

энергии активации диффузии кислорода в ПЭ и радиационного выхода стабилизованных зарядов вполне удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными данными.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170, 1963.
2. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 188, 1963.
3. R. H. Partridge, A. Charlesby, J. Polymer Sci., B1, 439, 1963.
4. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
5. R. H. Partridge, J. Polymer Sci., A3, 2817, 1965.
6. I. Boustead, Nature, 225, 846, 1970.
7. С. Г. Кирюшин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., A14, 1715, 1972.
8. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Соловьёвова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B17, 198, 1975.
9. B. R. Loy, J. Polymer Sci., 44, 341, 1960.
10. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
11. В. А. Точин, Р. А. Шляхов, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A17, 2548, 1975.
12. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., 5, 1388, 1963.
13. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Соловьёвова, Высокомолек. соед., B15, 615, 1973.
14. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.

УДК 541(64+183.12):542.954

СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНИТОВ

Соколов Л. Б., Логунова В. И.

При синтезе полиамидов из дихлорангидридов карбоновых кислот и диаминов в качестве акцепторов HCl применяют различные неорганические и органические основания: гидроокиси металлов, третичные амины, амидные растворители, избыток диамина и т. д. [1, 2]. В ряде случаев присутствие акцептора в реакционной системе приводит к нежелательным явлениям, например ускорению гидролиза дихлорангидридов. Кроме этого, акцепторы и их соли, как правило, трудно удаляются из полимеров, ухудшая их свойства.

В связи с указанным, интересным является использование в качестве акцепторов HCl синтетических ионообменных смол (ионитов), нерастворимых в реакционной среде, не образующих трудноудаляемых продуктов нейтрализации и сравнительно легко отделяемых от полимера механическим путем.

В настоящей работе была изучена возможность применения в качестве акцепторов при синтезе ароматических полиамидов различных анионитов в OH-форме. В качестве реакционной среды использовались смеси ТГФ — вода, успешно примененные нами ранее для синтеза полиамидов [3].

В таблице приведены результаты поликонденсации дихлорангидридов с диаминами в присутствии различных анионитов в смеси ТГФ — вода (90 : 10 по объему). Полученные данные свидетельствуют о том, что аниониты хорошо выполняют роль акцептора HCl и обеспечивают в ряде случаев получение высокомолекулярных полиамидов. Например, логарифмическая вязкость сополимера на основе *m*-фенилендиамина, 4,4'-диамино-дифенилоксида и изофтальоилхлорида при синтезе в присутствии анионита

AB-17-8 равна 0,94, в то время как без применения анионита — 0,26. Из таблицы видно, что лучшими акцепторами HCl являются сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммонийные или пиридиниевые группировки.

Успешному протеканию поликонденсации в присутствии ионитов в водно-органических средах (в частности, в системе ТГФ — вода) способствует, вероятно, максимальное набухание анионитов (по сравнению

Синтез ароматических полиамидов в присутствии различных анионитов
(Реакционная среда ТГФ — вода (90:10), температура 10°)

Анионит		η_{in} (дл/г) полимера на основе:	
марка	характеристика [4]	<i>m</i> -фенилендиамина, 4,4'-диамино-дифенилоксида и изофталоилхлорида (25:75:100)	9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и терефталоилхлорида (100:100)
Без акцептора	—	0,26	—
ЭДЭ-10П	Низкоосновный; активные группы: $=N$, $=NH$, $-NR_3^+$ (10–12%); матрица — эпоксиполиаминовая; структура — непрерывно-гелевая	0,46	0,60
AB-23М	Промежуточно-основный; активные группы: $=N$, $-N$  ; структура — непрерывно-гелевая	0,42	0,46
AB-16ГС	Высокоосновный; активные группы: $=N$, $=NH$, $-N$  (15–20%); матрица эпоксиполиаминовая; структура — непрерывно-гелевая	0,60	0,78
AB-17-8	Высокоосновный; активные группы $-N(CH_3)_3^+$; матрица — полистиролдивинилбензольная; структура — непрерывно-гелевая	0,94	0,34
AB-17-10П	То же, но структура — макропористая (200–1400 Å)	0,75	1,05

с «чисто» водными или органическими растворителями), что приводит обычно к увеличению скорости ионообмена [5].

Молекулярная масса (логарифмическая вязкость) полиамидов * возрастает с увеличением количества ионита (AB-17-10П) при синтезе, что связано с ускорением ионного обмена за счет увеличения поверхности и объема ионита (синтез в смеси ТГФ — вода 90 : 10)

Отношение ионогенных групп анионита **	0	0,84	1,26	1,56	2,40
к выделяющему HCl, моль/моль					
η_{in} , дл/г	0,26	0,29	0,44	0,51	0,60

Было установлено, что непременным условием получения высокомолекулярных полиамидов с использованием ионитов является или полная растворимость образующегося полимера в реакционной среде, или значительное время пребывания в ней (до самопроизвольного выделения — выпадения). Полимер на основе *m*-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилоксида и изофталоилхлорида не выпадает при синтезе в смеси ТГФ — вода

* Полиамид на основе *m*-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилоксида и изофталоилхлорида (25:75:100).

** В расчете на рабочую обменную емкость анионита 0,74 мг-экв/мл.

(90 : 10), а на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и терефталоилхлорида остается в реакционной среде до выпадения 1–1,5 мин.: оба получены в присутствии, например, анионита АВ-17-10П с довольно высокой логарифмической вязкостью – 0,75 и 1,05 соответственно (таблица). Вязкость же полимера на основе 4,4'-диаминодифенилметана и изофталоилхлорида, выпадающего при синтезе в тех же условиях в осадок мгновенно – 0,27. Таким образом, настоящая работа показала возможность успешного использования ионитов при синтезе высокомолекулярных полиамидов в растворе.

Исходные вещества. *m*-Фенилендиамин – ч.д.а.; 4,4'-диаминодифенилоксид – МРТУ № 6-09 № 2665-65; изофталоилхлорид – $T_{\text{пл}}=43,8^{\circ}$; 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен марки ч.– перекристаллизовывали дважды из хлорбензола. Товарные аниониты промывали 5%-ным водным раствором HCl, дистиллированной водой, 5%-ным водным раствором NaOH и снова водой. К полученным таким образом анионитам добавляли TГФ до получения 10%-ного водного раствора и выдерживали в нем аниониты не менее 24 час. перед синтезом.

Синтез полимеров проводили в стеклянном реакторе с ребрами и мешалкой. К диамину, растворенному в ТГФ и воде, и аниониту при перемешивании ($n=2000 \text{ об}/\text{мин}$) добавляли раствор дихлорангидрида в ТГФ и проводили синтез в течение 10 мин. Концентрация мономеров – 0,2 моль/л. При изучении зависимости вязкости полимеров от концентрации анионита температура синтеза была 20°, от типа анионита 10°. В последнем случае отношение ионогенных групп анионита (в расчете на статическую обменную емкость по паспортным данным) к выделяющемуся HCl было равно трем.

Отделение полимеров после синтеза от анионитов проводили следующим образом. Если полимер после синтеза находился в растворе, то анионит отделяли фильтрованием, растворитель испаряли в течение 10 час. при 20° и еще 2 часа при 100°. Если полимер находился после синтеза в виде осадка, то к реакционному раствору добавляли воду. Полимер, который образовывал верхний слой, отделяли фильтрованием и сушили в течение 10 час. при 100°. Логарифмическую вязкость полимеров определяли при 25° в 98%-ной H₂SO₄ (при концентрации 0,5 г на 100 мл).

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut sinteticheskikh smol

Поступила в редакцию
29 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Б. Соколов*, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
2. *П. В. Морган*, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
3. *В. И. Логунова, Л. Б. Соколов*, Высокомолек. соед., *Б14*, 772, 1972.
4. *А. А. Лурье*, Сорбенты и хроматографические носители, Справочник, «Химия», 1972.
5. *Ф. Гельферих*, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 435.

УДК 541(64+24):532.77

РАВНОВЕСНОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ПОЛИМЕРА В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Ерухимович И. Я.

Широко распространено мнение, основанное на результатах работы [1], что равновесное ММР в разбавленном растворе полимера в хорошем растворителе является более широким, чем экспоненциальное распределение Флори. К сожалению, вполне правильный расчет работы [1] выполнен в рамках флориевской теории набухания цепей, которая, как показано в [2], дает неверный знак для вклада объемного взаимодействия звеньев цепи в ее свободную энергию и потому является ошибочным. Точный расчет, проведенный в работе [3], показал, что для растворов с не очень боль-