

Анализ формы линий спектров ЭПР ПАН и ПАН – антрацен, проведенных методом линейных анаморфоз (табл. 3), показал, что форма линий зависит как от температуры термообработки, так и от окружающей атмосферы. Форма линии ЭПР с ТТО 300° в вакууме представляет смесь лоренцевой и гауссовой, тогда как образцы с ТТО 400° и выше дают линии ЭПР лоренцовой формы. Под действием кислорода форма линии претерпевает изменение, увеличивается гауссова составляющая сигнала. По-видимому, это можно объяснить уменьшением обменного взаимодействия между ПМЦ вследствие оттягивания электронного облака к кислороду. Специальные исследования показали, что атмосфера таких газов, как аргон, природный газ и пары воды, не влияет на форму линии ЭПР.

Ниже приведены вычисленные, исходя из параметров линий ЭПР [5], значения длины области делокализации неспаренного электрона для образцов ПАН и ПАН – антрацен, термообработанных при 350° и выдержаных в атмосфере кислорода (линии ЭПР этих образцов имеют гауссову форму),

Образец	ПАН	ПАН – антрацен
$H_{\max}, \text{ э}$	14,9	13,0
Длина области делокализации, Å	11,8	23,2

Как видно, длина области делокализации неспаренного электрона при введении антрацена возрастает почти в 2 раза.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
21 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Магрупов, И. Гафуров, А. Х. Юнусов, М. К. Ахрапов, Высокомолек. соед., Б15, 55, 1973.
2. М. А. Магрупов, Х. М. Гафуров, А. Х. Юнусов, Высокомолек. соед. А23, № 2, 1981.
3. Ч. Пул, Техника ЭПР спектроскопии, «Мир», 1970, стр. 386.
4. С. А. Альтшулер, Б. Г. Тарасов, М. Г. Крюковских, Высокомолек. соед., Б19, 920, 1977.
5. Л. А. Блюменфельд, В. П. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 128.

УДК 541.64:547.553

#### ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б.*

При получении поли-*n*-фенилентерифталамида (ПФТА) низкотемпературной поликонденсацией в растворе ДМАА с LiCl одним из мономеров является *n*-фенилендиамин (ФДА) [1]. Его применяют как в виде основания, так и в виде его солянокислой соли (дигидрохлорида). Обладая неодинаковой скоростью окисления в ДМАА с LiCl [2], эти две формы ФДА могут оказывать разное влияние на свойства получаемого полимера, в частности на стабильность его растворов в серной кислоте, используемых при формировании волокна. В работе [3] исследовали влияние окисле-

ния ФДА-основания на процесс синтеза ПФТА. В настоящей работе приведены данные по влиянию возможного окисления ФДА-основания и его дигидрохлорида на гидролиз ПФТА в концентрированной серной кислоте.

В качестве образцов ФДА (солянокислого и основания) использовали готовые продукты марки ч.д.а. Для окисления ФДА его навеску растворяли в ДМАА с 1,5–2% LiCl и выдерживали определенное время при 60°. Эти растворы применяли для синтеза ПФТА. Гидролиз полимеров в 96,5%-ной серной кислоте и обработку кинетических данных осуществляли по описанной ранее методике [4].

На рис. 1 приведены данные по кинетике деструкции при 80° для двух серий образцов ПФТА, полученных из ФДА солянокислого и основания. Как видно из рис. 1, а, время выдержки дигидрохлорида ФДА до 5 час практически не влияет на гидролитическую устойчивость полимера в

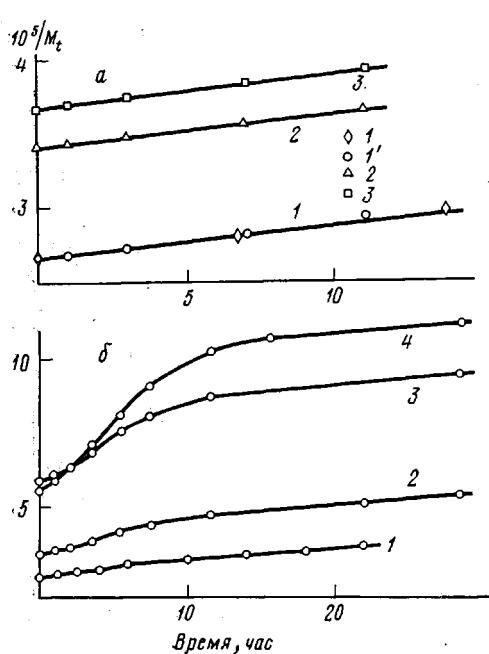


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $1/M_t$  от времени для процесса деструкции ПФТА в 96,5%-ной серной кислоте при 80°

образцов получены из солянокислого ФДА (а) и основания ФДА (б) после различной выдержки мономера в ДМАА с LiCl. а: 1 – исходный ФДА; 1' – 1, 2 – 3, 3 – 5 час; б: 1 – исходный мономер, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 60 мин

Рис. 2. Зависимость концентрации слабых связей в образцах ПФТА, полученных из ФДА-основания, от времени выдержки последнего в ДМАА с LiCl

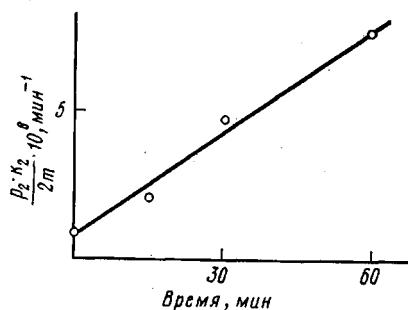


Рис. 2

серной кислоте, причем зависимость обратной средневесовой молекулярной массы  $M_t$  от времени  $t$  гидролиза линейна в соответствии с уравнением [4, 5]

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + \frac{k_1}{2m} t,$$

где  $M_0$  – начальная средневесовая ММ полимера,  $m$  – ММ мономерного звена и  $k_1$  – константа скорости гидролиза. Аналогичные результаты, которые здесь опущены, получены и после выдержки солянокислого ФДА при температуре 30°. Константа скорости  $k_1$  для этой серии образцов составляет  $(1,9 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$ , что совпадает с величиной, найденной ранее [4]. Совсем другую картину наблюдали для ПФТА, синтезированного из ФДА-основания (рис. 1, б). Судя по характеру зависимости  $1/M_t$  от  $t$ , вторая серия образцов деструктирует так же, как полимеры, содержащие случайно распределенные слабые связи в скелетной цепи [5]. Кон-

станту скорости  $k_2$  слабых связей можно рассчитать из начального наклона кривой, которая в этом случае описывается уравнением [5]

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + \frac{k_1}{2m} \cdot t + \frac{p_2}{2m} \cdot (1 - e^{-k_2 t}),$$

если известна концентрация  $p_2$  этих связей. При  $t \rightarrow 0$  этот наклон, очевидно, равен  $(k_1 + p_2 k_2)/2m$ . Следует отметить, что даже образец полимера, полученный из ФДА-основания, не подвергнутого дополнительному окислению (исходный образец ФДА), имеет тот же характер зависимости  $1/M_t$  от  $t$  (рис. 1, б, кривая 1).

Появление слабых связей в цепи ПФТА можно, по-видимому, объяснить участием в реакции поликонденсации продуктов окисления ФДА-основания. Одним из таких продуктов является так называемое основание Бандровского [6], которое было обнаружено при окислении ФДА [3]. Там же было показано, что концентрация этого основания растет линейно со временем выдержки раствора ФДА в DMAA с LiCl. Если это так, то начальный наклон кривых на рис. 1, б должен быть также линейной функцией времени выдержки. Расчеты подтверждают это предположение (рис. 2). Если учесть далее, что концентрация основания Бандровского не превышает 2,5% при окислении ФДА при 70° в течение 1 час [3], то оценка константы  $k_2$  дает величину порядка  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , т. е. она почти в 1000 раз превышает величину константы скорости  $k_1$  гидролиза амидных связей в макромолекулах ПФТА. Заметим, что во всех расчетах была использована ММ элементарного звена ПФТА, равная 238. Для полимеров, полученных с окисленными образцами ФДА, можно ожидать, что средняя ММ звена будет несколько выше. Но с учетом низкой концентрации слабых связей эта поправка будет много меньше ошибки определения  $k_2$ . По той же причине неточности в расчете ММ для разнозвездных образцов ПФТА также заметно ниже ошибки определения ММ по характеристической вязкости. Во всяком случае, введение этих поправок должно привести к повышению константы скорости гидролиза слабых связей. Таким образом, использование окисленных образцов ФДА-основания или длительное хранение его растворов в DMAA с LiCl крайне нежелательно с точки зрения стабильности растворов ПФТА в концентрированной серной кислоте.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
21 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Федоров, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
2. Л. А. Терехина, С. С. Гитис, А. И. Глаз, А. В. Иванов, Тезисы доклада на Всесоюзной научной конференции «Состояние и перспективы разработок в области высокотермостойких волокон», 1978, стр. 89.
3. Ю. Б. Ротенберг, Б. М. Булыгин, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., B16, 908, 1974.
4. А. В. Красноперова, Б. М. Голубев, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., B21, 923, 1979.
5. H. Vink, Makromolek. Chem., 67, 105, 1963.
6. И. М. Коган, Химия красителей, Госхимиздат, 1956, стр. 362.