования служили смеси полимеров, содержащие в качестве дисперсной фазы ПЭ и ПОМ.

Экспериментальная часть

Зависимость объемной доли закристаллизованного полимера от температуры кристаллизации при охлаждении расплава с постоянной скоростью получали, используя метод деполяризации света [4–6].

Зависимость числовой доли закристаллизовавшихся капель расплава полимера в дисперсии от температуры кристаллизации получали путем подсчета числа час-