

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-9-ФЛУОРЕННОВОГО ЭФИРА

О. Г. Акперов, Э. А. Джрафрова

Цель настоящей работы — изучение полимеризации аллил-9-флуоренилового эфира (АФЭ) в присутствии безводного хлорного олова и определение некоторых кинетических параметров реакции.

АФЭ синтезировали по методике [1], т. пл. 49,5–50° (лит. данные 50° [2]).

Катализатор применяли в виде свежеприготовленного 30%-ного раствора в абсолютном этиловом спирте. *n*-Ксилол, применяемый в качестве растворителя, перегоняли и высушивали над CaCl_2 .

Полимеризацию проводили в ампулах, в атмосфере сухого азота. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,25^\circ$. Полимер осаждали из раствора в ксилоле шесть-восемь раз изооктаном. Сушку полимера до постоянного веса проводили в вакууме при 60°. ПАФЭ представлял собой коричневую, хрупкую массу. Молекулярный вес определяли криоскопически.

Для выявления условий полимеризации, способствующих увеличению выхода и молекулярного веса полученного полимера, была проведена серия опытов при различных температурах, времени, концентрациях мономера и катализатора. Установлено, что полимеризация АФЭ протекает при

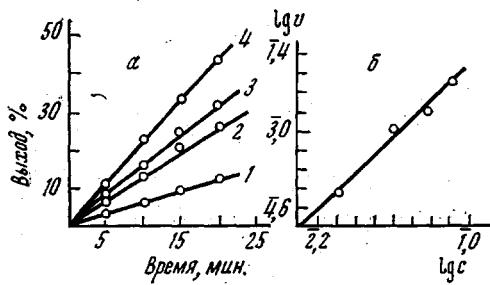


Рис. 1

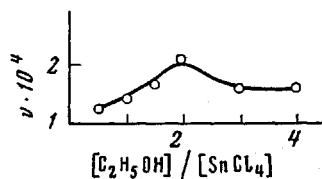


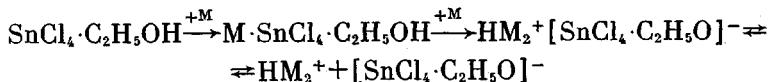
Рис. 2

Кинетические кривые при различной концентрации SnCl_4 (а) и зависимость $\lg v$ от $\lg c$ (б); $[\text{SnCl}_4] \cdot 10^2$, моль/л: 1 - 2,03; 2 - 4,07; 3 - 6,1; 4 - 8,4

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от соотношения $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] / [\text{SnCl}_4]$; $[\text{АФЭ}] = 4,77$; $[\text{SnCl}_4] = 4,07 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 140°, продолжительность — 2 часа

сравнительно высоких температурах (120–160°). В зависимости от концентрации мономера и катализатора, а также от продолжительности реакции выход полимера и его молекулярный вес изменялись от 20 до 65% и от 1000 до 3000 соответственно. Как обычно при катионной полимеризации изменение концентрации катализатора влияет на выход, но почти не отражается на молекулярном весе. При увеличении концентрации АФЭ и продолжительности реакции наблюдается возрастание выхода и молекулярного веса полимера.

Для определения порядка реакции по катализатору и мономеру были поставлены серии опытов при различных концентрациях катализатора (рис. 1) и мономера. Скорости полимеризации определяли по выходу за 30 мин. Порядок реакции по мономеру равен трем, по катализатору — единице. Высокий порядок по мономеру, характерный для катионной полимеризации в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, указывает на участие двух мономерных молекул в стадии иницирования:



Однако следует учесть стехиометрический состав комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Известно, что хлорное олово образует с различными O-, S-, N-содержащими сокаталлизаторами комплексы различного состава, из которых наиболее активны при катионной полимеризации комплексы состава $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}$ (C — сокаталлизатор) [3, 4], причем, инициирующая способность $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связана с образованием моногидрата трихлороловянной кислоты, дающей с двумя молекулами мономера активный карбкатион.

Действительно, изученная нами зависимость скорости полимеризации АФЭ от соотношения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{SnCl}_4$ имеет максимум при $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{SnCl}_4 = 2$.

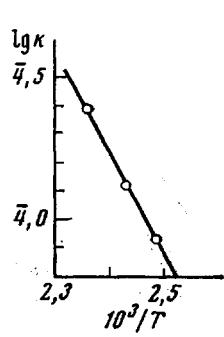


Рис. 3. Зависимость $lg k$ от $1/T$

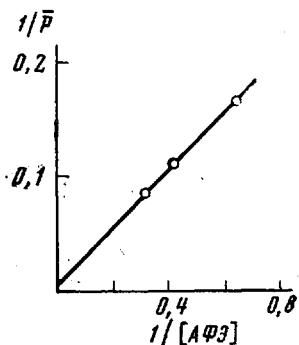
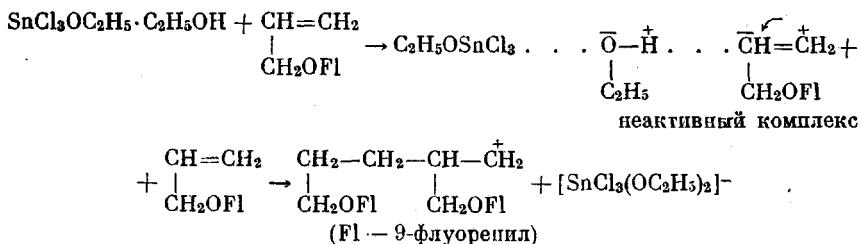


Рис. 4. Зависимость $1/P$ от $1/[АФЭ]$ при 140° , 4 часа, $[\text{SnCl}_4] = 4,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$\text{OH}/\text{SnCl}_4 = 2$, что указывает на инициирующую активность комплекса состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис. 2). Исходя из полученных кинетических данных, мы предполагаем, что образование активных центров при полимеризации АФЭ в системе $\text{SnCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - n\text{-ксилол}$ осуществляется по следующей схеме:



С целью определения суммарной константы скорости были поставлены серии опытов при 130 , 140 и 150° с постоянными концентрациями мономера и катализатора и вычислены скорости реакции на прямолинейных участках (30 мин.) кинетических кривых. Константа скорости для каждой температуры вычислена из уравнения

$$w = k[\text{АФЭ}]^3 \cdot [\text{SnCl}_4]$$

и при 130 , 140 и 150° равна $8,0 \cdot 10^{-5}$, $1,28 \cdot 10^{-4}$ и $2,4 \cdot 10^{-4}$ л³/моль³·сек соответственно. Зависимость $lg k$ от $1/T$ в аррениусовых координатах (рис. 3) дает суммарную энергию активации $17,2$ ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель равен $3,75 \cdot 10^6$. Найденные кинетические па-

метры позволили описать скорости реакции полимеризации АФЭ в *n*-ксиоле в присутствии хлорного олова следующим суммарным уравнением:

$$w = 3,75 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{17200}{RT}} [\text{АФЭ}]^2 [\text{SnCl}_4]$$

На рис. 4 показана зависимость $1/\bar{P}$ от $1/[\text{АФЭ}]$, на основании которой были оценены соотношения констант роста, обрыва и передачи на мономер. Оказалось, что $k_o/k_p = 2,5 \cdot 10^{-1}$, а $k_{\text{пм}}/k_p = 7,0 \cdot 10^{-3}$.

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Г. Акперов, Э. А. Джабарова, Уч. зап. Азерб. гос. ун-та, серия химич. н., 1973, № 3.
2. G. Wittig, H. Döser, J. Lorenz, Liebigs Ann. Chem., 562, 192, 1949.
3. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
4. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965.

УДК 539.2:541.64

СТРУКТУРНАЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЛОКОН ИЗ СМЕСЕЙ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. И. Кудрявцев, Р. Г. Федорова

В последнее время появились работы, в которых указывается на возможность улучшения физико-механических свойств термостойких волокон за счет формования их из смесей жесткоцепных полимеров [1]. Однако в названных работах отсутствуют сведения о термических свойствах таких волокон, хотя это представляет несомненный интерес.

Цель данной работы — исследование механических и термомеханических свойств термостойких волокон, полученных из смесей на основе ароматического полиамида (ПА) и полиамидокислоты (ПАК).

В качестве объектов исследования использовали смесь из полипарадифенильсульфонтерефталамида (ПСА) и ПАК, синтезируемой из диангидрида 3,3',4,4'-дифенитетракарбоновой кислоты и диаминодифенилосида, а также смесь из полиметафенилензофталамида (ПМФА) и ПАК того же состава.

Указанные смеси были термодинамически несовместимы и при длительном стоянии расслаивались. Однако при тонком диспергировании в ДМАА они достаточно устойчивы в течение 1–2 суток. Для исследований применяли растворы общей концентрации 10% массы в ДМАА. Исходные полимеры имели $\eta_{\text{пп}} = 4,4$; 3,0 и 3,2 дL/g для ПМФА, ПСА и ПАК соответственно. Волокна формировали из смесей полимеров с соотношениями ПА : ПАК, равными 90 : 10, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 10 : 90, по мокрому методу в водно-органическую ванну (состав: 45% ДМАА и 55% H_2O). Пластико-формирование вытягивание составляло 200%. Свежесформированное волокно подвергали химической имидизации, а затем термическому вытягиванию на 150–200% при 450–480°.

Пленки готовили путем осаждения из 10%-ных растворов смесей гомополимеров в осадительную ванну, содержащую 70% этанола и 30% воды; промывали 96%-ным этанолом, высушивали в вакууме – 5 torr при комнатной температуре в течение 24 час. и подвергали имидизации. Термостабильность гомополимеров и пленок из смесей на их основе [2] изучали на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей.

Физико-механические свойства волокон исследовали по стандартной методике [3].

Термостойкость волокон оценивали путем измерения их прочности до и после выдерживания при 350–400° в течение определенного времени. Термостойкость выражали процентом сохранения прочности волокна после высокотемпературной экспозиции в сравнении с прочностью при 20°.