

температуры выше 150° возникают условия, способствующие новому процессу спонтанного самоупорядочения, максимум которого проявляется при 180°. Начало процесса удаления остаточного растворителя соответствует второму этапу разупорядочения. Для системы ТАЦ – ТФУК первая стадия доориентации и разориентации проявляется в меньшей степени и по аналогии с системой ДАЦ – ТФУК выше 180° происходит ухудшение упорядоченности, что также связано с удалением остаточного растворителя.

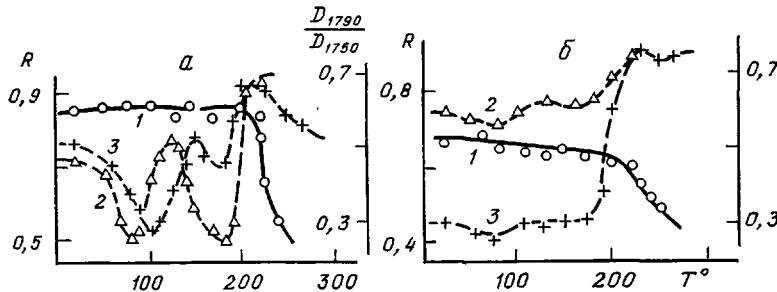


Рис. 2. Температурные зависимости относительной интенсивности полосы 1790 см^{-1} (1), а также дихроичного отношения R полос 1790 см^{-1} (2) и 1750 см^{-1} (3) для растворителя и полимера соответственно для пар ДАЦ – ТФУК (а) и ТАЦ – ТФУК (б)

Таким образом, при переходе анизотропных растворов ацетатов целлюлозы в твердое состояние происходит фиксация ориентированной структуры, что указывает на возможность получения высокопрочных волокон и пленок из указанных растворов. При прогревании полученных пленок вблизи температур 110 и 180° (для ДАЦ) и 200° (для ТАЦ) наблюдается дополнительная самопроизвольная ориентация полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977, с. 223.
- Kenji K., Yukio M., Tatsuyuki A. Polymet. J., 1979, v. 11, № 7, p. 523.
- Panar M., Willcox O. B. Pat. 2705382 (BRD), 1976.
- Юнусов Б. Ю., Ханчик О. А. В кн.: Современные проблемы физической химии: Всес. конф. молодых ученых. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 16.
- Кольцов А. И., Бельникович Н. Г., Грибанов А. В., Папков С. П., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 19, № 9, с. 645.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
4.III.1982

УДК 541(64+127):547.563.13

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИАЦИЛИРОВАНИЯ ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА ДИАНГИДРИДОМ ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В α -КРЕЗОЛЕ

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш.

В последнее время большое значение для синтеза полимидов на основе дianгидридов алициклических тетракарбоновых кислот приобретает метод одностадийного высокотемпературного полиацилирования в прото-

активных растворителях [1, 2]. Образование полиамидокислоты и превращение ее в конечный полиимид протекает в одном объеме без предварительного выделения форполимеров, что значительно облегчает практическое использование указанного способа, но создает определенные трудности для изучения механизма и кинетических закономерностей процесса.

Впервые метод реакционной микроакваметрии в динамическом режиме, позволяющий определить обе константы реакции (k_1 — полиацилирования и k_2 — циклизации), был использован при изучении кинетики процесса образования растворимых карбовых полиимидов высокотемпературной поликликализацией [3].

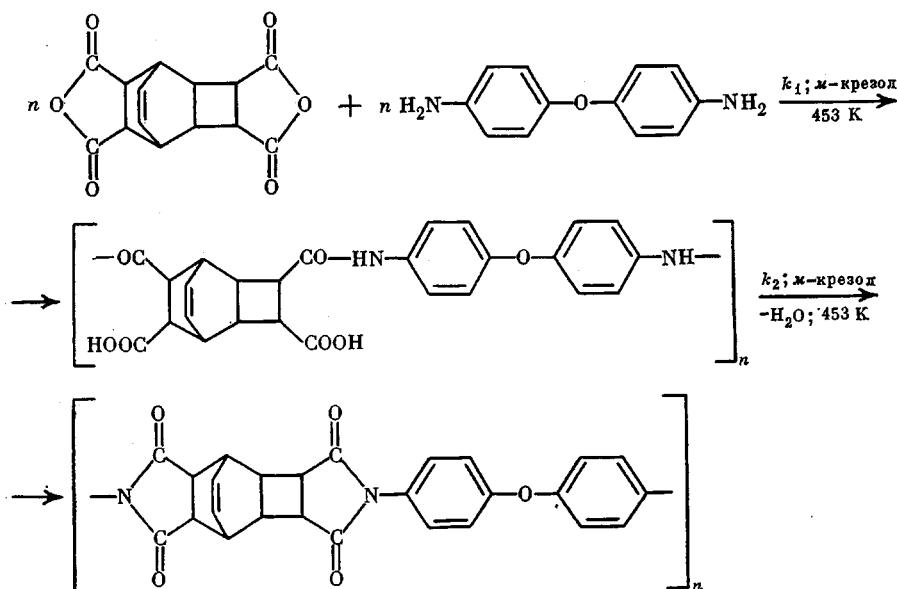
В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики реакции полиацилирования 4,4'-диаминодифенилолоксида диангидридом трициклодецентетракарбоновой кислоты в *m*-крезоле.

Исходные вещества. Диангидрид трициклодецентетракарбоновой кислоты (АБ) экстрагировали ацетоном, затем перекристаллизовывали из свежеперегнанного уксусного ангидрида. Осадок АБ отфильтровывали, несколько раз промывали серным эфиром и сушили до постоянного веса; т. пл. 624–625 К, э. н. = 136.

Диаминодифенилолоксид (ДАДФО) очищали сублимацией в вакууме при 473 К; т. пл. 459–461 К; э. н. = 100. *m*-Крезол сушили над молекулярными ситами марки 4А и дважды перегоняли в токе сухого аргона; т. кип. 472 К. Реактив Фишера готовили по методике работы [4].

Кинетические исследования были проведены на установке, описание которой дано в работе [3]. Во избежание конденсации паров воды на выступающей из бани части реакционной колбы, а также для более точного поддержания температуры реакционной смеси ($\pm 0,1$ К) реактор и колба для терmostатирования были оснащены специальной двойной рубашкой, через которые с помощью термостата марки У-3 постоянно пропускали силиконовое масло, ртутный затвор с мешалкой был заменен на магнитную мешалку (5 об/с). Концентрация исходных веществ 0,01 моль/л.

Реакцию образования полиимida одностадийным способом схематично можно представить в виде двух последовательных реакций



С целью подбора оптимальных условий проведения кинетических опытов было изучено влияние скорости пропускания аргона и температуры на дегидратацию растворителя, в который специально вводили воду. Исследование зависимости выделения воды от скорости газа (рис. 1) про-

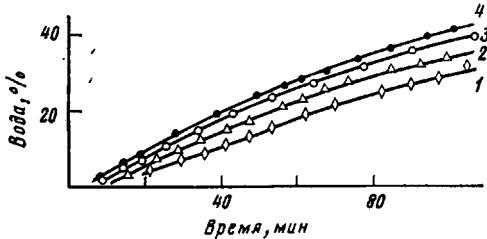


Рис. 1

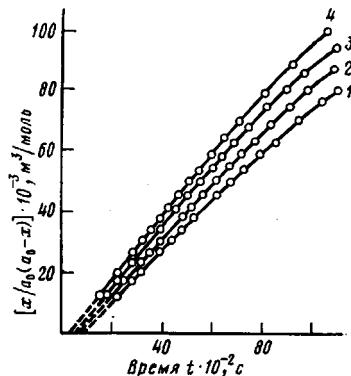


Рис. 2

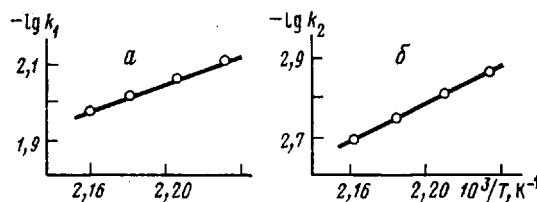


Рис. 3

Рис. 1. Изменение выхода воды во времени в холостом опыте при 463 К. Растворитель — *m*-крезол ($35 \cdot 10^{-6}$ кг), навеска воды $12,6 \cdot 10^{-6}$ кг. Скорость аргона $v \cdot 10^7$, м³/с: 1 — 3,3; 2 — 5,0; 3 — 6,6; 4 — 8,3

Рис. 2. Кинетические кривые выхода воды при поликонденсации АБ с ДАДФО в *m*-крезоле при исходной концентрации мономеров $a_0 = 0,01$ моль/л и температуре 448 (1), 453 (2), 458 (3), 463 К (4)

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции ацилирования (а) и циклизации (б) от температуры для системы АБ — ДАДФО

водили в *m*-крезоле при 463 К и навеске воды $12,6 \cdot 10^{-6}$ кг. За оптимальную скорость пропускания газа выбрана скорость $6,7 \cdot 10^{-7}$ м³/с, так как при более низких скоростях выход воды существенно понижается, а увеличение до $8,3 \cdot 10^{-7}$ м³/с оказывает незначительное влияние на выход воды, однако при этом ухудшается точность и воспроизводимость эксперимента за счет уноса легколетучих компонентов реактива Фишера.

Исследование кинетики проводили в интервале 448—463 К, так как при температурах ниже 448 К выход воды недостаточно высок, а при 473 К происходит унос растворителя из реакционной колбы.

На рис. 2 представлены спрямленные кинетические кривые выхода воды в координатах реакции второго порядка для реакции АБ с ДАДФО в *m*-крезоле при начальной концентрации мономеров 0,01 моль/л. Кинетические кривые представляют собой прямые, отсекающие при экстраполяции их к нулевому времени на оси ординат некоторые отрицательные отрезки.

Согласно теоретическому анализу системы двух реакций первого и второго порядка, описывающих процесс образования полииамида [3], расчет констант k_1 (полиацилирование) и k_2 (имидаизация) возможен лишь в том случае, если величина отсекаемых отрезков не превышала значения $10k_1$ (л/моль·мин). Проведенный в работе расчет свидетельствует о том, что указанное выше условие при всех изученных температурах соблюдалось. По наклону прямых были определены эффективные константы скорости реакции ацилирования, а по величине отсекаемых отрезков, равных $(-k_1/k_2)$, константы скорости реакции циклизации. Кинетические параметры изученной реакции приведены в таблице.

Значение энергии активации на первой стадии равно 35 ± 2 , а на второй 51 ± 1 кДж/моль, а значения предэкспоненты $-1,02 \cdot 10^2$ л/моль·с и $1,43 \cdot 10^3$ с⁻¹ соответственно.

Энергия активации определена по зависимости логарифма констант скорости реакции от температуры (рис. 3). Как и следовало ожидать, энергия активации процесса циклизации выше энергии активации стадии ацилирования. Экспериментальные точки кинетических кривых, построенных в координатах $x/a_0(a_0-x)$ от t , независимо от начальной концентрации мономеров ложатся на одну и ту же прямую. Это свидетельствует о том [3], что общий ход процесса лимитируется в основном стадией образования амидокислоты — реакцией второго порядка.

Таким образом, впервые для реакции образования полиимидов на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот, синтезированных одностадийным высокотемпературным способом, рассчитаны энергии активации и константы скорости реакций ацилирования и имидизации.

Константы скорости реакции образования полиимида на основе АБ и ДАДФО в *m*-крезоле

T, K	$k_1 \cdot 10^2$ л/моль·с	$k_2 \cdot 10^2$, с ⁻¹
463	1,100	0,205
458	1,020	0,180
453	0,900	0,153
448	0,817	0,132

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 46.
2. Бойко Г. И., Умерзакова М. Б., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 41.
3. Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Папков В. С., Виноградова С. В., Дащевский В. Г., Каймова В. А., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1718.
4. Льевов А. М., Климова В. А., Семенова Л. И. Ж. аналит. химии, 1968, т. 23, вып. 8, с. 1192.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
5.III.1982

УДК 541.64:542.954

ИЗОМЕРНЫЕ ОЛИГОФЕНИЛЕНСУЛЬФОНЫ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б.

Ранее показано, что окислением поли-*n*-фениленсульфидов могут быть получены поли-*n*-фениленсульфоны с повышенной тепло- и термоокисильной устойчивостью [1]. Поскольку такого рода полимеры содержат в цепи только дизамещенные бензольные кольца, электронная плотность которых понижена за счет двух электроноакцепторных сульфоновых заместителей, их используют в качестве химически стойких к действию электрофильтальных агентов ионообменных материалов [2], волокон, устойчивых к действию концентрированных серной, азотной и других кислот при $\sim 200^\circ$ [3] и т. п. Однако поли-*n*-фениленсульфоны вследствие сильного межцепного взаимодействия являются неплавкими и нерастворимыми высококристаллическими продуктами, что затрудняет их переработку