

вытянутыми макромолекулами) высокомолекулярного (порядка  $2 \cdot 10^5$ ) ПДМС в количестве до 5% не приводит к каким-либо заметным изменениям. И количество образующихся зародышей сферолитов, и скорость их роста остаются прежними.

Введение же очень незначительного количества высокомолекулярного полимера в полимер с молекулярным весом выше  $6 \cdot 10^3$  существенно повышает скорость кристаллизации последнего. Очевидно, высокомолекулярная цепь, складываясь, служит зародышем при кристаллизации со складчатыми макромолекулами, но не является при этом зародышем в случае кристаллизации с вытянутыми макромолекулами. Это проливает некоторый свет на высокую селективность полимеров по отношению к гетерогенным включениям, некоторые из которых существенно повышают скорость кристаллизации, в то время как другие не изменяют ее.

Исходя из того, что характер экстремальной зависимости скорости кристаллизации от молекулярного веса в широком диапазоне молекулярных весов аналогичен у ПДМС и полиэтиленгликолей, можно предположить, что эта зависимость имеет общий характер для полимеров. Разумеется, структура цепи и, прежде всего, ее гибкость, а также структура элементарной ячейки должны вносить в эту зависимость ряд особенностей. Однако отсутствие такого рода исследований, кроме [1] и описанных в данной работе, не позволяет провести сопоставления зависимостей кинетики кристаллизации от молекулярного веса для различных классов полимеров.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слоимский, Ю. К. Годовский, Н. М. Гарбар, *Высокомолек. соед.*, А15, 815, 1973.
2. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слоимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, *Высокомолек. соед.*, А11, 2444, 1969.
3. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, И. Ф. Манучарова, *Высокомолек. соед.*, Б10, 773, 1968.
4. В. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, v. 1, N.Y., 1973.

УДК 541.64:547.241

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИОКСИАРИЛЕНОКСИФОСФАЗЕНОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

*А. А. Кудряшов, В. Н. Китаев, В. В. Киреев,  
В. В. Коршак*

Продукты поликонденсации двухатомных фенолов и хлорциклофосфазенов (в частности, гексахлорциклотрифосфазотриена) негорючи, отличаются термостойкостью и другими ценными свойствами [1]. Однако высокая функциональность исходных хлорциклофосфазенов часто является причиной образования неплавких нерастворимых полимеров уже на ранних стадиях поликонденсации. Поэтому в последнее время для синтеза полиоксиариленоксифосфазенов все чаще применяют хлорциклофосфазены, в которых часть атомов хлора замещена на инертные радикалы [2—5]; однако сведения о закономерностях поликонденсации органохлорциклофосфазенов с дифенолами в литературе практически отсутствуют.



Поликонденсация ТХТФ с дифенолами по методу I (в сульфолане) без акцептора HCl начинается выше 180°. В связи со сложностью процесса и изменяющейся активностью атомов хлора в цикле по мере их замещения обработку кинетических кривых поликонденсации равномольных количеств исходных веществ проводили до 50%-ной завершенности реакции. Замещение первого атома хлора в ТХТФ протекает как реакция первого порядка, причем первый порядок наблюдается по ТХТФ и нулевой по дифенолу (рис. 1). Об определяющем влиянии на скорость поликонденсации концентрации хлорфосфазена свидетельствуют и близкие значения констант скоростей реакции для различных дифенолов (таблица).

Кинетические параметры начальной стадии поликонденсации ТХТФ с дифенолами  
(Соотношение реагентов равномольное, концентрация в сульфолане 0,01 моль/л)

Дифенол	T, °C	k, мин <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , ккал/моль
Гидрохинон	210	0,00823	17,6
	220	0,01600	
	230	0,01725	
Резорцин	210	0,00847	22,7
	220	0,01600	
	230	0,01980	
Дифенилолпропан	210	0,00658	19,0
	220	0,00910	
	230	0,01428	
Диоксидифенилсульфон	190	0,00476	13,7
	200	0,00625	
	220	0,01065	

После количественного выделения HCl по реакции (1) к реакционной смеси добавляли тот же дифенол из расчета один моль на осново-моль образовавшегося полимера (реакция (2)). Оказалось, что реакция (2) с заметной скоростью протекает при более низких температурах (рис. 2), причем этот процесс подчиняется уже закономерностям реакции второго порядка с частными порядками по реагентам, равными единице.

Константа скорости *k* реакции полимера на основе равномольных количеств ТХТФ и гидрохинона с этим же дифенолом в сульфолане (0,01 моль/л) при 200° равна 0,72 л/моль·мин, а энергия активации *E<sub>a</sub>* в интервале 180—200° составляет 19,6 ккал/моль.

О различающихся механизмах процессов замещения первого и последующих атомов хлора в ТХТФ свидетельствует также порядок реакции (3), равный 1,45—1,55 и обусловленный, видимо, конкурирующим протеканием моно- и бимолекулярных процессов замещения, характерных для реакций (1) и (2) соответственно.

При проведении реакции (1) по методу II (в нитробензоле с трибутиламином) сохраняется общий первый порядок реакции, но она протекает при более низких температурах. Так, константа скорости взаимодействия равномольных количеств гидрохинона и ТХТФ при 153° и концентрации реагентов 0,333 моль/л равна 0,0148 мин<sup>-1</sup>, а энергия активации в интервале 129—153° составляет 16,4 ккал/моль. Реакция (3) в присутствии  $Vu_3N$  имеет второй порядок.

Как и в случае поликонденсации дифенолов с гексахлорциклотрифосфазотриеном [7] первый порядок может быть обусловлен определяющим влиянием на скорость реакции мономолекулярного процесса ионизации связи P—Cl. После введения электроноакцепторного оксиароматического

заместителя полярность остающихся в цикле связей P—Cl понижается, уменьшается вероятность их ионизации и возрастает вероятность протекания бимолекулярных реакций типа  $S_N2$ .

При осуществлении реакции (1) методами I и II образуются серые порошкообразные полимеры, растворимые в сульфолане, нитробензоле, хлороформе. Реакции (2) и (3) по методам I и II приводят к получению полимеров, частично растворимых только в сульфолане и нитробензоле. Поликонденсация в пиридине за 15—20 час. приводит к образованию растворимых в ацетоне, диметилформамиде и пиридине полимеров, однако при дальнейшем увеличении продолжительности процесса начинает повышаться доля гелевой фракции, которая преобладает при проведении реакций (2) и (3). Элементный состав синтезированных полимеров совпадает с вычисленным для структур, образующихся по реакциям (1) — (3). ИК-спектры содержат полосы  $715$  и  $1300$   $см^{-1}$  (P=N),  $930—950$  и  $1160—1190$   $см^{-1}$  (P—O—C),  $1435$   $см^{-1}$  (P—C). ИК-спектры полимеров, полученных по реакциям (2) и (3), содержат максимумы OH-групп при  $3400—3600$   $см^{-1}$ . На спектрах полимеров, образующихся по реакции (1), имеются полосы связей P—Cl ( $440—580$   $см^{-1}$ ). По данным термомеханических испытаний полимеры на основе ТХТФ и дифенолов начинают размягчаться при  $150—310^{\circ}$ , в интервале  $240—300^{\circ}$  происходит завершение реакций остаточных функциональных групп (особенно у полимеров, синтезированных по реакции (3)), приводящее к повышению молекулярного веса и замедлению течения. Полностью полимеры протекают в зависимости от метода получения при  $200—400^{\circ}$ . При нагревании на воздухе продукты поликонденсации ТХТФ и дифенолов начинают терять в весе при  $380—410^{\circ}$ .

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
9 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
2. Пат. США 3382214, 1968; РЖХим 1969, 15С340.
3. Пат. США 3468981, 1969; РЖХим 1970, 17С323П.
4. Японск. пат. 22224, 1971; РЖХим 1972, 2С341П.
5. Пат. США 3453235, 1969; РЖХим 1970, 15С584.
6. В. А. Быков, В. П. Попилин, В. Г. Саргания, В. В. Киреев, И. Б. Телкова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, стр. 100.
7. В. В. Киреев, Диссертация, 1964.

УДК 541.64:547.458:536.7

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ДЕКСТРАН — ВОДА

М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминь, Ф. Ф. Ткаченко

Известно [1], что фазовое равновесие растворов полимеров определяется их концентрацией и температурой. При некоторых значениях этих параметров происходит разделение раствора на две фазы. Причем равновесие между этими фазами может быть аморфным или кристаллическим. В случае аморфного равновесия обе фазы представляют собой насыщенные растворы одного компонента в другом. При кристаллическом равновесии одна фаза представляет собой кристаллический осадок одного из компонентов, а вторая фаза — насыщенный раствор этого компонента в другом компоненте.