

меров ОП и МОБ: активность ОП больше, чем МОБ, и ее основность также больше по сравнению с МОБ.

Рассмотрим, как проявляется влияние стерического эффекта. По величине заместителя окиси располагаются в порядке ОП < МОБ < МОД < АГЭ (III), противоположном ряду I активностей этих окисей: активность мономеров тем больше, чем меньше размер заместителя.

Сложная структура использованного нами катализитического комплекса [10] создает пространственные затруднения для координации мономера на атоме металла, которые усиливаются по мере увеличения размера заместителя в молекуле мономера, вследствие чего при одинаковой основности (ряд II) пространственный фактор (ряд III) оказывает решающее влияние на уменьшение относительной реакционной способности мономеров (ряд I).

Были изучены скорости гомополимеризации мономеров (ОП, МОБ, АГЭ, рис. 2). Окиси по скорости гомополимеризации располагаются в тот же ряд, что и по относительной реакционной способности при сополимеризации; наибольшая скорость характерна для ОП, наименьшая — АГЭ, скорости гомополимеризации мономеров уменьшаются по мере возрастания размера заместителя.

Выражаем глубокую признательность М. И. Фарберову, А. В. Бондаренко за предоставление моноокиси бутадиена и Н. И. Поповой за предоставление моноокиси диаллила.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
4 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gruber, D. Meyer, D. Swart, K. Weinstock, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 3, 194, 1964.
2. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, А. Н. Макашина, В. Н. Рейх, О. П. Галанов, Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1968, № 8, 2.
3. Polymer Age, 1973, v. 4, p. 89.
4. F. E. Bailey, H. G. France, J. Polymer Sci., 45, 243, 1960.
5. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. М. Хомутова, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
6. E. I. Vandenberg, Пат. США 3135705, 1964.
7. S. G. Gallo, N. K. Wiese, Y. F. Nelson, Industr. and Engng Chem., 40, 1277, 1948.
8. Г. Н. Горшкова, З. В. Баринова, В. Т. Александри, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
9. M. F. Fineman, S. D. Ress, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
10. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.

УДК 541(64+24):542.954

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИ-(*m*-ФЕНИЛЕН)ИЗОФТАЛАМИДА, ПОЛУЧЕННОГО НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ

И. К. Некрасов, Б. И. Жиздюк, Р. Н. Лукъянова

За последние годы большое распространение получил метод необратимой (низкотемпературной) поликонденсации [1–3]. Этим способом получают, например, основные типы новых термостойких полимеров.

Настоящая работа посвящена анализу МВР поли-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФИА), полученного низкотемпературной поликонденсацией в растворе в ДМАА [3]. Исследовано влияние стехиометрического соот-

ношения, содержания воды в растворе (гидролиз дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК)) и способа синтеза.

МВР ПФИА определяли методом скоростной седиментации в системе ДМФА – 0,25% LiCl с учетом поправки на диффузионное расширение границы и зависимость коэффициентов седиментации от давления и концентрации; расчет МВР выполняли на ЭЦВМ [4]. Ошибка в определении параметров распределений составляла 5–10%.

Для синтеза использовали *m*-фенилендиамин (ФДА), ХАИК, ДМАА марки х.ч., непосредственно перед опытами их дополнительно перегоняли. Начальная температура раствора ФДА в ДМАА составляла –15°; в процессе поликонденсации температура возрастала до 0°. ХАИК добавляли в раствор в измельченном виде. Использовали реактор емкостью 0,2 л; концентрация мономеров 0,85 моль/л. Серии опытов повторяли два-три раза.

Стехиометрическое соотношение. Образцы ПФИА, полученные при различном стехиометрическом соотношении мономеров, синтезировали в две стадии. Вначале был получен раствор форполимера при соотношении ФДА : ХАИК = 100 : 95, и затем к нему добавляли различные количества ХАИК. Из рис. 1, а видно, что при низкой степени завершенности процесса (более низком среднем молекулярном весе) МВР бимодально, а при эквимольном соотношении мономеров получен высокомолекулярный

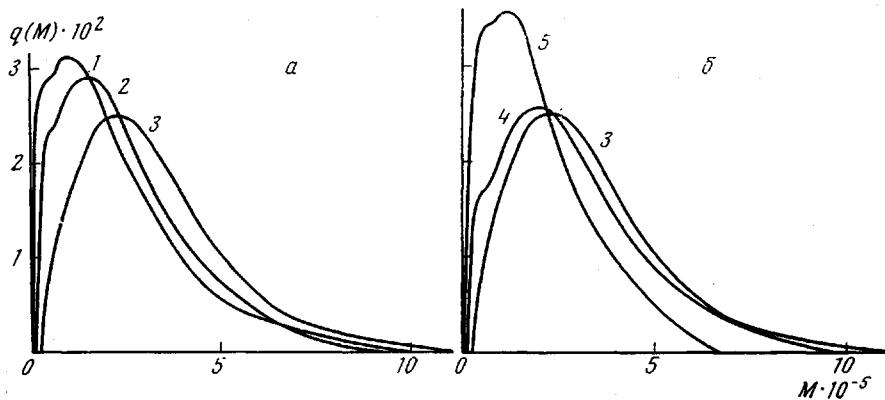


Рис. 1. МВР образцов ПФИА, полученных в две стадии при недостатке (а) и избытке ХАИК (б). Здесь и на рис. 4 цифры у кривых – номера образцов в таблице

полимер с одномодальной кривой МВР. Аналогичные результаты получены для образцов ПФИА, синтезированных при избытке ХАИК (рис. 1, б). Как видно из рисунка, при проведении процесса на большую глубину высота низкомолекулярного максимума уменьшается и сливается с основным максимумом. В соответствии с работой [5], если начальное распределение бимодально, то в процессе необратимой поликонденсации бимодальность МВР сохраняется. Нарушение бимодальности можно объяснить уменьшением константы скорости основной реакции при увеличении молекулярного веса, но скорее всего это связано с диффузионным контролем реакции соединения длинных цепочек.

В таблице приведены значения основных параметров исследованных образцов ПФИА. Высказанную гипотезу подтверждают два факта: 1) при отношении мономеров 1 : 1 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,48$, что заметно меньше двух (опыты 3, 10, таблица); 2) существенно, что при низких степенях завершенности реакции это отношение больше двух, т. е. проведение процесса на большую глубину сопровождается сужением распределения. Уширение МВР на ранних стадиях могло произойти вследствие макроскопической гетерогенности реакционного объема при добавлении гранул ХАИК в раствор ФДА в ДМАА.

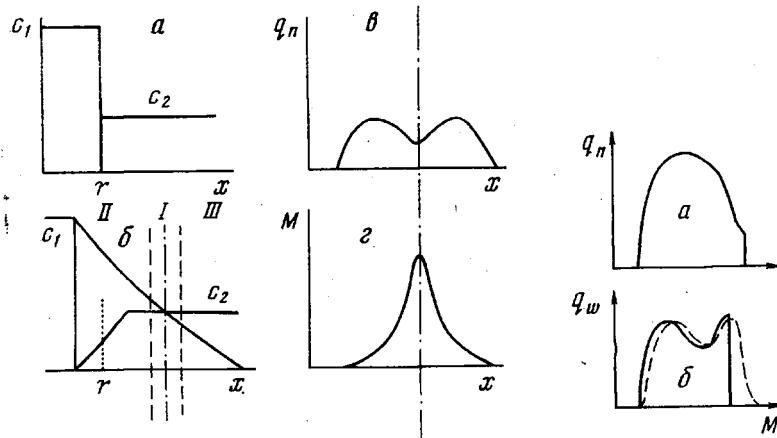


Рис. 2. Схематическое изображение реакционной зоны при синтезе ПФИА в растворе, x — расстояние от центра шарика ХАИК радиуса r :

a — концентрации ХАИК и ФДА в начальный момент времени; b — градиенты концентраций мономеров во время синтеза; c — численная функция распределения q_n олигомеров; d — молекулярный вес M олигомеров

Рис. 3. Численная q_n (а) и весовая q_w (б) начальные функции распределения олигомеров ПФИА. Пунктирная линия на рис. 3, б соответствует следующему моменту времени

Экстраполируя полученные данные на начало процесса, можно сделать вывод о бимодальности МВР форполимера и дать следующее объяснение этому факту.

На рис. 2 дано схематическое изображение процессов в зоне реакции, т. е. вблизи гранул ХАИК. Поскольку синтез ПФИА не контролируется диффузией [3, 6], и скорости растворения и диффузии ХАИК велики по сравнению со скоростью роста полимерных цепей, можно сделать следующее предположение. Допустим, что до некоторого момента времени раствора-

Молекулярно-весовые параметры образцов ПФИА

Опыт, №	Условия синтеза	$[\eta], \text{дл}^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\sigma_w \cdot 10^{-4}$
	Добавление ХАИК на второй стадии, мол. % **				
1	4,60	1,73	2,42	2,44	1,85
2	4,95	2,08	2,59	1,74	1,66
3	5,00	3,04	3,33	1,48	1,90
4	5,06	2,66	2,98	1,77	1,85
5	5,30	1,84	2,04	1,85	1,33
	Содержание воды в растворе, %				
6	0	2,08 ***	2,38	2,24	1,57
7	0,02	1,73 ***	2,08	1,77	1,29
8	0,04	1,45 ***	1,64	2,00	1,08
9	0,08	1,07 ***	1,27	2,29	0,91
	Способ синтеза:				
10	Раствор	3,60	3,84	1,64	2,36
11	Эмульсия	2,34	3,41	5,31	2,80

* σ_w — геометрическая ширина МВР (абсолютная полидисперсность).

** На первой стадии добавлено 95 мол. % ХАИК.

*** $[\eta]$ вычислена по значению $\eta_{\text{уд}}$ при концентрации 0,5 г/дл.

рение и диффузия ХАИК проходят, не нарушаясь реакциями роста (рис. 2, б), а затем при стационарном распределении мономеров идут реакции, приводящие к образованию начального низкомолекулярного полимера. Реакционную зону можно разделить на части I—III (рис. 2, б).

В части I соотношение $c_1 : c_2 = 1$ (c_1 и c_2 — концентрации ХАИК и ФДА в начальный момент времени соответственно), здесь возникают наиболее длинные цепочки. В частях II и III $c_1 : c_2 \neq 1$ и получаются олигомеры. Молекулярные веса и концентрации цепочек фортополимера в зоне реакции даны на рис. 2, в, г. Не ограничивая общности рассуждений, при подобном качественном рассмотрении процесса можно пренебречь дискретностью

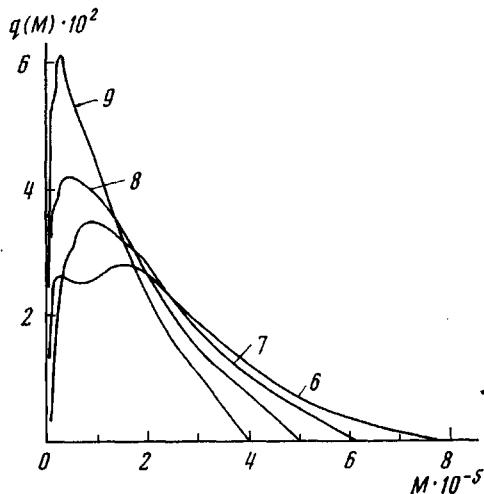


Рис. 4. МВР образцов ПФИА, полученных при различном содержании воды в растворе

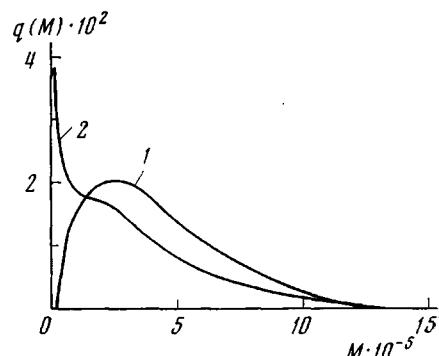


Рис. 5. МВР образцов ПФИА, синтезированных в растворе (1) и эмульсионным методом (2)

распределения. Результатирующие численная q_n и весовая q_w функции МВР изображены на рис. 3; пунктиром нанесена кривая МВР при дальнейшем росте цепей.

Таким образом, исходное распределение при синтезе ПФИА добавлением гранул ХАИК в раствор ФДА в ДМАА должно быть бимодальным, поскольку около каждой частицы ХАИК получается МВР с двумя максимумами. Перемешивание раствора приводит к случайному перекрыванию локальных реакционных зон и сообщает процессу статистический характер, что, по Германсу, уже не может изменить тип МВР, которое остается бимодальным.

Гидролиз ХАИК. На рис. 4 представлены кривые МВР образцов ПФИА, полученных при добавлении в раствор воды, способствующей гидролизу группы COCl . Получены бимодальные распределения, и вновь более низким молекулярным весам соответствует несколько большая относительная полидисперсность (таблица).

Способ синтеза. На рис. 5 показаны МВР образцов ПФИА, полученных в растворе и эмульсионным способом. Эмульсионный полимер характеризуется большим содержанием низкомолекулярных фракций и большей полидисперсностью. Бимодальность МВР этого полимера [7] можно объяснить аналогичным образом, рассматривая концентрационные градиенты при диффузии МФДА в капли органической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
3. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
4. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A17, 439, 1975.
5. J. J. Hermans, Makromolek. Chem., 87, 21, 1965.
6. Л. Б. Соколов, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, Казань, «Наука», 1973, стр. 72.
7. И. К. Некрасов, Т. В. Кудим, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A14, 789, 1972.

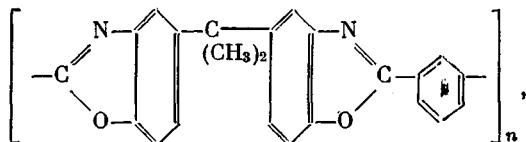
УДК 541.64 : 542.943

О ВОЗМОЖНОСТИ ТОРМОЖЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ

**И. А. Серенкова, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин,
Ю. А. Шляпников**

В работе [1] показано, что при окислении полибензоксазолов (ПБО) ниже 350° химическому превращению подвергаются в основном алифатические фрагменты полимерной цепи, что сближает эту реакцию с реакцией окисления полиолефинов. Следовало ожидать, что окисление ПБО, содержащих алифатические фрагменты, при температурах до 270—290° будут тормозить те же ингибиторы, которые используются для стабилизации полиолефинов в тех же условиях [2].

В качестве объекта исследования использовали ПБО строения



имеющий сравнительно низкую температуру плавления (~300°), что позволяло легко смешивать этот полимер с ингибитором. Ингибитором слу-

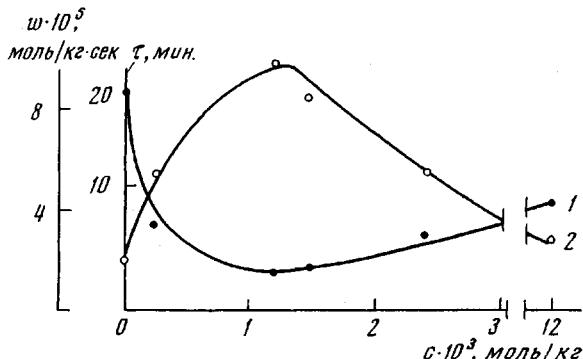


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПБО (1) и скорости поглощения O_2 после периода индукции (2) от концентрации ингибитора (250°, кислород, 150 torr)

жил N,N' -ди- β -нафтилпарафенилендиамин, являющийся наименее летучим среди промышленных ингибиторов класса ароматических аминов.

Ингибитор смешивали с полимером, прогревая механическую смесь в эвакуированных ампулах при 300°. В остальном методика работы совпадала с описанной в [2].