

мономером угля образовался полимер, содержащий 0,5–1% нерастворимой фракции. Из такого же мономера в присутствии угля, обработанного метилметакрилатом и прогретого при 150°, получен полимер, содержащий до 90% нерастворимой фракции, т. е. частичное окисление ММА способствовало получению несколько более структурированного полимера, чем при полимеризации ММА, не подвергавшегося обработке кислородом. Последнее в значительной степени обусловлено связыванием окисленных молекул поверхностью наполнителя и появлением на ней дополнительных центров, участвующих в структурировании полимера.

Таким образом, основной причиной образования нерастворимого полимера при полимеризации ММА в присутствии активного угля является химическое взаимодействие наполнителя с мономером. В значительно меньшей степени структурирование обусловлено окислением мономера кислородом воздуха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брык М. Т. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. Т. 4. М.: ВИНИТИ, 1973, с. 142.
2. Липатова Т. Э., Шейнина Л. С. В кн.: Катализ и механизм реакций образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1980, с. 128.
3. Yamaguchi T., Ono T., Saito I., Ohara Sh. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 53, S. 62.
4. Справочник по химии полимеров / Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наукова думка, 1971, с. 380.
5. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Ж. физ. химии, 1938, т. 12, вып. 2, с. 397.
6. Тарковская Н. А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981, с. 10, 20.
7. Дубинин М. М. Успехи химии, 1955, т. 24, № 5, с. 513.

Производственное объединение  
«Оргстекло»

Поступила в редакцию:  
3.1.1983

УДК 541.64:539.893

### ПРОЦЕССЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСOKИМ ДАВЛЕНИЕМ

*Жорин В. А., Чеснокова А. Е., Берестнева Г. Л.,  
Коршак В. В., Ениколопян Н. С.*

К настоящему времени в результате изучения поведения нескольких сотен различных химических веществ при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций установлено, что в этих условиях могут протекать различные химические реакции [1–3] в том числе и реакции поликонденсации [2]. В связи с этим представлялось интересным более широко исследовать поликонденсацию в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. Традиционные подходы к получению полигетероариленов базируются на использовании известных общих методов синтеза поликонденсационных полимеров – поликонденсации в растворе, расплаве, твердой фазе.

В настоящей работе исследовали процессы образования полигетероариленов при совместном воздействии высокого давления (1000–8000 МПа) и сдвиговых деформаций.

В качестве исходных реагентов использовали полифункциональные ди-, тетраамины и дигидразиды, а также полифункциональные низкомолекулярные кислотные компоненты: ди- и тетракарбоновые кислоты, их ангидриды, а также бис-( $\alpha$ -дикетоны).

При взаимодействии различных пар исходных соединений были получены следующие полигетероарилены: полинафтоиленбензимидазолы, полифенилхиноксалины, полихиноксалины, полимииды, поли-1,3,4-оксадиазолы [4–7].

Структуру полученных полимеров идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также в отдельных случаях методом ЯМР  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ; были оценены вязкостные характеристики полимеров, а в случае полифенилхиноксалина, растворимого в органических растворителях,— ММ. Все полимеры перед исследованием подвергали длительной экстракции для удаления непрореагировавших исходных продуктов.

При воздействии давления 2000 МПа на эквимольную смесь диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира (угол поворота наковален  $1000^\circ$ ) при комнатной температуре был получен продукт, растворимый лишь в серной кислоте. Величина  $\eta_{\text{пп}}$  составляла 0,4 дL/g (0,5%-ный раствор в серной кислоте при  $25^\circ$ ). В ИК-спектре полученного продукта присутствовали интенсивные полосы поглощения с максимумами при 725, 1380 и  $1780 \text{ cm}^{-1}$  (в дублете с  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ), характерные для валентных колебаний С-О-групп имидного цикла [4]. Это позволяет считать, что в результате взаимодействия в выбранных условиях образовался поли-( $n,n'$ -дифениленоксид) пиромеллитимид. Строение полимера подтверждено также данными элементного анализа.

Элемент	C	H	N
Найдено, %	68,01	2,77	7,28
Вычислено, %	69,10	2,68	7,33

В условиях динамического ТГА в среде аргона полимер оставался устойчивым до  $400$ – $425^\circ$ .

При воздействии на эквимольную смесь диангидрида 1,4,5,8-нафтилинтетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (давление 8000 МПа) получался полимер, растворимый лишь в концентрированной серной кислоте. Величина  $\eta_{\text{пп}}$  составляла 0,3 дL/g (0,5%-ный раствор в серной кислоте при  $25^\circ$ ). В ИК-спектре наблюдалось интенсивное поглощение в области  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , характерное для карбонила нафтоиленбензимидазольного цикла, а также незначительные максимумы поглощения при  $1660$  и  $3340$ – $3430 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленные наличием аминофенилнафталоимидных незациклизованных фрагментов. Проведенный анализ позволяет считать, что в результате взаимодействия образуется полимер, содержащий в макромолекулах преимущественно нафтоиленбензимидазольные циклы наряду с ( $\omega$ -аминофенил)нафталоимидными [5]. Оценка количественного содержания последних, проведенная с помощью ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  по методике [6], показала, что степень циклизации образующегося полимера не превышает  $\sim 0,6$ .

Полимер разнозвенного строения, содержащий 1,3,4-оксадиазольные и гидразидные фрагменты, был получен при воздействии давления 4000 МПа на эквимольную смесь дигидразида терефталевой кислоты и терефталевой кислоты. Образующийся полимер растворим в серной кислоте ( $\eta_{\text{пп}}=0,2$  дL/g). В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения при  $970$  и  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для группы  $\text{C}=\text{N}$  в 1,3,4-оксадиазольном цикле, а также полоса при  $1650$ – $1670 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленная колебаниями карбонила гидразидного фрагмента. Это свидетельствует о том, что в процессе воздействия высокого давления получается полимер разнозвенного строения [7].

Воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций на эквимольные смеси бис-( $\alpha$ -дикетона) и тетраамина приводит к образованию полихиноксалинов и полифенилхиноксалинов.

Поскольку полифенилхиноксалины растворимы в органических растворителях, это позволило более подробно изучить кинетику поликонденса-

ционных процессов. Основные кинетические закономерности были исследованы на примере взаимодействия 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира и 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола. Реакцию проводили при давлениях 1000 и 2000 МПа. На рис. 1 представлена зависимость выхода полимерного продукта от угла поворота наковален. Из полученных данных следует, что по мере увеличения угла поворота наковален увеличивается и выход полимера; при повышении давления также возрастает выход полимера при тех же самых углах поворота наковален.

На рис. 2 показано изменение приведенной вязкости образующегося полифенилхиноксалина в зависимости от угла поворота наковален. Кривая 1 соответствует образованию полимерного продукта из низкомолекулярных исходных веществ, а кривая 2 — взаимодействию олигомеров, очищенных от примеси исходных мономеров, полученных в условиях пластического течения под давлением, затем вторично подвергнутых обработке при давлении 1000 МПа.

Из сопоставления этой зависимости с известными лит. данными [8] следует, что характер изменения  $\eta_{pr}$  в зависимости от угла поворота наковален для поликонденсационных и полимеризационных процессов различный: в случае поликонденсации величина  $\eta_{pr}$  растворов полимеров изменяется симметрично с увеличением угла поворота наковален, а в случае полимеризации указанная зависимость проходит через максимум.

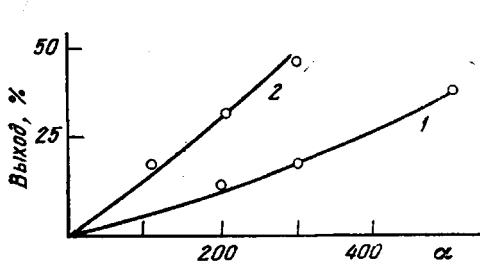


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от угла поворота наковален  $\alpha$  при 1000 (1) и 2000 МПа (2)

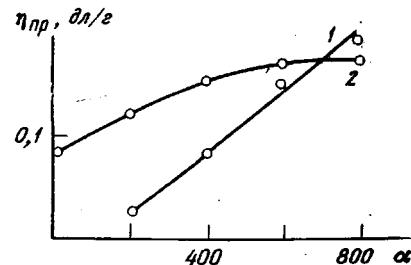


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полимера от угла поворота наковален: 1 — полимер получен из низкомолекулярных исходных продуктов, 2 — дальнейшая обработка полимера при давлении

По-видимому, это связано с различиями в механизме образования полимеризационных и поликонденсационных полимеров.

На основе полученной температурной зависимости выхода полимера при давлении 1000 МПа была оценена энергия активации поликонденсации, которая оказалась равной 7,5—10,0 кДж/моль. При столь незначительной энергии активации основное значение для реакции имеет гомогенизация исходных компонентов. Было установлено, что реакция в образце протекает до глубины 95—97%; это свидетельствует о практически полной гомогенизации смеси исходных реагентов на молекулярном уровне при пластическом течении под высоким давлением. Можно полагать, что в выбранных условиях интенсивному перемешиванию подвергаются не только низкомолекулярные вещества, но и образующиеся полимеры, поскольку наблюдается увеличение вязкости полимера при дополнительной обработке под давлением.

Полученные результаты согласуются с другими данными по перемешиванию веществ различной химической природы при пластическом течении под давлением [9]. Столь высокие скорости смешения не могут быть объяснены известными механизмами массопереноса в твердых телах. Возможно, что механизм пластического течения в данных условиях отли-

чен от дислокационного, и эта специфика массопереноса предопределяет высокие скорости взаимодействия в твердых телах при пластическом течении под давлением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Криницкая Л. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 1161.
2. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 125.
3. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР, 1977, № 3, с. 717.
4. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
5. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М., Белова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1936.
6. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Петровский П. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1730.
7. Коршак В. В., Лапин Б. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 207.
8. Жорин В. А., Мельников В. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 389.
9. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4.I.1983

УДК 541.64:539.199

#### ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ И МЕЗОМОРФИЗМА ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА

Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А.,  
Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е.

В работе [1] было проведено изучение молекулярных свойств и фазового состояния полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата (ПДМТБ). В данной работе проведено более детальное исследование особенностей перехода ПДМТБ из кристаллического в жидкокристаллическое, а затем в изотропное состояния и обратно при изменении температуры.

Исследование проводили на образцах ПДМТБ с  $M_w=1,4 \cdot 10^5$  рентгенографическим методом в интервале температур 293–546 К и вискозиметрическим методом от 503 до 553 К.

Измерение вязкости  $\eta$  расплавов полимера в зависимости от напряжения сдвига и скорости деформации  $D$  проводили в капиллярном микровискозиметре типа МВ-2 [2]. Были использованы сменные капилляры длиной 9 мм и диаметром от 1,4 до 0,8 мм. Таблетки исследуемого полимера формовали в пресс-форме при комнатной температуре. Были построены зависимости  $\lg \eta$  от  $\lg D$  (рис. 1). За вязкость при нулевой скорости сдвига  $\eta_0$  при данной температуре принимали значения  $\eta$  на участке кривой, где  $\lg \eta$  не зависит от  $\lg D$ . На рис. 2 приведена зависимость  $\lg \eta_0$  от температуры  $T$ .

Рентгенографические измерения проводили на установке ДРОН-3 с коллиматором диаметром 0,6 мм. Использовали излучение  $\text{Cu } K_\alpha$  с  $\lambda=1,54 \cdot 10^{-10}$  м.

На рис. 3 приведены дифрактограммы от ПДМТБ в исходном кристаллическом состоянии и в расплаве в жидкокристаллическом состоянии при 513 К. Рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям с  $d=26,7 \cdot 10^{-10}$  и  $29,7 \cdot 10^{-10}$  м, связаны с длиной повторяющегося участка цепи в кристаллическом и жидкокристаллическом состояниях соответ-