

СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО КАРБОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

*Черкашин М. И., Чaucer M. G., Дюмаев К. М.,
Кириленко Ю. К., Власенко Т. Я., Пляшкевич Л. А.,
Кудрявцев Г. И., Беличин М. Н.*

В настоящее время большой интерес вызывает практическое применение полимеров на основе диэтинилбензолов для создания термостойких и легко карбонизующихся волокон, а также термоотверждающихся композиций с фенолформальдегидными или эпоксидными смолами и пеками [1–3]. В этой связи особое значение имеют работы по синтезу линейных полимеров диэтинилбензолов.

С целью получения растворимого волокнообразующего полимера в данной работе исследована полимеризация *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) в среде ДМФА с использованием каталитической системы на основе ацетилацетата никеля (ААН) и трифенилfosсфина (ТФФ).

Как видно из рис. 1, присутствие воды в ДМФА оказывает значительное влияние на процесс полимеризации: допустимое количество воды в системе не должно превышать 0,8%; уменьшение количества воды приводит к значительному увеличению выхода полимера и росту удельной вязкости системы.

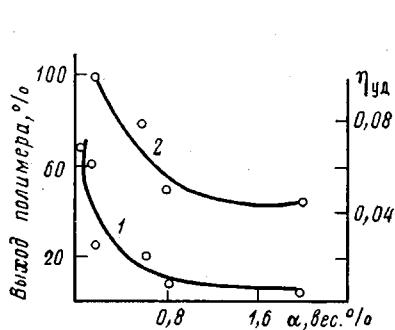


Рис. 1

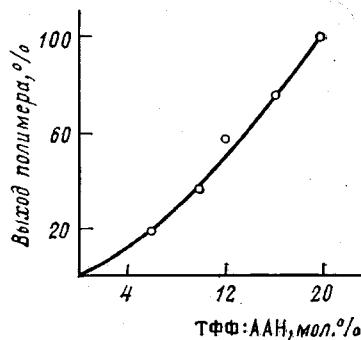


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода поли-(*n*-диэтинилбензола) (1) и его удельной вязкости (2) от количества воды в ДМФА α . Исходная концентрация ДЭБ, ААН и ТФФ соответственно 2,51, 0,006 и 0,012 моль/л; 11°, 4,5 ч

Рис. 2. Зависимость выхода поли-(*n*-диэтинилбензола) от мольного соотношения ТФФ : ААН. Исходная концентрация ДЭБ и ААН соответственно 1,88 и 0,006 моль/л; 80°, 5,5 ч, содержание воды в ДМФА 0,18 вес. %

Увеличения скорости реакции полимеризации ДЭБ при прочих равных условиях можно достичнуть повышением содержания ТФФ в реакционной среде (рис. 2) или введением в полимеризационный раствор LiCl (рис. 3). При соотношении ТФФ : ААН = 20 выход полимера количественный. Известно [4], что неорганические соли, в частности LiCl, могут улучшать растворимость некоторых полимеров и стабилизировать образующиеся растворы.

Выход полимера резко возрастает после довольно длительного «индукционного» периода, что проявляется в соответствующем возрастании вязкости реакционного раствора, контролируемой по отношению времени истечения полимеризационного раствора непосредственно в ходе реакции t к времени истечения исходной смеси t_0 (рис. 4).

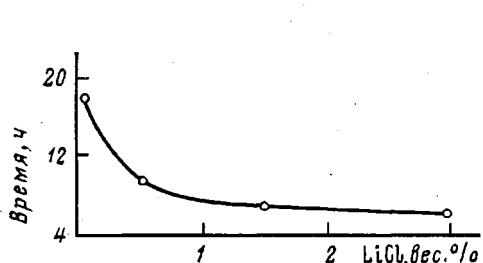


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость времени полимеризации ДЭБ до гелеобразования от количества LiCl в реакционном растворе. Исходная концентрация ДЭБ, ААН и ТФФ соответственно 1,33, 0,004 и 0,08 моль/л; 80°, содержание воды в ДМФА 0,18 вес. %

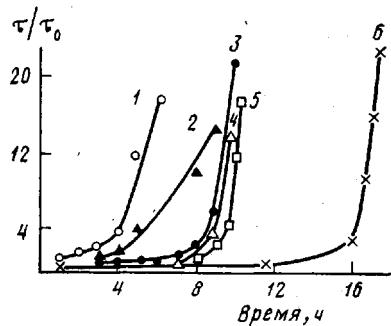


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительной вязкости реакционного раствора при полимеризации ДЭБ в ДМФА от времени реакции 1 - [ДЭБ]=1,88; [ААН]=0,006; [ТФФ]=-0,012 моль/л; [H₂O]=0,18 вес.%; 100°; 2 - [ДЭБ]=2,51; [ААН]=0,008; [ТФФ]=-0,04 моль/л; [H₂O]=0,25 вес.%; 110°; 3 - [ДЭБ]=2,51; [ААН]=0,008; [ТФФ]=-0,016 моль/л; [H₂O]=0,30; 120°; 4 - [ДЭБ]=1,88; [ААН]=0,004; [ТФФ]=0,08 моль/л; [H₂O]=0,18 вес.%; 80°; [LiCl]=0,5 вес.%; 5 - [ДЭБ]=1,88; [ААН]=0,006; [ТФФ]=-0,12 моль/л; [H₂O]=0,25 вес.%; 80°; 6 - [ДЭБ]=1,33; [ААН]=0,004; [ТФФ]=-0,08 моль/л; [H₂O]=0,18 вес.%; 80°. В случаях 1 и 6 изменение вязкости начинали контролировать через 1 ч сразу после введения всего количества катализатора одной порцией, в случаях 2-5 - через 3 ч после начала реакции и прибавления четырех порций катализатора

Высокая растворимость ДЭБ и ДМФА дает возможность прежде всего использовать для полимеризации концентрированные растворы (максимальная концентрация ДЭБ в растворе ДМФА 3,2 моль/л) и получать полимер высокой вязкости до его гелеобразования. Хотя предельная удельная вязкость полимеризационного раствора в среде ДМФА до гелеобразования может достигать 0,25, ее величина перед высаживанием не должна превышать 0,13, поскольку высаженные из растворов с большей вязкостью полимеры теряют способность к последующему растворению.

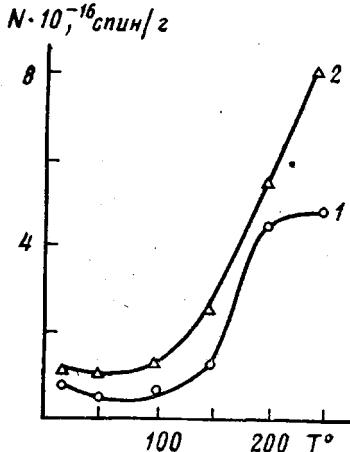


Рис. 5. Изменение количества парамагнитных центров N в зависимости от температуры прогревания образцов поли-(*n*-диэтилбензола) на воздухе: 1 - волокно сформовано непосредственно из полимеризационного раствора; 2 - волокно сформовано из полимера, предварительно высаженного из полимеризационного раствора

Высокая конверсия мономера (до 98%) с образованием нерастворимых в гептане и петролейном эфире фракций позволяет использовать вязкие концентрированные полимеризационные растворы ДЭБ в ДМФА непосредственно для формирования волокна, минуя промежуточную стадию высаживания и повторного растворения полимера [5].

При сравнении в ИК-спектрах ДЭБ (этанол) и поли-(*n*-диэтилбензолов) интенсивностей полос колебаний фенильных (1510 cm^{-1}) и этинильных (3300 cm^{-1}) групп (метод внутреннего стандарта) было обнаружено, что в полимерах отношение интенсивностей увеличивается вдвое по сравнению с ДЭБ. Это свидетельствует о том, что в процессе полимеризации происходит селективное раскрытие лишь одной тройной связи. При стоянии линейного поли-(*n*-диэтилбензола) на воздухе или при не-

однократном переосаждении полимера он постепенно структурируется с образованием нерастворимого продукта.

Различный характер изменения парамагнетизма при прогревании на воздухе волокон поли-(*n*-диэтилбензола), сформованных непосредственно из полимеризационного раствора и из предварительно высаженного полимера, может быть связан как с различием структурных изменений, происходящих в процессе нагревания образцов [6], так и с наличием остатков катализатора в непереосажденном образце.

ДЭБ, который перед полимеризацией возгоняли в вакууме ($100-110^{\circ}/2-5$ тор), имел т. пл. $94-95^{\circ}$.

ДМФА марки ч. перегоняли в вакууме и сушили над молекулярными ситами типа ВХ, прокаленными в вакууме при 300° в течение 3 ч.

Полимеризацию проводили в четыреххлорной колбе с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, трубкой для ввода аргона и капилляром для измерения времени истечения реакционного раствора. К раствору ДЭБ в ДМФА при $80-120^{\circ}$ прибавляли свежеприготовленный раствор ААН и ТФФ в ДМФА либо сразу одной порцией, либо четырьмя порциями с часовым интервалом после начала реакции. Полимеризационный раствор осаждали в пятикратный объем метанола, полимер сушили в вакууме при 20° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3882073 (США).
2. Пат. 3931093 (США).
3. Krutch C. M., Flom D. G., Gorowitz B., Roberts B. W. XI Biennial Conf. on Carbon, 1973, p. 263.
4. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975, с. 162, 167.
5. Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. А. с. 771207 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 38, с. 161.
6. Ермакова В. Д., Сельская О. Г., Берлин А. А., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 648.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1983

УДК 541(183.12+64)

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

*Курмаева А. И., Барабанов В. П., Бреннерман М. Л.,
Хазрятова Л. Х., Бикмуллина Л. А.*

В настоящем сообщении изложены результаты изучения свойств растворов поли- α -фторакриловой кислоты (ПФАК). Интерес к исследованию подобных объектов обусловлен целым рядом ценных свойств, присущих фторсодержащим полимерам, включая отмеченную в ряде случаев их высокую биологическую активность [1].

Образцы ПФАК получали полимеризацией α -фторакриловой кислоты в бензоле в запаянной ампуле при 50° . В качестве инициатора использовали ДАК (0,2 вес. %); время полимеризации 2 ч. Полимер осаждали этиловым эфиrom из спиртового раствора. Образцы сушили в вакуум-сушильном шкафу при 20° до постоянного веса. ММ полимера определяли методом рассеяния света в этанольных растворах; она составила $2,4 \cdot 10^5$ (измерения проводили на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3). Состав полимера идентифицировали по данным элементарного анализа. Найдено, вес. %: F 24; C 40,08; вычислено, вес. %: F 21,1; C 40. Количество кислотных групп