

проведения сополимеризации в массе мономеров объясняется меньшей по сравнению с ТФХЭ вязкостью среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти, М.: Наука, 1978, с. 105.
2. Пат. 1311622 (Великобритания).
3. Пат. 52-73994 (Япония).
4. Пат. 4105716 (США).
5. Баздасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 34.
6. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Трубников А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1671.
7. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 68.

Охтинское научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26.X.1981

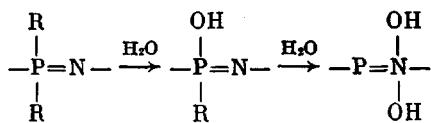
УДК 541(64+127) : 547.241 : 546.212

#### КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИДИЭТИЛАМИНО-*n*-БУТИЛАМИНОФОСФАЗЕНА В ВОДЕ

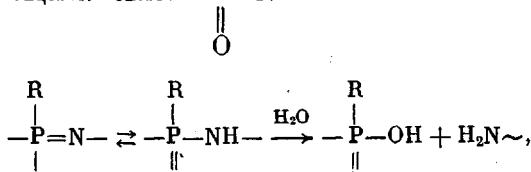
Донских А. И., Гумаргалиева К. З., Голина С. И.,  
Моисеев Ю. В., Киреев В. В., Цейтлин Г. М.

Интерес к гидролитическим реакциям полифосфазенов связан с возможностью применения их в качестве биологически инертных материалов. Гидролитическая устойчивость скелетной связи Р—N в полимерах зависит от вида заместителя при атоме фосфора [1].

Однако гидролиз полифосфазенов на количественном уровне до настоящего времени изучен недостаточно. Процесс распада, согласно лит. данным [1], идет через следующие стадии:



Полифосфазены с боковыми OH-группами неустойчивы к гидролизу, так как в результате фосфазен-фосфазановой перегруппировки образуется легко гидролизующаяся связь  $\text{>} \text{P}-\text{NH}-$



где R=—OR<sub>1</sub>, —NHR<sub>1</sub>, —N(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>=—Ph, —CH<sub>3</sub>, —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, и др.

Цель настоящего исследования — выяснение механизма деструкции в воде пленок на основе полидиэтиламино-*n*-бутиламинофосфазена.

Полимер получали обычным для полиорганофосфазенов двухстадийным методом. Промежуточный термический полидихлорфосфазен синтезировали термической поли-

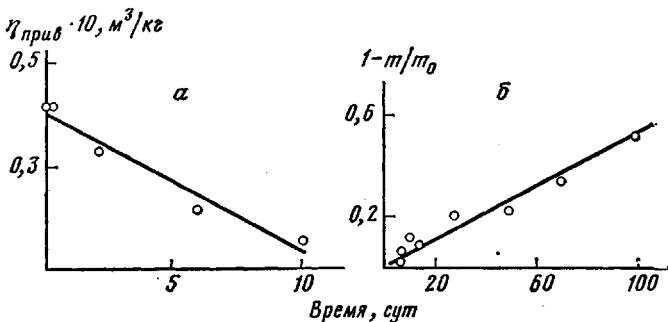
меризацией гексахлорциклофосфазена в глубоком вакууме при 250° в течении 20–25 ч. Замещение атомов хлора на аминные группы вели в растворе в ТГФ при комнатной температуре, используя вначале диэтиламин, а затем *n*-бутиламин. Полимер выделяли осаждением фильтрата в избыток воды. Очистку полимера проводили переосаждением из ТГФ водой. Выход 75–80%.

Пленки получали на целлофановой подложке поливом из раствора полимера в ацетоне. Толщина пленок составляла 130–160 мкм. Гидролиз изучали в стеклянных ячейках при 37, 58 и 80°. Через определенные отрезки времени пленки полимера удаляли из раствора, высушивали до постоянного веса в вакууме и анализировали. Определяли массу пленок и приведенную вязкость растворов полимера в хлороформе. УФ-спектры реакционного раствора снимали на приборе «Рус Unicam SP8-100». Влагопоглощение пленок полифосфазена определяли на весах Мак-Бена с чувствительностью кварцевой спирали 0,5 мг/мм. Коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению

$$\frac{m}{m_\infty} = 1 - \frac{\pi^2}{8} e^{-\frac{D\pi^2 t}{l^2}}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса пленки в момент времени  $t$ ,  $m_\infty$  – масса пленки в условиях насыщения,  $l$  – толщина пленки,  $D$  – коэффициент диффузии.

В гетерогенных условиях гидролитическая деструкция может проходить двумя путями [2]: с поверхности полимера (внешняя диффузионно-кинетическая область), и во всей матрице полимера (внутренняя кинетическая область). В первом случае реакция протекает в тонком поверхностном слое образца, а ММ полимера практически не изменяется. Зависимость изменения массы от времени имеет линейный характер. Процесс во внут-



Изменение приведенной вязкости (а) и массы (б) пленок полидиэтиламино-*n*-бутиламинофосфазена в процессе деструкции в воде при 58°

ренной кинетической области характеризуется распадом химически нестабильных связей и отсутствием потери массы образца в начальный период деструкции.

Были получены следующие экспериментальные данные: при гидролизе пленок полидиэтиламино-*n*-бутиламинофосфазена в воде происходит уменьшение приведенной вязкости и массы полимера (рисунок). Зависимости изменения приведенной вязкости и массы полимера от времени имеют линейный характер. Ниже представлены предельные значения сорбции и коэффициентов диффузии паров воды в пленке.

$T^\circ$	23	37	58
$D \cdot 10^{14}, \text{м}^2/\text{с}$	0,5	1,0	1,9
$S \cdot 10^2, \text{кг}/\text{кг}$	1,8	2,2	2,4

Значения коэффициентов диффузии практически не зависят от температуры. Энергия активации процесса диффузии воды равна  $29 \pm 4$  кДж/моль.

Насыщение пленок водой, как видно из приведенных данных, происходит быстро (за несколько минут) по сравнению со скоростью превращений полимера. Вероятнее всего, диффузия не лимитирует деструкцию полифосфазена, и реакция происходит во всем объеме образца. УФ-спектр растворимых продуктов деструкции соответствует спектру алифатических аминов. Значение pH реакционной среды изменяется в сторону щелочных pH. Полученные нами данные позволяют считать, что гидролитическая деструкция пленок полифосфазена протекает во внутренней кинетической области.

Макромолекулы полимера могут распадаться либо по закону случая, либо по закону деполимеризации. При деструкции по закону случая небольшой степени превращения по массе соответствует значительное количество распавшихся связей, что противоречит приведенным данным. Распад по закону концевых групп характеризуется линейной зависимостью между изменением ММ и массы полимера, что согласуется с приведенными данными. Таким образом, гидролитическая деструкция пленок полидиэтиламино-*n*-бутиламинофосфазена в воде, вероятно, происходит во внутренней кинетической области по закону деполимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 170.
2. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979, с. 155.

Московский  
химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
30.X.1981

УДК 541.64:539.2

#### СТРУКТУРА ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

*Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В.,  
Семенова А. С., Кравченко Т. В.*

Среди термостойких полимеров волокна на основе поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД) занимают особое место в связи с их высокими термическими и деформационно-прочностными показателями [1–3]. Кроме того, перспективность их использования определяется экономическими соображениями.

Структура макромолекуллярной цепи полимера оказывает решающее влияние на комплекс его свойств. В связи с этим изучение деталей строения макромолекулы дает ценную информацию о поведении полимера как в растворе, так и в готовых изделиях. Систематических исследований системы ПОД не проводилось, а имеющиеся в литературе сведения относятся в основном к изучению фазовых состояний и процессов кристаллизации [3, 4].

В тех случаях, когда изучение структуры полимерных молекул предстavляет экспериментальные трудности, прибегают к исследованиям низкомолекулярных соединений, моделирующих фрагмент цепи полимера. В настоящей работе описаны эксперименты по уточнению структурных особенностей ПОД, основанные на использовании модельного соединения 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (ДОД). Строение ДОД исследовали электронографическим методом в газовой фазе.