

3. А. с. 622965 (СССР). Тампонажный раствор / Калашник Л. Г., Новиков Л. М., Ростовский Е. Н.—Опубл. в Б. И., 1978, № 33.
4. Коростелева Е. А., Дымарчук Н. П., Мищенко К. П. Способ получения эффективного полиакриламидного флокулянта.—Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 6, с. 1404.
5. Кленин С. И., Курлянкина В. И., Молотков В. А., Троицкая А. В., Выкова Е. Н., Новикова Л. М. Исследование водных растворов линейных и разветвленных полиакриламидов гидродинамическими методами.—В кн.: Тезисы докладов на XIX научн. конференции ИВС АН СССР, 1979, с. 93.
6. Новикова Л. М., Калашник Л. Г., Ростовский Е. Н. Синтез поли-N-метилолакриламида методом полимераналогичного превращения.—В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 123.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 210.
8. Древаль В. Е. Исследование в области реологии концентрированных растворов гибко- и жесткоденных полимеров: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Свердловск: УГУ, 1973, с. 101.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

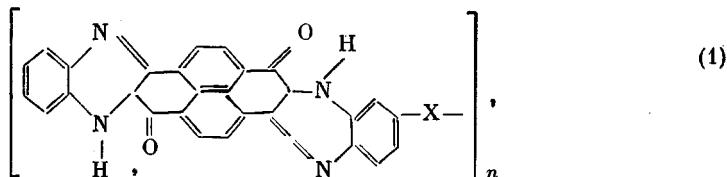
Поступила в редакцию
26.V.1980

УДК 541(64+127):542.943

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИ-(НАФТОИЛЕН-*bis*-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ)

*Серенкова И. А., Казанцева Е. А., Лиогонький Б. И.,
Шляпников Ю. А.*

Исследование кинетики изотермического окисления полимеров при высоких (до 500°) температурах представляет собой наиболее прямой путь выяснения связи между структурой и стабильностью полимерных материалов. Настоящая работа посвящена изучению кинетики высокотемпературного окисления поли-(нафтоилен-*bis*-бензимидазолов) (ПНБ) строения



где —X— — группы —CH₂— (ПНБ-I), —O— (ПНБ-II) или группа —X— вообще отсутствует (ПНБ-III). При изучении окисления ПНБ-III исследовали также влияние молекулярной массы (точнее характеристической вязкости растворов ПНБ-III в серной кислоте) на устойчивость к окислению.

Методика изучения кинетики поглощения кислорода была описана ранее [1, 2], в качестве характеристики термостабильности использовали эффективную константу скорости поглощения O₂ [3]

$$k_e = \frac{1}{mp} \frac{dN_{O_2}}{dt}, \quad (2)$$

где *m* — масса полимера, *p* — давление кислорода, а *N_{O₂}* — число молей кислорода, поглощенных в ходе окисления.

Полимеры ПНБ-I, ПНБ-II и ПНБ-III были получены путем прямой высокотемпературной поликонденсации диангидрида нафтилентракарбоновой кислоты с ароматическими тетраамиами в среде полифосфорной кислоты. В этой среде скорость циклизации звеньев растущего полимера значительно выше скорости роста цепи, что практически исключает про-

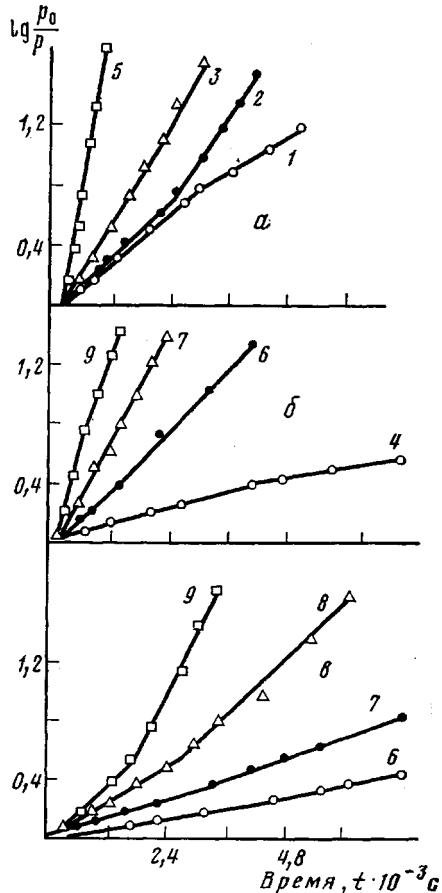


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые окисления ПНБ-І (а), ПНБ-ІІ (б) и ПНБ-ІІІ (в) в координатах реакции первого порядка при $p_{O_2}=2 \cdot 10^4$ Па; T° : 350 (1), 365 (2), 380 (3), 400 (4), 430 (5), 450 (6), 470 (7), 485 (8), 500 (9)

Рис. 2. Зависимость начальных скоростей окисления ПНБ-І при 380° (1), ПНБ-ІІ и ПНБ-ІІІ при 500° (2 и 3 соответственно) от давления кислорода

Рис. 3. Зависимости эффективных констант скорости окисления ПНБ-І (1), ПНБ-ІІ (2), ПНБ-ІІІ (3) и полипиромеллитимида (4) от температуры

цессы разветвления макромолекул и приводят к образованию структур, соответствующих теоретической формуле [4].

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПНБ-І, ПНБ-ІІ и ПНБ-ІІІ. Кривые даны в координатах $\lg p_0/p$ — время, в которых кинетические кривые процесса, имеющего первый порядок по газообразному реагенту, трансформируются в прямые линии. Как видно из рисунка, начальные участки всех кривых имеют в этих координатах прямолинейный характер.

На рис. 2 показана зависимость начальных скоростей поглощения кислорода при окислении ПНБ-І, ПНБ-ІІ и ПНБ-ІІІ от давления кислорода. При давлениях до $1,33 \cdot 10^4$ Па для ПНБ-ІІ во всем исследованном интер-

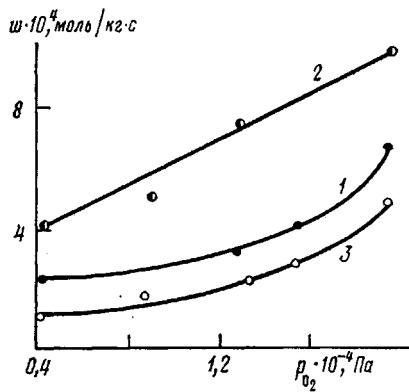


Рис. 2

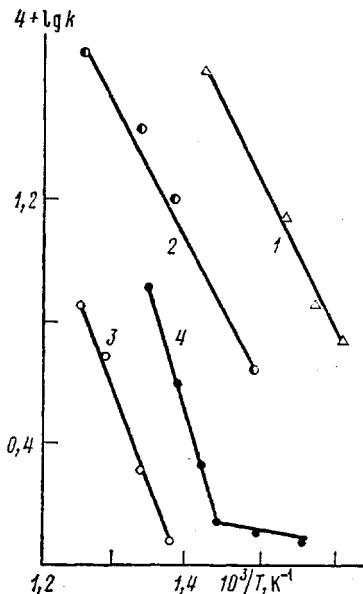


Рис. 3

вале давлений зависимость имеет вид прямой, не проходящей через начало координат; при давлениях выше $1,33 \cdot 10^4$ Па скорости окисления ПНБ-I и ПНБ-III растут более чем пропорционально давлению O_2 .

Эффективные константы скоростей окисления всех исследуемых ПНБ изменяются с температурой в соответствии с законом Аррениуса с энергиями активации 107,3 (ПНБ-I), 82,5 (ПНБ-II) и 149,2 кДж/моль (ПНБ-III). На рис. 3 показана зависимость эффективных констант скорости окисления перечисленных полимеров, а также полипиромеллитимида (не имеющего мостиковой группы $-X-$) от температуры в координатах закона Аррениуса. Из рис. 3 видно, что термостабильность ПНБ возрастает в направлении ПНБ-I < ПНБ-II < ПНБ-III, причем последний (т. е.

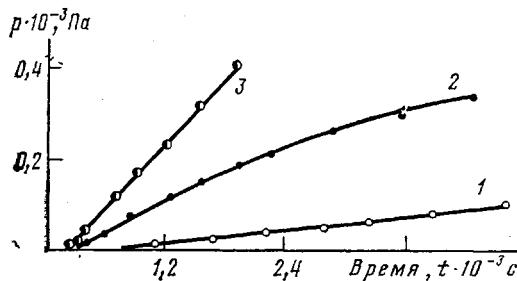


Рис. 4. Изменение давления в реакционном объеме ($V=71,5$ мл) в ходе окисления одинаковых навесок (0,050 г) ПНБ-III с разной характеристической вязкостью: 0,9 (1), 1,3 (2) и 3,6 дL/g (3), 450° , $P_{O_2}=2,0 \cdot 10^4$ Па

ПНБ-III) оказывается значительно более стабильным по отношению к окислению при высоких температурах, чем полипиромеллитимид (скорость окисления которого при 450° в 18 раз выше скорости окисления ПНБ-III).

Высокая скорость окисления ПНБ-I объясняется, по-видимому, легкостью окисления содержащихся в нем метиленовых групп [2].

Рассмотренные выше данные относятся к полимерам с относительно низкими молекулярными массами ($[\eta]=0,3$ (ПНБ-I), 0,92 (ПНБ-II) 1,00 дL/g (ПНБ-III)). Как видно из рис. 4, с ростом молекулярной массы скорость поглощения кислорода при окислении ПНБ-III быстро возрастает (в 6 раз при $[\eta]=1,3$ и в 14 раз при $[\eta]=3,6$). По-видимому, понижение стабильности ПНБ с ростом молекулярной массы объясняется физическими причинами: повышением концентрации дефектов упаковки макромолекул, времена существования которых тем больше, чем ниже скорости процессов релаксации, которые, в свою очередь, снижаются с увеличением молекулярной массы. Есть основания считать, что полимерное вещество, находящееся в дефекте упаковки макромолекул, из-за более высокой подвижности и наличия механических напряжений может значительно превышать по своей реакционной способности то же вещество в участках, в которых наблюдается ближний порядок в относительном расположении макромолекул [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Кинетические закономерности и механизм высокотемпературного окисления полиэтилена.—Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 5, с. 1121.
2. Серенкова И. А., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А. Кинетика и механизм термоокисления полибензоксазолов.—Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 493.
3. Серенкова И. А., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А., Коршак В. В. Окисление поли-(2,2'-(4,4'-дифенилэнтальд)-5,5'-дибензоксазолметана).—Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 691.
4. Лиогонький Б. И., Казанцева Е. А., Западинский Б. М., Кобрянский В. М. Кинетические закономерности и различия в формировании структуры поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) при высокотемпературной поликонденсации мономеров

- и дегидратации полиаминоамидокислот.— Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 144.
5. Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. Особенности кинетики реакции 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинона с атактическим полипропиленом.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 377.
 6. Шляпников Ю. А. О кинетических параметрах реакции окисления полимерного вещества.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 503.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.V.1980

УДК 541.64:539.55

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИГИДРОКСИНАФТЕНАТОВ

Снеговских Н. М., Кряжев Ю. Г.

Ранее нами описаны полигидроксодинафтенаты (ПГДН) редкоземельных элементов (РЭ), являющиеся координационными полимерами за счет образования цепи $-O \rightarrow M-$, где M — редкоземельный металл [1].

Нами было предпринято изучение вязкостных характеристик растворов ПГДН иттрия, лантана, европия и тербия в сравнении с ПГДН алюминия в бензole, циклогексане, декалине и ТГФ.

Относительную вязкость определяли с помощью вискозиметра типа Уббелоде в интервалах концентраций растворов 2–0,5 для ПГДНРЭ и 0,8–0,05 г/дл для ПГДНAl. Растворы приготавливали последовательным разбавлением. Все растворители очищали по известным методикам (их физико-химические показатели соответствовали литературным). Ошибка в определении вязкости не превышала 5%, параллельные опыты хорошо воспроизводились. Диаметры вискозиметров подбирали таким образом, чтобы время истечения растворителя было не менее 80 с (в таких условиях считали возможным пренебречь поправкой на кинетическую энергию). Так как отношение диаметра капилляра к его длине было «<1, поправкой на концевой эффект также пренебрегали [2].

Для растворов ПГДН в бензole была исследована температурная зависимость вязкости в интервале температур 20–50°. Теплоту активации вязкого течения рассчитывали по углу наклона зависимости $\lg \eta$ от T^{-3} , энтропию — по разности свободной энергии и энталпии активации вязкого течения [3].

При взаимодействии с низкомолекулярной жидкостью ПГДН ведут себя по-разному, в зависимости от природы растворителя. В таких полярных растворителях, как вода, ацетон, обладающих значительными дипольными моментами и высокой диэлектрической проницаемостью, они не растворяются и не набухают. С другой стороны, в неполярных растворителях, имеющих низкое значение диэлектрической проницаемости (гексан, октан и др.), они склонны лишь к ограниченному набуханию, слабо возрастающему с увеличением температуры. В то же время, в слабо полярных органических жидкостях с большим донорным числом (ТГФ) или в неполярных (бензол, циклогексан, декалин, CCl_4) со средним значением диэлектрической проницаемости ($\geq 2,0$) ПГДН растворяются, проходя (как ковалентно-цепные полимеры) через стадию набухания и образуя растворы различной вязкости в зависимости от концентрации.

Однако растворы ПГДН обладают рядом особенностей. В то время как для растворов гибких ковалентно-цепных полимеров, имеющих такую же величину приведенной вязкости, наблюдали линейную зависимость последней от концентрации, характерным отличием растворов ПГДН в цикло-