

Таблица 2

Число разрывов цепей на одну макромолекулу для различных ПДМС при нагревании в течение 1 ч в присутствии 4 вес. % воды в среде аргона

Образец	$M \cdot 10^{-6}$	P_D при T°		
		200	220	240
ПДМС кислотный, непереосажденный	0,8	0,7	1,4	3,8
ПДМС щелочной, непереосажденный	0,8	1,5	3,1	7,2
ПДМС щелочной, переосажденный	0,9	0,1	0,3	1,1

В табл. 2 приведены результаты исследования гидролиза выбранных для исследований полидиметилсилоксанов, полученных на щелочном и кислотном катализаторах и не подвергнутых переосаждению. Для сравнения там же приведены данные для переосажденного образца. Сопоставление результатов позволяет отметить, что на реакцию гидролиза оказывает влияние присутствие щелочных и кислых продуктов, однако температурные различия в гидролитической устойчивости образцов не превышают $20-40^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меткин И. А., Милешкевич В. П., Павлова В. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 545.
2. Павлова В. Б., Меткин И. А., Милешкевич В. П. Ж. прикл. химии, 1983, т. 56, № 3, с. 654.
3. Павлова В. Б., Меткин И. А., Южелевский Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 563.
4. Меткин И. А., Пиогровский К. Б. Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, № 8, с. 1749.
5. Разрушение твердых полимеров / Под ред. Роузена Б. М. М.: Химия, 1971, с. 450.
6. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Кузьминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 33.
7. Игнатюк В. П., Гацура В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 350.
8. Мошай А., Мак-Грат Д. В кн.: Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 398.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
16.IX.1982

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА НА УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И ИХ СТРУКТУРУ

Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б.,
Васильев Б. В., Жегалова Н. Н., Тында Л. Б.

Интерес к разработке процессов синтеза поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и его сополимеров обусловлен наличием комплекса ценных свойств у материалов на их основе [1].

В настоящей работе рассмотрена взаимосвязь химического строения и свойств сополимеров ПФТА с особенностями их синтеза методом низкотемпературной поликонденсации в растворе в DMAA+LiCl. Для получения сополимеров использовали бинарные смеси диаминов: *n*-фенилендиамин + ароматический диамин-сомономер. Синтез сополимеров проводили по методике, описанной в работе [2]. Перечень использованных диами-

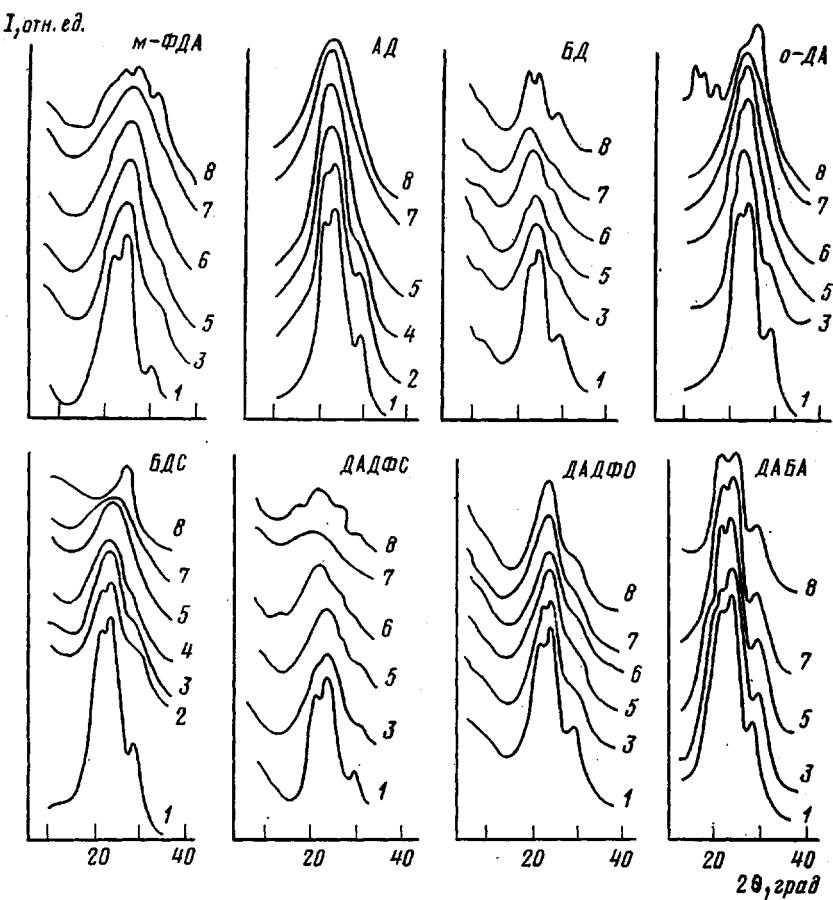
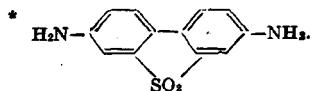


Рис. 1. Дифрактограммы сополимеров ПФТА, содержащих диамин-сомономер в количестве 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6), 40 (7), 100 мол. % (8). Последовательность расположения дифрактограммы по табл. 1

Таблица 1

Сополимеры ПФТА, полученные с использованием различных диаминов-сомономеров

Диамин-сомономер	Значения η (дл/г) сополимеров, содержащих сомономер в количестве, мол. %							
	0	5	10	15	20	30	40	100
<i>m</i> -Фенилендиамин (<i>m</i> -ФДА)	5,8	5,1	4,7	4,3	3,9	3,7	3,6	1,9
2,4-Дiaminoфенол (АД)	5,7	4,7	3,2	2,4	2,5	1,8	1,6	0,8
Бензидин (БД)	5,8	5,2	4,8	4,3	4,0	3,9	3,7	0,7
3,3'-Диметокси-4,4'-диамино-дифенил (<i>o</i> -ДА)	6,2	5,8	5,5	5,3	5,0	4,5	4,1	2,4
Бензодипенильсульфон * (БДС)	5,9	5,8	5,8	5,9	5,8	6,0	5,9	5,8
4,4'-Дiamинодифенильсульфон (ДАДФС)	5,7	5,0	4,95	4,6	4,3	4,1	4,0	2,2
4,4'-Дiamинодифенилоксид (ДАДФО)	5,7	5,6	5,5	5,4	5,4	5,2	5,1	2,4
4,4'-Дiamинобензанилид (ДАБА)	6,1	5,9	6,0	5,8	5,9	6,0	6,2	6,3



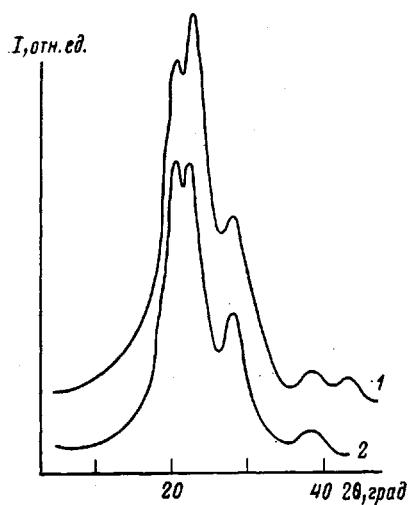


Рис. 2

Рис. 2. Дифрактограммы ПФТА (1) и политефталамида на основе ДАБА (2)

Рис. 3. Дифрактограммы ПФТА в реакционной массе при различной глубине ее фазового разделения. Объем отделившейся жидкой фазы в процентах от объема реакционной массы: 1 – 50, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 70, 5 – 75, 6 – 80, 7 – высушенный ПФТА

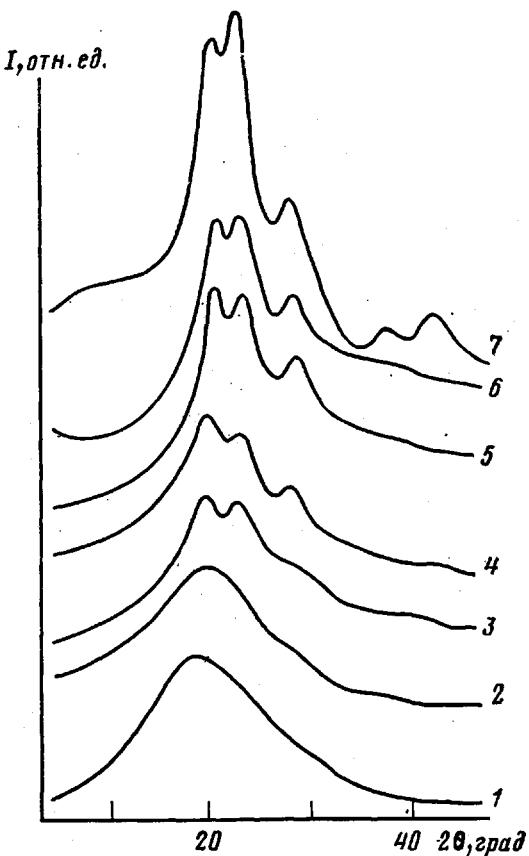


Рис. 3

нов-сомономеров и результаты синтеза сополимеров ПФТА приведены в табл. 1.

Изучение свойств полученных сополимеров показало, что, несмотря на разницу в строении использованных сомономеров и в различии свойств образующихся из них политефталамидов, в частности в различной склонности их к кристаллизации (рис. 1, кривые 8), введение любого из сомономеров, за исключением ДАБА, в макромолекулу ПФТА приводит к понижению способности ПФТА к кристаллизации (рис. 1, кривые 1–7). Вероятнее всего, это обусловлено нарушением регулярности строения макромолекул ПФТА, которое в случае использования ДАБА оказывается минимальным благодаря близости строения ПФТА и политефталамида на основе ДАБА (рис. 2, табл. 2), что и ведет к получению кристаллизующихся сополимеров ПФТА при любом количестве ДАБА, введенном в сополимер.

Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний для ПФТА и политефталамида на основе ДАБА

Полимер	Межплоскостные расстояния, Å				
ПФТА	4,14	3,85	3,13	2,34	2,09
Политефталамид на основе ДАБА	4,22	3,91	3,14	2,34	—

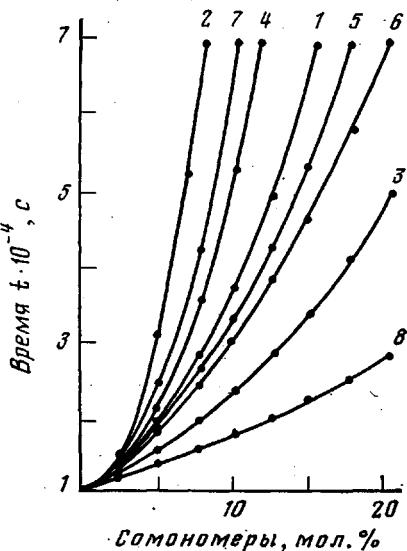


Рис. 4

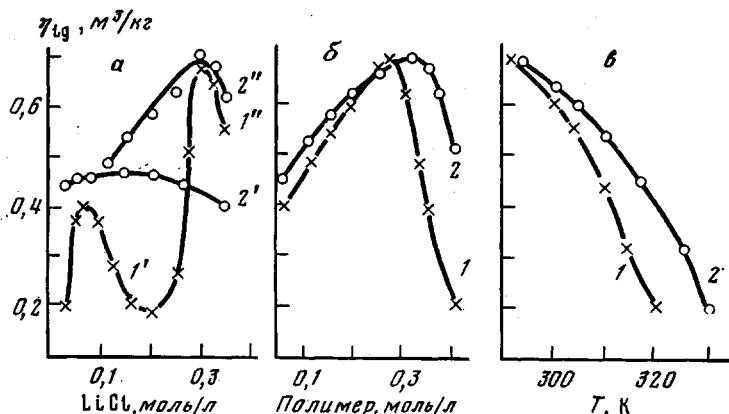


Рис. 5

Сопоставление результатов по структуре полученных сополимеров с данными по их поведению в процессе синтеза позволило установить, что кристаллизуемость сополимера (или полимера) определяет устойчивость его реакционной массы при синтезе к фазовому разделению, которое ведет к замедлению или полному прекращению реакции поликонденсации [3]. Так, рентгеноструктурное изучение реакционной массы при синтезе ПФТА позволило установить, что отделение полимера от растворителя сопровождается кристаллизацией ПФТА (рис. 3), которая протекает тем глубже, чем на большую глубину проходит разделение реакционной массы на фазы. При получении сополимеров ПФТА реакционная масса обладает значительно большей устойчивостью (рис. 4), а выделяемый из нее сополимер оказывается незакристаллизованным. Из рис. 4 видно, что кристаллизующиеся сополимеры ПФТА образуют наименее устойчивую к фазовому разделению реакционную массу (кривая 1) из всего ряда рассматриваемых сополимеров.

Повышение устойчивости реакционной массы к фазовому разделению за счет сополиконденсации положительно сказывается на условиях синтеза сополимеров в отличие от синтеза ПФТА. Так зависимость ММ сополимеров от концентрации LiCl в DMAA имеет не столь ярко выраженный

Рис. 4. Влияние используемого сомономера (1 - м-ФДА, 2 - АД, 3 - БД, 4 - о-ДА, 5 - БДС, 6 - ДАДФС, 7 - ДАДФО, 8 - ДАБА) и его количества на устойчивость реакционной массы сополимера (время t до наступления фазового разделения)

Рис. 5. Зависимость η_{tg} ПФТА (1-1'') и сополимера ПФТА с 40% БДС (2-2'') от концентрации LiCl в DMAA при концентрации полимера 0,05 моль/л (1', 2') и 0,25 (1'', 2'') (а); от концентрации полимера в реакционной массе (б) и от температуры синтеза (в)

экстремальный характер, как это наблюдается при синтезе ПФТА (рис. 5, а); меньше влияния на ММ оказывают концентрация полимера в растворе (рис. 5, б) и температура, при которой проводится синтез (рис. 5, в). Все это упрощает процесс получения сополимеров по сравнению с синтезом ПФТА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975, с. 224.
2. Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1722.
3. Соколов Л. Б., Савинов В. М., Иванов В. М., Титова Э. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 606.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22.IX.1982

УДК 541.(64+127):542.952

О СВЯЗИ МЕЖДУ КИНЕТИКОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ТРАНСПОРТОМ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М.

Согласно мицеллярной теории эмульсионной полимеризации, процесс начинается в мицеллах, содержащих солюбилизированный мономер [1, 2]. По ходу процесса из капельки мономер и другие ингредиенты диффундируют через водную фазу к мицеллам и к поверхности полимерно-мономерных частиц, заполняют их и участвуют в продолжении процесса полимеризации. Так как капли мономера и полимерно-мономерные частицы имеют на поверхности адсорбционные слои мицеллообразующих ПАВ, то возникает вопрос, какова их роль в транспорте компонентов полимеризационной системы. Еще Харкинсом была высказана гипотеза о том, что скорость эмульсионной полимеризации лимитируется скоростью входа молекул мономера в мицеллы [2]. По мнению Ребиндера [3], общим свойством мицеллообразующих ПАВ надо считать их способность влиять на кинетику процесса массообмена между двумя фазами. Такого же мнения придерживается и Кафаров [4], указывая что ПАВ действуют как барьер при прохождении диффундирующих молекул. Из изложенного следует, что выявление действия мицеллообразующих ПАВ на закономерности транспорта компонентов эмульсионной полимеризации и его влияние на кинетику этой полимеризации имеет актуальное значение.

Нами экспериментально изучены закономерности транспорта компонентов (мономер, меркаптан, инициатор и антиоксиданты) и их влияние на кинетику и механизм эмульсионной полимеризации. В качестве мицеллообразующего ПАВ использован алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (ПДСН); меркаптаны — первичный и третичный додецилмеркаптан, инициаторы — пероксид бензоила (ПБ) и ДАК, антиоксиданты полимеров — 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (2246) и 2,4,6-триизобутилфенол (П-23). Добавкой служил метанол. Мономеры (хлоропрен, метилметакрилат (ММА) и стирол) различались по растворимости в воде. Очистка веществ и методика проведения экспериментов приведены в работах [5—7]. Скорость эмульсионной полимеризации определяли дилатометрически.