

В таблице и на рисунке представлены полученные нами результаты для ПЭ со средневесовой $M=2 \cdot 10^6$ (методика формования подобна описанной в работе [3], вытяжки — в работе [2]). Измерения σ и модуля упругости E выполняли при комнатной температуре на образцах диаметром 20–50 мкм и длиной 1,5 (для σ) или 25–30 см (для E) соответственно. Предельные значения σ и E при комнатной температуре равны 7 и 144 ГПа соответственно. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных позволяет считать, что показана принципиальная возможность приближения к теоретической прочности для аморфно-кристаллических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин Б. Я., Савицкий А. В., Демичева В. П. Механика полимеров, 1967, № 4, с. 591.
2. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
3. Smith P., Lemstra P. J., Kalb B., Pennings A. J. Polymer Bull., 1979, v. 1, p. 733.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
6.IV.1982

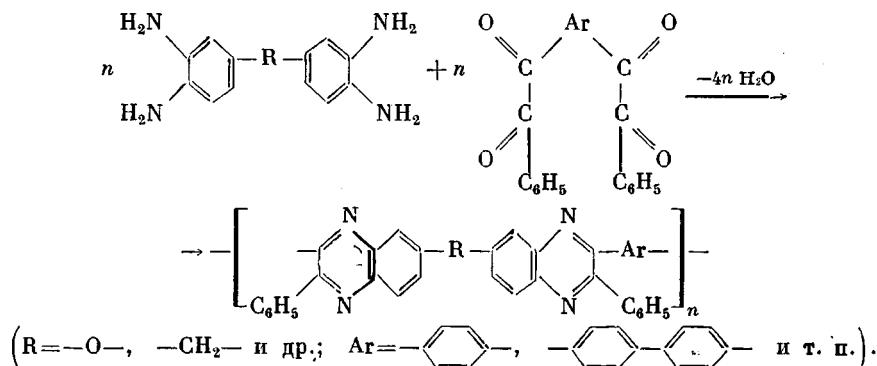
УДК 541.64:542.954

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ

Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П.

Широкому использованию в народном хозяйстве новых тепло- и термостойких полимеров — полигетероариленов в значительной степени препятствует то, что большинство из них не плавится и не растворяется в обычных органических растворителях и не может быть переработано в изделия, применяемыми для этих целей технологическими приемами.

По этой причине большой практический интерес среди полигетероариленов представляют полифенилхиноксалины (ПФХ), сочетающие высокие теплофизические и деформационно-прочностные свойства с хорошей перерабатываемостью в изделия обычными методами. Кроме того, в отличие от многостадийного синтеза большинства полигетероариленов ПФХ получают низкотемпературной полигетероциклизацией бис-(α -дикетонов) (ТК) с бис-(*o*-диаминами) (ТА) в одну стадию в *m*-крезоле [1] или в хлороформе в присутствии катализатора — донора протонов [2].



Для дальнейшей переработки могут быть непосредственно использованы реакционные растворы, так как они отличаются большой стабильностью при хранении.

Цель настоящей работы — оптимизация процесса получения ПФХ в хлороформе с использованием в качестве катализатора метанола.

Поиск оптимальных условий синтеза высокомолекулярных ПФХ был осуществлен методом математического планирования эксперимента по методу симплексов [3] с использованием для расчетов матрицы, приведенной в работе [3]. Переменными величинами выбраны температура реакции (x_1), время введения в реакцию мономеров (x_2 и x_3) при строго стехиометрическом соотношении во всех опытах и количество катализатора (x_4). Оптимизируемая величина — вязкость образующихся ПФХ ($\eta_{\text{пп}} 0,5\%$ -ного раствора полимера в *м*-крезоле), а следовательно, и ММ полимера.

В табл. 1 даны нулевые уровни переменных, интервалы варьирования, шаг эксперимента и точность измерений.

Нижний предел температуры синтеза ограничен 20°, так как при дальнейшем ее понижении реакция практически не идет, а верхний предел ограничен природой растворителя. Областью оптимальных значений выбранных переменных параметров считали ту, в которой значения $\eta_{\text{пп}}$ не отличались более чем на 0,3.

Опыты проводили следующим образом. К термостатированной суспензии 2,30 г (0,01 моля) 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида в 2–7 мл метанола (выдержанной 1–7 мин) при перемешивании в токе аргона прибавляли постепенно раствор 3,42 г (0,01 моля) 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола в 18–13 мл хлороформа (в течение 5–25 мин) и капельную воронку смывали 1 мл хлороформа. Перемешивание реакционной смеси при заданной температуре продолжали 24 ч, после чего полимер осаждали ацетоном, промывали и сушили в вакууме при 100°. В табл. 2 приведены условия синтеза ПФХ по указанному методу и полученные результаты.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 (первые пять опытов соответствуют исходному симплексу), опыты 1, 3 и 4 имеют близкие и достаточно высокие вязкостные характеристики, опыт 2 — худший. Опыт 6 был проведен в условиях, полученных при вычислении оптимальных условий реакции с помощью усовершенствованной формулы расчета [4] с учетом опытов 1, 3–5 (опыт 2 — худший)

$$x_n = \frac{2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i}{n-1} - x \quad (\text{худший опыт})$$

Соответственно были получены значения: $x_1=32,5^\circ$; $x_2=2$ мин; $x_3=-12,5$ мин и $x_4=10$ молей катализатора на моль мономера, а опыт 7 проведен с учетом данных опытов 1–4 (опыт 5 — худший), но с половинным количеством катализатора.

Величины $\eta_{\text{пп}}$ полимеров, полученных в опытах 6 и 7, также высоки и близки к таким опытам 1, 3 и 4. Это позволяет считать, что нам удалось найти область оптимальных значений выбранных переменных. При неоднократном повторении синтеза ПФХ, причем с большими загрузками, в условиях опытов 3, 4 и 7 нами были получены полимеры с $\eta_{\text{пп}}=2,5-3,0$ дL/g.

Было также установлено, что молекулярную массу ПФХ можно регулировать путем изменения одного или нескольких параметров эксперимента. Наиболее чувствительным параметром, вызывающим резкое понижение вязкости ПФХ, является время пребывания тетрамина (опыт 9) в исходной суспензии и количество взятого в реакцию метанола; понижение ММ полимеров наблюдали также при введении в реакцию тетракетона в твердом виде (табл. 2, опыт 12).

Эти данные могут быть интерпретированы следующим образом. Как было показано ранее [5], донор протонов реагирует с обоими мономерами, превращая карбонильные группы *bis*-(α -дикетона) в сильные электрофильные катионы, которые в виде карбониевых ионов способны атаковать непосредственно нейтральную молекулу тетрамина. Поэтому введение в реакцию *bis*-(α -дикетона) в растворе, особенно содержащем катализа-

тор (т. е. уже активированного мономера), сокращает время реакции и обуславливает образование наиболее высокомолекулярного полимера.

Кроме того, катализатор — донор протонов способен также реагировать и с аминогруппами второго мономера — тетрамина, превращая их в сопряженные кислоты, очевидно, менее активные в реакции полигетероциклизации по сравнению с нейтральной молекулой тетрамина.

Таблица 1
Некоторые характеристики для составления симплекса

Параметры	x_1 , град	x_2	x_3	$\frac{x_4}{\text{моль метанола}} = \frac{\text{моль}}{\text{моль мономера}}$
		мин	мин	
Интервал варьирования переменных	20–50	1–7	5–25	5–15
Нулевой уровень	25	5	20	13
Шаг эксперимента	5	2	5	2
Точность измерений	$\pm 0,5$	$\pm 0,25$	$\pm 0,25$	$\pm 0,025$

Увеличение количества метанола с 5 до 13 моль на моль мономера приводит к изменению фазового состояния реакционной системы, так как метанол является не только катализатором реакции, но и осадителем ПФХ. По мере протекания синтеза образуются две фазы, а к его завершению весь полимер переходит в осадок (образуется коацерват). Следует отметить, что вязкость ПФХ, полученных двухфазной полигетероциклизацией, как правило, выше, чем у полимеров, синтезированных в растворе.

Таблица 2
Условия синтеза ПФХ по методу симплексов (опыты 1–8)

Опыт, №	T°	Время введения ТА, мин	Время введения ТК, мин	[Метанол], моль/моль мономера	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г
1	30	7	25	15	3,60
2	20	7	25	15	1,08
3	25	1	25	15	3,67
4	25	5	5	15	3,85
5	25	5	20	5	2,20
6	32,5	2	12,5	10	3,38
7	25	5	20	13	4,02
8 *	25	5	20	13	3,69
9	25	30	30	13	1,43
10	25	1	5	5	1,75
11	50	1	5	13	2,26
12 **	25	1	20	13	2,24

* Большая загрузка.

** Тетракетон вводили в реакцию в твердом виде.

Таким образом, в результате проведенной оптимизации синтеза ПФХ найдены оптимальные условия образования полимеров с заданными вязкостными характеристиками, а следовательно, и молекулярной массой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wrasidlo W. J., Augl J. M. Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 1353.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Раубах Х. А. с. 483409 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1975, № 33, с. 80.
3. Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов. М.: Химия, 1972, с. 66, 112.
4. Изаков Ф. Я. Заводск. лаб., 1971, т. 37, № 3, с. 330.
5. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1450.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
7.IV.1982