

ние модифицированных таким образом полимеров увеличивает степень их структурирования и повышает устойчивость к воздействию минеральных концентрированных кислот по сравнению с ПОД без аминогруппы (таблица).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
25 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, А. Б. Раскина, Высокомолек. соед., А9, 2198, 1967.
2. М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Химич. волокна, 1967, № 3, 8.
3. J. Iwakura, K. Uno, Sh. Hara, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.
4. T. Imai, H. Uchida, Японск. пат. 21901 и 21903, 1971, Chem. Abstrs, 76, 15672 р, 4836 и, 1972.
5. Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Н. П. Окромчедидзе, Авт. свид. 516710, 1971; Бюлл. изобретений, 1976, № 21, 92.
6. Т. В. Кравченко, М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Н. П. Окромчедидзе, Высокомолек. соед., Б15, 667, 1973.

УДК 541.64:542.953

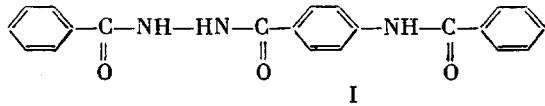
#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИДО-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Бронштейн Л. М., Коршак В. В., Берестнева Г. Л.,  
Русанов А. Л., Кронгауз Е. С., Жиздюк Б. И., Чеголя А. С.

В настоящее время ряд отраслей промышленности испытывает потребность в недорогих высокопрочных и высокомодульных волокнах. Одним из типов полимеров, используемых для получения таких волокон, является полиамидогидразид (ПАГ) на основе гидразида *n*-амиnobензойной кислоты и дихлорангидрида терефталевой кислоты [1]. Однако наличие гидразидных связей в цепях макромолекул ПАГ обуславливает довольно низкие рабочие температуры для этого полимера 200—250°. В связи с этим наиболее эффективным путем придания термостойкости является перевод полиамидогидразида в полиамидо-1,3,4-оксациазол (ПАОД) посредством термической циклодегидратации. Вследствие этого особо важное значение приобретает исследование этого процесса.

Изучение закономерностей термической твердофазной поликлоконденсации проводили на ПАГ в виде филаментных волокон, а также на соединениях, моделирующих реакционный фрагмент полимерной цепи, с помощью пиrolитической статической газовой хроматографии [2]. Такой методический подход позволял исследовать не только кинетику термического превращения, но и давал возможность регистрировать течение вероятных вторичных реакций в процессе циклодегидратации [3]. Оценку величины степени превращения *P* осуществляли на основании количественного определения низкомолекулярного продукта реакции — воды, образующейся в ходе превращения [2].

С целью изучения общих закономерностей реакции термической внутримолекулярной циклизации по гидразидным фрагментам в макромолекулах ПАГ нами было проведено исследование кинетики термической дегидратации модельного соединения I



Как показал сравнительный анализ продуктов газовыделения модели I, в широком интервале температур (150—270°) не наблюдается выделения летучих продуктов реакции, в том числе воды (образец свободен от адсорбционной влаги). Выделение воды, связанное с образованием 1,3,4-оксациазольного фрагмента, что подтверждало ИК-спектроскопии [4], наблюдается лишь при температурах, превышающих температуру плавления соединения I, т. е. выше 270°. По-видимому, образование 1,3,4-оксациазольного цикла в амидогидразиде происходит лишь в рас-

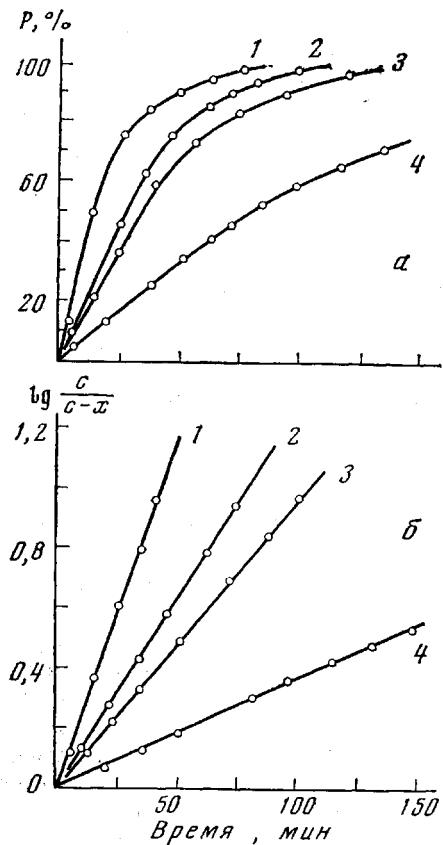


Рис. 1

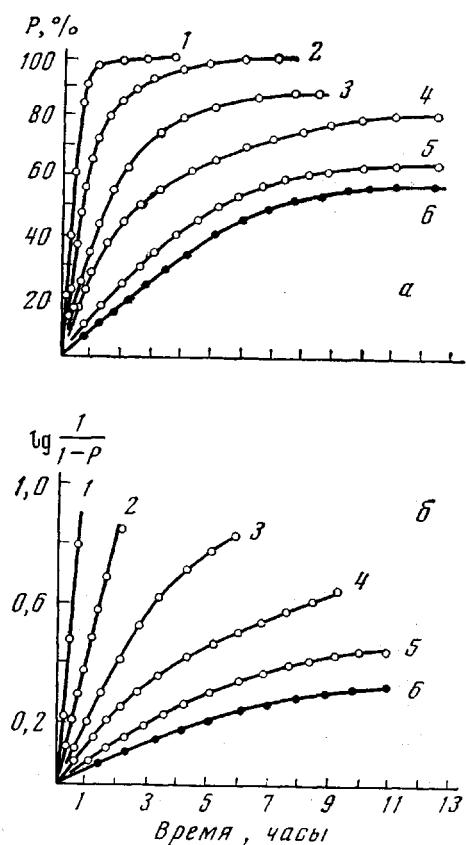


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакции циклодегидратации соединения I (a) и их полулогарифмические анаморфозы (б): 1—315, 2—300, 3—290, 4—280°

Рис. 2. Кинетические кривые реакции полимеризации невытянутого (1—5) и термовытянутого (б) ПАГ-волокна (a) и полулогарифмические анаморфозы этих кривых (б): 1—350, 2—330, 3—315, 4—300, 5, 6—280°

плаве, т. е. так же как и в случае диарилгидразидов [5], что обусловлено пространственными затруднениями, испытываемыми функциональными группами гидразидного фрагмента в твердом состоянии [6]. Необходимо отметить, что нагревание амидогидразида при температуре 350° сопровождается не только образованием 1,3,4-оксациазольного цикла, но и выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , вызванных термическим распадом гидразидного фрагмента [3].

На рис. 1 представлены кинетические кривые реакции циклодегидратации соединения I в координатах степень превращения  $P$  — время реакции. Из кривых видно, что реакция циклогидратации модельного соединения осуществляется количественно. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах  $\lg [c/(c-x)]$  — время представляют собой

прямые линии, проходящие через начало координат ( $c$  — число молей гидразидных фрагментов, равное количеству молей воды, которое может выделиться по теории;  $x$  — число молей гидразидных фрагментов, превратившееся в циклические к данному моменту и соответствующее количеству молей воды, выделившихся из эффективной навески). Это позволяет полагать, что исследуемый процесс подчиняется закономерностям реакций первого порядка, что характерно для подобных внутримолекулярных превращений. Энергия активации внутримолекулярной циклодегидратации амидогидразида составляет 27 ккал/моль.

Изучение закономерностей реакции термической полициклоцендансации на ПАГ показало, что реакция протекает лишь выше температуры размягчения исходного полимера, т. е. выше 240°;  $T_{разм}$ , определенная на основании термомеханических испытаний, составляла 230—240°, что согласуется с литературными данными [7].

Таким образом, так же как и в случае полигидразидов, реакция термической твердофазной циклизации ПАГ реализуется лишь в высокоЭластическом состоянии полимера [5].

На рис. 2 приведены кинетические кривые, из которых видно, что изучаемая реакция в широком диапазоне температур носит «предельный» характер, т. е. степень конверсии зависит от температуры реакции, а константа скорости процесса, как следует из полулогарифмических аноморфоз кинетических кривых, уменьшается с увеличением степени превращения полимера.

Величина энергии активации, определенная для полимеров различного строения различной степени циклизации ( $P=20$  и 60%), возрастает с увеличением содержания 1,3,4-оксациазольных фрагментов в цепях макромолекул и составляет 27 и 33 ккал/моль соответственно. Такой характер течения процесса, по-видимому, обусловлен увеличением жесткости полимера в процессе превращения [8].

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что степень конверсии, близкая к 100%, достигается при 330°. Можно полагать, что наблюдаемый эффект обусловлен проведением реакции в температурной области размягчения целевого полиамидо-1,3,4-оксациазола согласно результатам термомеханических испытаний  $T_{разм}=320$ —330°. Полулогарифмическая аноморфоза кинетической кривой при 330° аппроксимируется прямой линией, т. е. процесс протекает с постоянной константой скорости и описывается уравнением реакции первого порядка. Таким образом, процесс термической циклизации ПАГ подчиняется, по-видимому, тем же закономерностям, что и термические превращения полигидразидов [9].

Дальнейшее повышение температуры, хотя и сопровождается ускорением процесса, однако, крайне нежелательно, поскольку сопровождается деструкцией исходного полимера. Так, при 350° наблюдается выделение CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, обусловленное интенсификацией термического разложения по гидразидным связям [3]; дальнейшее увеличение температуры реакции может сопровождаться другими нежелательными реакциями, например спшивкой по амидным связям [10].

Приведенные выше кинетические данные относятся к аморфному волокну из ПАГ. В результате термовытяжки при 250° было получено ориентированное ПАГ-волокно кристаллической структуры. Термическая циклодегидратация такого волокна при 280° протекает медленнее (рис. 2), что, по-видимому, связано с преимущественной транс-конфигурацией реакционного гидразидного фрагмента в макромолекуле [6]. При 300° различия в скорости течения реакции нивелируются вследствие релаксационных процессов.

Таким образом, из приведенных данных следует, что термические превращения в полиамидогидразидах аналогичны по характеру и подчиняются тем же закономерностям, что и термические превращения в полигидразидах.

Синтез соединения I осуществляли по методике, описанной ранее. Синтез по-лиамиодигидразида проводили в N,N-диметилапетамиде [11] снейтрализацией окисью этилена;  $[\eta]=6,14 \text{ дL/g}$ . Волокно, полученное методом мокрого формования, экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета в течение 2 суток и сушили 10 час. при  $150^\circ$  в вакууме. Газохроматографический анализ летучих продуктов показал, что содержание их незначительно и находится в пределах ошибки определения. Волокно подвергали вытяжке при  $250^\circ$  и  $K_{\text{выт}}=1,23$ .

Полициклоцендесацию ПАГ проводили в среде аргона в замкнутом объеме пиролитического устройства. Для газохроматографического анализа с целью разделения  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и воды были применены детектор по теплопроводности, колонка, наполненная «Порапаком R» (длина 2 м); газ-носитель – аргон.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 X 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Preston, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Macromolec. Sci., A7, 67, 1973.
2. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, А. Н. Ломтева, Л. В. Постникова, Ю. Е. Дороженко, Ю. Б. Зимин, Высокомолек. соед., A20, 710, 1978.
3. В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A15, 2662, 1973.
4. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Высокомолек. соед., B10, 578, 1968.
5. Н. В. Калякин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1888, 1975.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Г. В. Еремина, В. В. Крылов, Высокомолек. соед., A16, 1714, 1974.
7. J. Preston, J. Polymer Sci., B5, 1807, 1967.
8. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Докл. АН СССР, 197, 597, 1971.
9. И. П. Брагина, В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., A18, 2318, 1976.
10. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
11. Л. М. Бронштейн, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Е. С. Кронгауз, В. И. Кленин, А. С. Чеголля, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1977.

УДК 541(127+64):547.567

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ 3,6-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛБЕНЗОХИНОНА-1,2 С ИЗОТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

*Торсуева Е.С., Шляпников Ю.А.*

В работе [1] авторы изучили кинетику реакции 3,6-ди-трет.бутилбензохинона-1,2 с атактическим полипропиленом (АПП) в среде этого полимера. Реакция протекала с надежно регистрируемой скоростью при температурах, превышающих температуры плавления как АПП, так и изотактического полипропилена (ИПП), поэтому представлялось интересным использовать эту реакцию для выяснения связи между стереорегулярностью и реакционной способностью полимера в условиях, когда оба полимера существуют в виде расплава.

В среде АПП реакция протекает по схеме



т. е. из двух молекул хинона Q образуется одна молекула пирокатехина. Скорость реакции изменялась с концентрацией хинона [Q] по закону

$$w = a[Q]^2(1+b[Q]^2)^{-1}, \quad (2)$$