

В первом случае величина  $M_c$  исключается из числа неизвестных параметров, поэтому, определив экспериментально  $E$  и зная  $\bar{M}$ , легко найти  $K_E$  и затем рассчитать  $M_c$  из уравнения (6) по формуле

$$M_c = \frac{m_0}{2} \exp \frac{2,3(E_a - E_0)}{K_E} \quad (7)$$

Для процесса термической деструкции ПС на воздухе значение  $K_E = 11,2$ , а в среде аргона  $K_E = 13,6$ , т. е. эмпирическая константа  $K_E$  в уравнении (6) чувствительна к среде (!), в которой происходит термодеструкция полимера (аналогично константа  $K_n$  в уравнении (5) чувствительна к среде растворителя).

Из опытных данных (рис. 2) видно, что влияние исходной молекулярной массы ПС на кинетические параметры процесса термодеструкции отчетливо обнаруживается в интервале изменения  $7,8 \cdot 10^3 \leq \bar{M} \leq 69,3 \cdot 10^3$ . В этой области экспериментальные значения  $E$  удовлетворительно описываются уравнением (6), а установленная закономерность в механизме термической деструкции ПС показывает, что «слабыми» являются межзвенные связи на границе раздела двух сегментов макромолекулы, а их степень возбуждения обусловлена кинетической подвижностью отдельных частей макромолекул полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1971.
2. Cascaval C. N., Vasile C., Schneider I. A. Makromolek. Chem., 1970, B. 131, S. 55.
3. Амелин А. В., Глаголева Ю. А., Поздняков О. Ф., Регель В. Р. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1926.
4. Справочник по химии полимеров / Под ред. Липатова Ю. С., Нестерова А. Е., Гриценко Т. М., Веселовского Р. А. Киев: Наукова думка, 1971. с. 536.
5. Игнатюк В. П., Мучник П. И., Руденко Б. М. Вестн. Харьковского политехн. ин-та. Химия и химич. технол. органич. веществ, 1979, вып. 11, № 156, с. 47.
6. Coats A. W., Redfern J. P. Nature, 1964, v. 201, № 4914, p. 68.
7. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / Под ред. Малкина А. Я., Вольфсона С. А., Кулезнева В. Н., Файделя Г. И. М.: Химия, 1975. 288 с.
8. Малкин А. Я., Дзюра А. Е., Виноградов В. Г. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1328.
9. Виноградов В. Г., Дзюра Е. А., Малкин А. Я. Инженерно-физич. ж., 1970, т. 18, № 6, с. 965.
10. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. 392 с.

Харьковский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
30.XII.1980

УДК 541.64:539.2

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЦИАНИМИДОВ И ИХ СВЯЗИ С ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

**Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И.,  
Никитина И. И.**

Синтезированные ранее [1] полимеры лестничного строения на основе нитрилов (полицианимиды) по сравнению с известными полинитрилами обладают рядом преимуществ: плавкостью, растворимостью в аprotонных растворителях, способностью к последующему термоотверждению. Все эти свойства открывают перспективы использования полицианимидов на стадии плавких и растворимых преполимеров для получения термостойких

углеродистых материалов со специальными свойствами. В связи с тем, что процессы термолиза полимеров с системой сопряженных связей изучены недостаточно, представляло интерес исследование термических, термоокислительных, термомеханических свойств полицианимидов.

Полицианимиды получали взаимодействием 4-цианфталимида с диаминами различного строения в присутствии катализатора – этилцинкацетанилида [2]. 4-Цианфталимид синтезировали по методике [3] и очищали перекристаллизацией из диоксана, т. пл. 237°. Этилцинкацетанильди синтезировали по методике [4]. Термоокислительную деструкцию исследовали на дериватографе. Измерения проводили в интервале температур 20–1000°, скорость нагревания 6 град/мин.

Карбонизацию полимеров изучали методом термогравиметрии в атмосфере аргона при скорости нагревания 100 град/мин. Термомеханические свойства исследовали на приборе со статической нагрузкой 0,0196 Н/ $m^2$ .

Изучение электрических свойств полученных полимеров показало, что они являются полупроводниками и по этим показателям не отличаются от большинства других полимеров с системой сопряжения.

В связи с тем что лестничные полимеры сочетают в себе преимущества как спиральных структур (химическая, термическая стойкость, отсутствие хладотекучести), так и линейных (растворимость, возможность модификации и переработки), представляло интерес изучить термомеханические и термические свойства полицианимидов.

Термомеханические кривые поли-бис-4-(цианфталимидов) на основе алифатических и ароматических диаминов представлены на рис. 1. Как видно, температура начала размягчения зависит от строения диамина. Ход термомеханических кривых, а также рентгенографические спектры свидетельствуют об аморфной структуре полимера с небольшой степенью кристалличности.

Сравнительная оценка термоокислительной устойчивости полицианимидов различного строения видна из дериватограмм (рис. 2). Полицианимиды на основе алифатических диаминов устойчивы на воздухе в пределах 310–340°. Наименьшей скоростью и наибольшей температурой начала разложения характеризуется полицианимид на основе 4-цианфталимида и *n*-фенилендиамина.

Термическая деструкция полицианимидов начинается при более высоких температурах, чем термоокислительная. На рис. 3 представлены кривые потери веса полицианимидов при пиролизе в токе аргона до 800°. Как видно, температура начала разложения полицианимидов с ароматическими мостиками выше, чем с алифатическими, и лежит в области 600°, тогда как с алифатическими – в диапазоне 450–500°.

Выходы коксовых остатков полицианимидов также в значительной степени зависят от природы диамина: они составляют 39–45% для алифатических диаминов и 60–70% – для ароматических (таблица). Показано, что при разложении полицианимидов в токе аргона в интервале температур 500–800° наличие алкильных фрагментов не влияет на характер деструктивных процессов, так как состав летучих продуктов, определенных методом газовой хроматографии для полицианимидов на основе различных диаминов, качественно одинаков. В летучих продуктах деструкции идентифицированы H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (азотсодержащие газообразные продукты пиролиза не исследовались).

Как видно из таблицы, значения теоретических количеств азота в коксе, рассчитанные на элементарное звено полицианимидов, содержащих алифатические фрагменты, более чем в 2 раза выше определенных экспериментально. В случае ароматических полицианимидов экспериментальные значения количеств азота в коксах удовлетворительно совпадают с теоретически рассчитанными по схеме [5], предполагающей гомолитический разрыв имидного цикла между карбонилом и азотом с образованием в конечном итоге карбодиимида и углекислого газа. При этом четыре атома азота, имеющиеся в элементарном звене, переходят в кокс.

Оценка энергий связей в полицианимидах с ароматическими фрагментами также показывает, что преимущественным направлением деструктивных процессов при пиролизе является разрыв связи  $\text{C}=\text{N}$  (энергия связи равна 335,9 кДж/моль). При этом возможно образование стабиль-

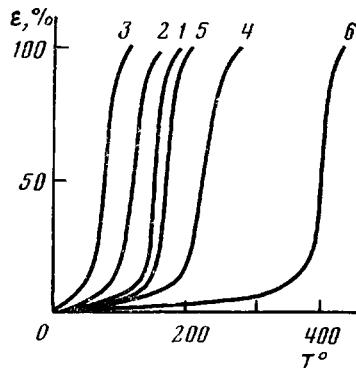


Рис. 1

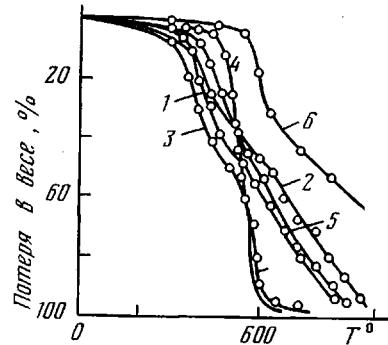


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые поли-бис-4-(цианфталимидов)

Рис. 2. Зависимость потери веса от температуры при термоокислительной деструкции поли-бис-4-(цианфталимидов)

Рис. 3. Выходы коксовых остатков для поли-бис-4-(цианфталимидов)

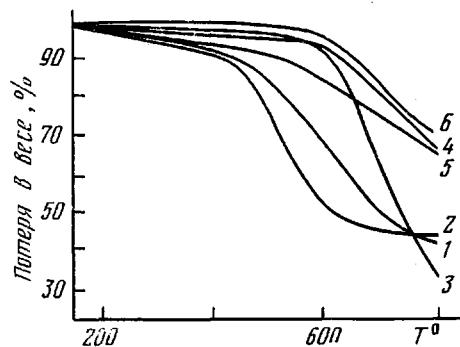


Рис. 3

ных радикалов, которые могут участвовать в формировании коксового остатка и обогащать его азотом. В случае алифатических фрагментов наиболее вероятными местами разрыва являются связи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , находящиеся в  $\alpha$ -положении к азоту имидного цикла. Согласно схеме, предложенной Закаревским [6], в результате разрыва этих связей должны образовываться свободные радикалы с сильно делокализованными неспаренными электронами, в связи с этим энергия разрыва этих связей понижает-

#### Коксовые числа и состав газообразных продуктов карбонизации

| Поли-<br>мер,<br>№ | Исходный диамин            | Коксо-<br>вое<br>число,<br>% | Содержание<br>N в коксе, % * | Состав газообразных<br>продуктов, мл/г |     |                 |                  |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|-----|-----------------|------------------|
|                    |                            |                              |                              | H <sub>2</sub>                         | CO  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 1                  | Этилендиамин               | 42,1                         | 35,9/15,1                    | 12,3                                   | 6,3 | 10,7            | 10,8             |
| 2                  | Гексаметилендиамин         | 43,5                         | 30,6/13,1                    | 4,5                                    | 9,4 | 4,0             | 11,1             |
| 3                  | Декаметилендиамин          | 32,1                         | 36,3/11,6                    | —                                      | —   | —               | —                |
| 4                  | 4,4'-Диаминодифенилоксид   | 66,3                         | 16,5/11,8                    | 2,6                                    | —   | 4,0             | 3,9              |
| 5                  | 4,4'-Диаминодифенилсульфид | 66,3                         | 16,0/10,6                    | 4,0                                    | —   | 4,6             | 6,0              |
| 6                  | <i>n</i> -Фенилендиамин    | 70,4                         | 17,8/13,4                    | —                                      | —   | —               | —                |

\* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

Примечание. Номера полимеров в таблице соответствуют номерам кривых на рисунках.

ся и на 62,7 кДж/моль становится менее прочной по сравнению с обычными связями С – С. В этом случае возможно образование летучих азотсодержащих продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И., Никитина И. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 365.
2. Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И., Заворожин Н. Д. А.с. 584515 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1979, № 3, с. 236.
3. Суровов Б. В., Сембаев Д. Х., Колодина И. С., Степанова Л. А. А.с. 282310 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1973, № 45, с. 224.
4. Noltes J. G., Boersma J. J. Organomet. chem., 1969, v. 16, № 3, p. 345.
5. Ehlers G., Tish K., Powell W. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, № 12, p. 3511.
6. Закаревский В. А., Томашевский Э. А., Баптизманский В. В. Физика твердого тела, 1967, т. 9, № 5, с. 1434.

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию  
31.XII.1980

УДК 541.64:547 (256.2+31)

#### ОБ АКТИВНОСТИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ АЛЮМИНИЙХЛОРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

*Санголов Ю. А., Гладких И. Ф., Минскер Е. С.*

Закрепление реакционного центра на макромолекулярном носителе [1–4] является эффективным приемом регулирования активности катализаторов и управления вызываемых ими процессов анионно-координационной полимеризации олефинов. Опубликованные данные касаются поведения жестко фиксированных соединений металлов переменной валентности. Иммобилизация соединений непереходных металлов, в частности сильных кислот Льюиса (галогениды алюминия, бора и др.) – катионных катализаторов полимеризации олефинов, до последнего времени не рассматривалась в литературе. Закрепление кислот Льюиса на макромолекулярном носителе приобретает важное значение с точки зрения установления общих и специфических закономерностей поведения связанных катионактивных центров по сравнению с иммобилизованными металлокомплексными системами.

В настоящей работе рассмотрены некоторые свойства и активность в полимеризации олефинов иммобилизованных на гелевом сульфокатионите КУ-2-8 хлоралюминиевых катализаторов, а также низкомолекулярных сульфоалюминийхлоридов (модельные соединения).

Синтез катализаторов и модельных соединений осуществляли с помощью реакции протолиза алкиалюминийдихлоридов ( $C_2H_5AlCl_2$ , изо- $C_4H_9AlCl_2$ )  $SO_3H$ -группами предварительно высущенного катионита КУ-2-8 (сульфирированный сополимер стирола с дивинилбензолом, полная обменная емкость 4,8 мг-экв/г) в Н-форме и безводных  $H_2SO_4$ ,  $ClSO_4H$ ,  $CH_3C_6H_5SO_3H$ . Контроль за реакциями проводили волюметрическим, газохроматографическим и элементным анализами продуктов. Термические свойства катализаторов и модельных соединений оценивали стандартным методом ДТА. Методики проведения поли- и сополимеризации олефиновых мономеров и анализа полимерных продуктов описаны в работе [5].

Использование для синтеза катализаторов соединений алюминия со связями Al – C обеспечивает строгую направленность процесса в сторону образования соответствующих дихлоралюминиевых производных катионита, не осложненного элиминированием  $HCl$ , что отмечается при проведении реакции катионита с  $AlCl_3$  [6]. Как и в случае низкомолекулярных анало-