

У большинства полимерных пар разница параметров χ весьма велика. Лишь для системы ДАЦ — ПВП — уксусная кислота разность $\chi_{1s} - \chi_{2s}$ сравнительно мала (0,04). Но тогда, учитывая вид зависимости $\chi_{12} = f(\varphi_s)$, в соответствии с теорией Скотта следовало бы признать данную систему термодинамически устойчивой, в то время как в действительности она несовместима [7]. Отсюда следует вывод о преимуществе критерия Δg_x по сравнению с параметрами χ при анализе физико-химических свойств многокомпонентных полимерных систем.

Кроме того, проведенное исследование позволяет наметить определенную корреляцию между несколькими термодинамическими критериями совместимости. Для смесей полимеров с сильно различающимися δ_i параметры χ_{12} слабо зависят от состава. В этом случае знак Δg_x совпадает со знаком χ_{12} . Для смесей полимеров с близкими δ_i наблюдается резкая зависимость параметра χ_{12} от состава. Природа растворителя, из которого получены смеси, оказывает весьма существенное влияние на термодинамическую устойчивость в многокомпонентных полимерных системах.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
2 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
2. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 418, 1942.
3. A. A. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Высокомолек. соед. A17, 2766, 1975.
4. A. A. Тагер, М. В. Цилипопкина, Д. А. Решетъко, Высокомолек. соед., A17, 2566, 1975.
5. T. K. Kwei, T. Nishi, E. F. Roberts, Macromolecules, 7, 667, 1974.
6. L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 5, 513, 1972.
7. Б. У. Сагдуллаев, Диссертация, 1973.

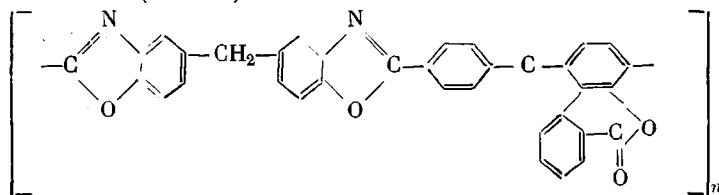
УДК 541.64 : 542.954

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-[2,2'-(4,4'-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)- 5,5'-ДИБЕНЗОКСАЗОЛМЕТАНА]

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

В работах [1, 2] исследована кинетика окисления при 250—350° ряда полимеров, содержащих бензоксазольную группировку. Детальное изучение процесса окисления этих полимеров было затруднено из-за их нерастворимости в органических растворителях. В работе [3] было показано, что полибензоксазолы, содержащие фталидные группировки, способны растворяться в ряде органических растворителей, включая N-метилпирролидон (N-МП).

Настоящая работа посвящена изучению процесса термоокисления одного из таких полимеров — поли-[2,2'-(4,4'-дифениленфталид)-5,5'-дибензоксазолметана] (ПБОФ)



ПБОФ синтезирован по методу [3, 4], молекулярная масса полимера составляла 40 000, характеристическая вязкость в N-МП при 20° 0,50 дл/г. Методика изучения процесса термоокисления была описана ранее [5, 6]. Кроме изучения кинетики поглощения кислорода, изучали изменение молекулярной массы и состава полимера (ИК-спектроскопия) в ходе окисления.

Скорость поглощения кислорода характеризовали эффективной константой скорости

$$k_3 = \frac{w_{O_2}}{p} = \frac{1}{mp} \cdot \frac{dN_{O_2}}{dt},$$

где m — масса полимера, кг, w_{O_2} — скорость поглощения кислорода, p — давление кислорода, N_{O_2} — число молей кислорода, поглощенных в ходе

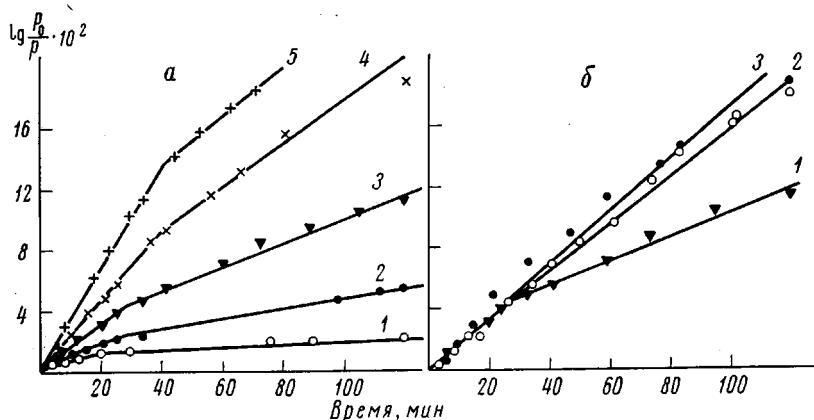


Рис. 1. Изменение давления O_2 в ходе окисления ПБОФ, в координатах $\lg p_t/p$ — время; а: $p_0 = 150$ тор; 1 — 250, 2 — 280, 3 — 300, 4 — 320, 5 — 350°; б: 300°; давление O_2 : 1 — 150, 2 — 75, 3 — 50 тор

окисления. Зная коэффициент растворимости кислорода в полимере $\gamma = [O_2]p^{-1}$, можно определить другую эффективную константу k'_3 из условия

$$w_{O_2} = k'_3 [O_2]$$

отсюда $k'_3 = \gamma^{-1} \cdot k_3$. Для определения γ мы изучали растворимость кислорода в ПБОФ в интервале температур 25—90°. Измерения проводили по методу [7]. Растворимость кислорода в ПБОФ при 25° оказалась равной $\gamma = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·тор, а зависимость от температуры можно описать формулой

$$\gamma = 1,0 \cdot 10^{-8} \exp(2920/RT)$$

откуда с помощью экстраполяции определили растворимость кислорода в ПБОФ при 300°; $\gamma = 1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·тор. Зная коэффициент растворимости кислорода, можно определить константу k'_3 . При 300° величина k'_3 , определенная на начальной стадии реакции, была равна $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·тор, а $k'_3 = 1,7$ сек⁻¹. На рис. 1, а в координатах $\lg p_t/p$ — время приведены кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПБОФ при $p_0 = 150$ тор и различных температурах. В рассматриваемых координатах кинетические кривые реакции, следующие первому порядку по кислороду, трансформируются в прямые линии, а отклонение от прямой линии связано с изменением свойств полимера в ходе окисления. Как видно из рис. 1, а, кинетические кривые окисления ПБОФ в рассматриваемых координатах трансформируются в ломаные линии, т. е. k'_3 , а значит, и механизм процесса изменяются через некоторое время после начала

реакции. При этом глубина реакции, при которой наблюдается излом, зависит от температуры. Из рис. 1, б видно, что отклонения от простого первого порядка растут с ростом начального давления кислорода. E_{eff} реакции окисления, вычисленная по начальному участку кинетической кривой, составляет 14 ккал/моль, а вычисленная на стадии глубокого окисления (после излома прямой рис. 1, а) — 17 ккал/моль.

В ходе окисления ПБОФ его состав изменяется. Как видно из рис. 2, а, метиленовые группы (поглощающие при $\nu = 2925 \text{ см}^{-1}$) в ходе окисления расходуются; одновременно в полимере появляются группы CO, сопряженные с двумя бензольными ядрами ($\nu = 1670 \text{ см}^{-1}$) (рис. 2, б). Кривые расходования групп $-\text{CH}_2-$ трансформируются в прямые линии в координатах реакции второго порядка ($[-\text{CH}_2-]^{-1}$ — время) (рис. 3, а) в соот-

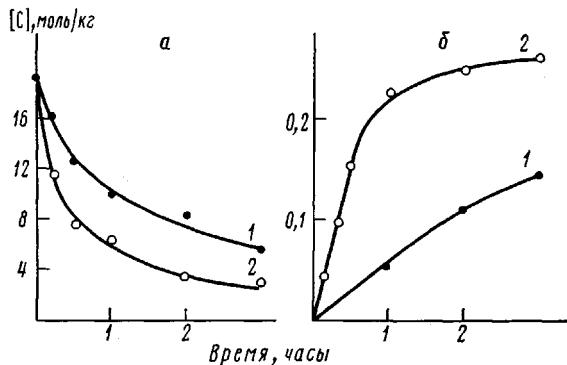


Рис. 2. Изменение концентрации метиленовых (а) и карбонильных групп (б) в ПБОФ во времени при 280° (1) и 320° (2); $p_0 = 150 \text{ torr}$

ветствии с формулой, предложенной в работе [1]. E_{eff} расходования метиленовых групп равна 16 ккал/г-экв. Вычисленный по поглощению неокисленного ПБОФ коэффициент экстинкции ε групп $-\text{CH}_2-$ при $\nu = 2925 \text{ см}^{-1}$ равен $35,1 \text{ л}\cdot\text{г-экв}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Полагая, что коэффициент экстинкции группы CO в окисленном ПБОФ такой же, как в бензофеноне ($\nu = 1670 \text{ см}^{-1}$, $\varepsilon = 408 \text{ л}\cdot\text{г-экв}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), мы нашли, что только 6—8% метиленовых звеньев переходят в ходе окисления в группы CO. Сопоставляя расходование метиленовых групп и поглощение кислорода (рис. 3, б), нашли, что в начальной стадии процесса при поглощении 1 моля кислорода расходуется заметно больше 1 г-экв групп $-\text{CH}_2-$ (при 280° — 2,2 г-экв, при 320° — 1,5 г-экв), в дальнейшем эта величина понижается из-за того, что часть кислорода расходуется на окисление первичных продуктов реакции.

Во время окисления ПБОФ доля растворимой части быстро уменьшается, а молекулярная масса растворимой части, вычисленная в предположении постоянства констант уравнения Марка — Хаувинка, значения которых были найдены в работе [4], изменяется сложным образом: при 200° монотонно возрастает, при 250—280° проходит через максимум, а при 300° монотонно понижается (рис. 4).

Увеличение молекулярной массы, которое при высоких температурах приводит к образованию нерастворимой фракции, свидетельствует о том, что в ходе окисления протекают процессы сшивки макромолекул. Вероятность присоединения данной макромолекулы к уже образовавшейся трехмерной структуре пропорциональна длине молекулы. Поэтому в образовании нерастворимых трехмерных структур участвуют, в первую очередь, большие молекулы. Вследствие этого молекулярная масса растворимой части на глубоких стадиях окисления понижается.

Как видно из приведенного выше экспериментального материала, реакция окисления ПБОФ при высоких температурах характеризуется теми

же закономерностями, что и окисление других, ранее исследованных полибензоксазолов — первым порядком реакции по кислороду и низкой энергией активации.

В ходе окисления ПБОФ поглощение одной молекулы кислорода сопровождается расходованием более чем одной метиленовой группы, окисление приводит к быстрому сшиванию полимера, а выход карбонильных

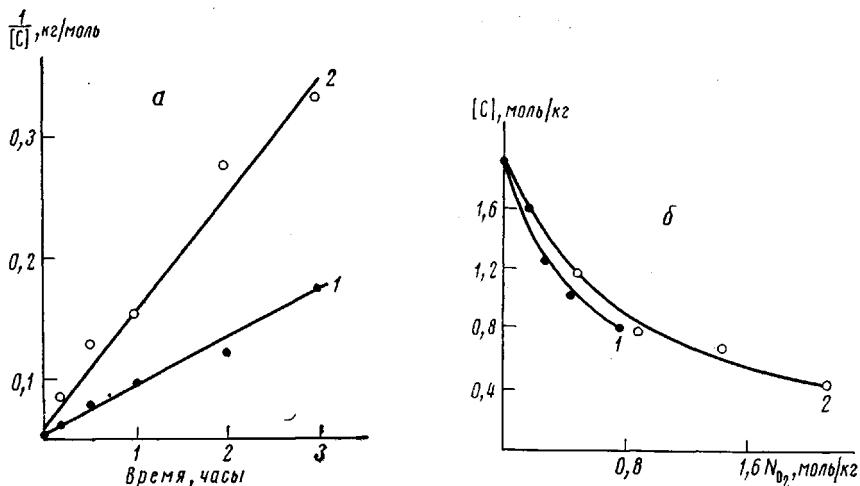


Рис. 3.

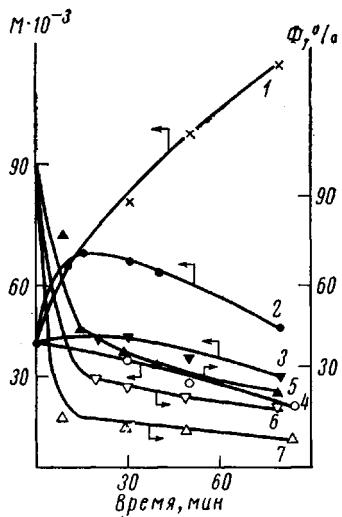
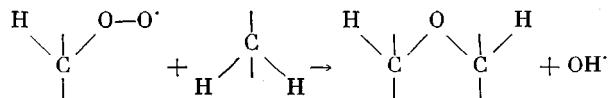


Рис. 4

групп незначителен. Эти данные вместе с выводами работы [5] свидетельствуют о том, что при высоких температурах значительная часть радикалов RO_2^\cdot распадается без образования гидроперекисной группы, и позволяют предположить, что превращение радикала RO_2^\cdot в ПБОФ протекает в основном по реакции

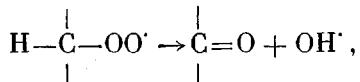


Быстрое замедление реакции обусловлено как быстрым расходованием групп $-\text{CH}_2-$, так и общим понижением подвижности макромолекулы

Рис. 3. Изменение концентрации метиленовых групп в ПБОФ в ходе окисления в координатах $1/C$ — время (а) и зависимость концентрации метиленовых групп в ПБОФ от количества поглощенного кислорода (б): 1 — 280, 2 — 320°; с — концентрация метиленовых групп

Рис. 4. Изменение молекулярной массы (1—4) и количества растворимой части полимера Φ (5,6,7) от времени при температуре окисления: 1 — 200, 2,5 — 250, 3,6 — 280 и 4,7 — 300°

в результате образования трехмерной сетки. Группы СО образуются как вследствие распада перекисного радикала по схеме



так и в результате окисления спиртовых групп, образующихся при рекомбинации гидроксильных радикалов с алкильными.

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

Поступила в редакцию
12 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Серенкова, В. Н. Кулагин, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б16, 493, 1974.
2. А. Б. Березина, И. А. Серенкова, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников, Деп. ВИНТИ, № 2328-75, РЖХим., 1975, 21Б1329.
3. Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. М. Цейтлин, Н. С. Забельников, К. А. Криштул, Высокомолек. соед., Б15, 428, 1973.
4. В. Б. Евстафьев, Г. И. Браж, Г. Ф. Шалыгин, Высокомолек. соед., А13, 65, 1974.
5. В. А. Громов, В. В. Едемская, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
6. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 196, 1121, 1971.
7. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., А16, 605, 1974.

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ ПОЛИФОСФАЗЕНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ФТОРАЛКОКСИХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ С ОРГАНОКСИСИЛАНАМИ

Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, Г. С. Никитина

Полимеризация органоксициклофосфазенов в отличие от полимеризации гексахлорциклофосфазена протекает с трудом.

Сообщалось о каталитической олигомеризации арилокси- и бутооксихлорциклофосфазенов, в результате которой образуются олигомеры, содержащие циклические и линейные фосфазеновые фрагменты [1, 2].

В случае термической полимеризации фторалкооксихлорциклофосфазенов (ФАХФ) образуются каучукоподобные полимеры [3]. Однако полимеризация идет при 200—270°, требует длительного времени и возможна, только если в фосфазеновом цикле соотношение фторалкооксигрупп и хлора $\leqslant 2 : 1$.

Ранее нами было найдено, что при взаимодействии гексахлорциклофосфазена с органоксицилланами происходит раскрытие цикла и образуются полимеры; причем реакция протекает в течение 3—5 час. при 140—160° [4, 5].

В настоящей работе изучена полимеризация ФАХФ с органоксицилланами в присутствии катализитических количеств полифосфорной кислоты и пиридина.

Предварительно было показано, что нагревание ФАХФ с катализатором, но без органоксициллана не приводит к образованию полимера. В то же время при нагревании ФАХФ различной степени замещения с органоксицилланами и катализитическими количествами полифосфорной кислоты и пиридина при 140—160° происходит выделение trimетилхлорсила-