

для пленки, полученной при 293 К, до 0,03 кг/м² для пленки, сформированной при 255 К, что, вероятно, обусловлено образованием при криолизе сплошной структуры ПВС [2, 5]. С увеличением длительности криовоздействия на систему, а следовательно, с увеличением плотности сетки паропроницаемость пленок уменьшается. Следовательно, варьируя время воздействия на пленкообразующую систему, можно придавать полимерному материалу требуемые свойства. Уменьшение паропроницаемости криолизованных пленок свидетельствует о том, что, хотя их структура с учетом микрополостей и неоднородна, однако упаковка макромолекул полимера в стенках закрытых пор, по-видимому, довольно компактна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Биофизика, 1963, т. 8, вып. 1, с. 28.
2. Гуль В. Е., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Ермакова Е. В., Быкова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 118.
3. Гуль В. Е., Ермакова Е. В., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Вассерман А. М., Пенская Е. А., Соловьев А. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 43.
4. Кухарчик М. М., Барамбайм Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 12, № 11, с. 843.
5. Попова Е. В., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Гуль В. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 517.
6. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 371.
7. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
22.VIII.1982

УДК 541.64:542.954

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ-*o*-ОКСИАМИДА ИЗ 3,3'-ДИОКСИ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА И изо-ФТАЛИЛХЛОРИДА В N-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОНЕ

*Казакова Г. В., Чернихов А. Я., Селиверстова Е. А.,
Исаева В. А., Русанов А. Л., Коршак В. В.*

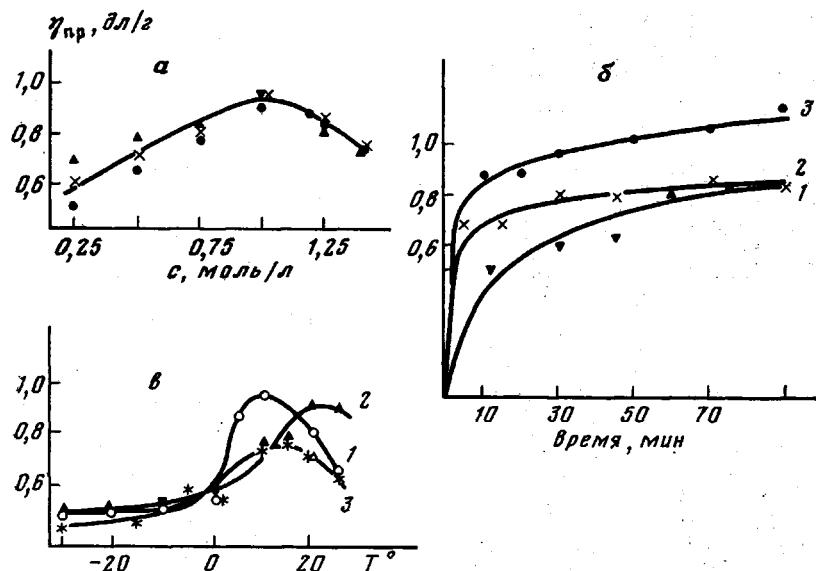
Как уже сообщалось [1], существенный интерес представляет поли-бензоказол (ПБО) на основе 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана (ДОДА) и изофталилхлорида (ИФХ). Наиболее подробно описан синтез такого ПБО двухстадийным способом с использованием на первой стадии низкотемпературной поликонденсации указанных исходных мономеров в среде ДМАА, приводящей к образованию поли-*o*-оксиамида (ПОА), а на второй — высокотемпературной твердофазной циклодегидратации, в результате которой ПОА превращается в ПБО.

В то же время несомненный интерес представляет изучение реакции ДОДА с ИФХ в N-метил-2-пирролидоне, в котором, по мнению ряда авторов [2, 3], также может успешно протекать низкотемпературная поликонденсация между бис-*o*-аминофенолами и дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Немаловажным преимуществом N-метил-2-пирролидона является его значительно более низкая токсичность, чем у ДМАА [4], что весьма важно для практической реализации данного способа получения ПБО.

В настоящем сообщении приведены некоторые сведения о влиянии температуры, концентрации реагентов и содержания воды в исходном растворителе на величину молекулярной массы ПОА, образующегося в среде N-метил-2-пирролидона. О величине ММ судили по данным вискозиметрических измерений. В большинстве экспериментов исходные

ДОДА и ИФХ брали в эквимольных соотношениях. Взаимодействие мономеров осуществляли введением твердого ИФХ в раствор ДОДА в N-метил-2-пирролидоне, что уменьшает долю побочных реакций [5].

Из данных, представленных на рисунке, *a*, можно видеть, что кривые зависимостей приведенной вязкости от концентрации исходных мономеров (по одному из компонентов) имеют четко выраженный максимум, соответствующий концентрации 1 моль/л.



Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПОА от концентрации исходных мономеров (*a*), от продолжительности реакции (*b*) и от температуры (*c*). *a*: время реакции 60 мин, 20°; *b*: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20°; содержание воды в N-метил-2-пирролидоне 0,045 (1, 2) и 0,029% (3); *c*: содержание воды в N-метил-2-пирролидоне 0,42 (1); 0,050 (2) и 0,065 (3); концентрация исходных мономеров 1 моль/л, время реакции 60 мин

Как известно [6], реакции синтеза полиамидов методом низкотемпературной поликонденсации протекают с высокими скоростями. В случае синтеза ПОА, как это следует из данных, приведенных на рисунке, *b*, реакция протекает с высокой скоростью в течение первых 5–10 мин, а затем постепенно затухает и практически полностью завершается через 60–90 мин. Замедление реакции может быть обусловлено как понижением концентрации мономеров в результате поликонденсации, так и протеканием побочных реакций (например, гидролизом хлорангидридных групп следами воды).

На рисунке, *c* представлены зависимости приведенной вязкости от температуры реакции. Для выявления оптимальной температуры были проведены три серии экспериментов, отличающиеся между собой содержанием воды в исходном растворителе. Из полученных данных можно заключить, что наибольшая ММ достигается при проведении реакции в интервале температур 10–20°. В то же время из данных рисунка, *b* следует, что повышение температуры способствует увеличению начальной скорости реакции поликонденсации. Из сопоставления данных рисунка, *b* и *c* следует, что повышение температуры способствует увеличению скоростей как основной, так и побочных реакций и при температурах выше 20° скорости побочных реакций становятся уже реально соизмеримыми со скоростью основной реакции.

В ряде работ было показано, что растворители амидного типа могут образовывать аддукты с галоидангидридами кислот [5]. Строение, поведение и роль этих аддуктов в условиях низкотемпературной поликонден-

сации точно не установлены. Однако следует учитывать, что связывание даже небольших количеств галоидангидрида в результате образования подобных аддуктов или в результате гидролиза может привести к существенному уменьшению ММ полимера вследствие нарушения эквимольности соотношения исходных реагентов. Исходя из этого, при проведении ряда экспериментов ИФХ вводили в реакцию в небольшом избытке, что способствовало получению более высокомолекулярного ПОА. Сопоставление оптимальных избыточных количеств ИФХ с содержанием воды в растворителе позволяет предположить, что основным направлением непроизводительного расхода ИФХ является его взаимодействие с водой.

Таким образом, обобщая полученные данные, можно заключить, что ПОА с максимальной ММ образуется при концентрации исходных компонентов 1 моль/л, температуре реакции 10–20°, продолжительности 60–90 мин и избытке ИФХ, соответствующем содержанию воды в N-метил-2-пирролидоне.

ИФХ очищали вакуумной перегонкой, т. пл. 43°; ДОДА – переосаждением из сернокислого водного раствора (содержание основного вещества 99,9%, т. пл. 226–227°). N-Метил-2-пирролидон дважды перегоняли в вакууме над свежепрокаленной BaO. Содержание влаги контролировали по данным потенциометрического титрования по методу Фишера.

Получение ПОА. Четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным ходильником, трубкой для ввода аргона (аргон предварительно пропускали через осушающую систему) и термометром продували аргоном в течение 30 мин. Затем в колбу помещали ДОДА и N-метил-2-пирролидон. После полного растворения ДОДА в N-метил-2-пирролидоне реакционную массу охлаждали смесью воды и льда до 4°. При этой температуре производили загрузку ИФХ. После загрузки всего необходимого количества ИФХ температуру реакции понижали до необходимой и выдерживали при ней определенное время. По окончании процесса реакционную массу разбавляли N-метил-2-пирролидоном, ПОА высаживали в дистиллированную воду, промывали 3 раза водой и сушили в вакууме при 100° в течение 6 ч.

Вязкость ПОА измеряли в N-метил-2-пирролидоне при 25° и концентрации раствора 0,5%.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Шмагиной за предоставленные образцы чистого ДОДА.

ЛИТЕРАТУРА

- Черников А. Я., Исаева В. А., Коршак В. В., Ткач Н. Д., Морозов А. Г., Павлов А. В., Балашова Н. А. Пласт. массы, 1980, № 3, с. 9.
- Вознесенская Н. Н., Браз Г. И., Якубович А. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 16, № 8, с. 1822.
- Когон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 532.
- Стасенкова К. П., Кочеткова Т. А. Токсикология новых промышленных химических продуктов, 1965, № 7, с. 27.
- Кронгауз Е. С., Супрун А. П., Русанов А. Л., Коршак В. В., Тамбовцева Е. С., Дубова Т. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1369.
- Морган П. В. Химия и технология полимеров, 1964, № 1, с. 86.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
23.VIII.1982

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