

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.

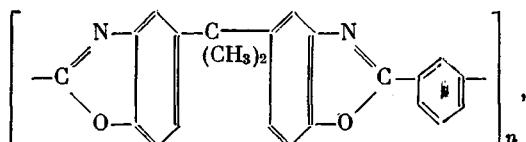
УДК 541.64 : 542.943

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-

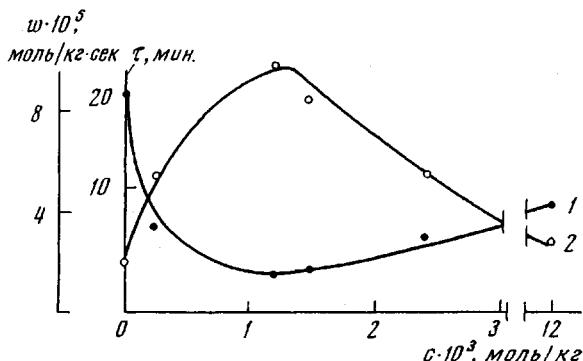


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПБО (1) и скорости поглощения O_2 после периода индукции (2) от концентрации ингибитора (250°, кислород, 150 torr)

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].

Как видно из рис. 1, добавление ингибитора к ПБО приводит к появлению заметных периодов индукции τ , если окисление проводится при 250° . Величина τ растет с концентрацией ингибитора c до $c \approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, после чего быстро убывает. Однако действие ингибитора продолжается и после окончания периода индукции, причем скорость поглощения кислорода и на стадии, следующей за периодом индукции, снижается с уменьшением концентрации до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, после чего медленно возрастает.

Если окисление протекает при 270° , период индукции как в отсутствие ингибитора, так и в его присутствии не наблюдается. Однако начальная

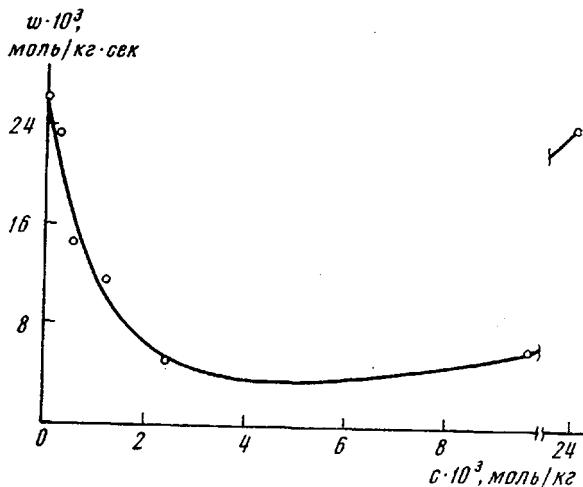


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения O_2 при окислении ПБО от концентрации ингибитора (270° , кислород, 150 тор)

скорость поглощения кислорода изменяется с концентрацией ингибитора по тому же закону, проходя через минимум при $c=5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, и возрастает до первоначальной величины при $c=2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (рис. 2).

Поскольку остаточная концентрация ингибитора, сохраняющаяся в окисляющемся образце после окончания периода индукции, обычно лишь слабо зависит от его начальной концентрации [3], то снижение скорости поглощения кислорода на второй стадии процесса, наблюдаемое при 250° , объясняется действием не самого ингибитора, а продуктов его превращения. Причина появления максимумов на кривой зависимости периода индукции от концентрации индивидуального ингибитора рассмотрена в работе [4]. Как видно из приведенных данных, температурная граница, при которой ингибитор еще удлиняет период индукции окисления полибензоксазола, лежит между 250 и 270° .

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

Поступила в редакцию
12 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б16, 493, 1974.
2. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А15, 1959, 1973.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 106.
4. Ю. Р. Юрзените, Ю. А. Шляпников, П. А. Кайкарис, Я. П. Карапашкене, Высокомолек. соед., Б14, 703, 1972.