

О КИНЕТИКЕ ГИДРОЛИЗА ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Красноперова А. В., Столярова Н. И.

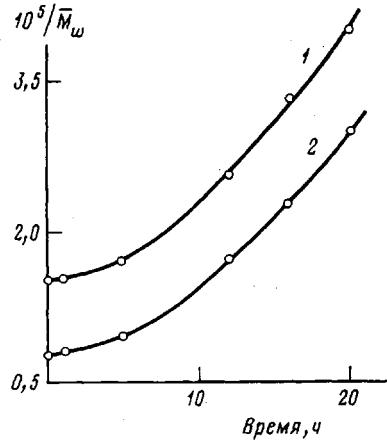
Известно, что кинетика химических реакций неразрывно связана с их механизмом. Ранее [1, 2] исследовали в концентрированной серной кислоте кинетику гидролиза поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), ряда его структурных изомеров, а также полифениленсульфонамидов 4Т и ЗИ. В результате установлен статистический характер распада этих полiamидов, о чем свидетельствует линейный характер зависимости обратной ММ полимера от времени гидролиза [3].

В настоящей работе рассмотрены особенности кинетики гидролиза в 96%-ной H_2SO_4 поли-*m*-фениленизофталамида (ПФИА), являющегося изомером ПФТА по расположению амидных групп.

Исследовали два образца этого полiamида, отличающиеся способом получения и начальной ММ. Образец 1 ($M=66\ 000$) синтезирован эмульсионной поликонденсацией *m*-фенилендиамина с дихлорангидридом изофталевой кислоты [4]. Образец 2 ($M=128\ 000$) получен низкотемпературной поликонденсацией тех же мономеров в растворе DMAA [5]. Гидролиз в 96%-ной серной кислоте проводили по методике, описанной ранее [1]. Величины ММ находили из уравнения $[\eta]=6,52 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,86}$ [6]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали по формуле для одной точки [7]. Относительную вязкость измеряли с помощью вискозиметра типа Уббе-лоде (диаметр капилляра 0,65 мм).

На рисунке приведены данные по изменению обратной среднемассовой ММ от времени гидролиза при 80° для образцов ПФИА-1 и 2. Видно, что для обоих образцов кинетические зависимости имеют нелинейный характер с вогнутостью кверху. Такой ход кинетических кривых может свидетельствовать о повышенной реакционной способности концевых химически нестабильных связей по сравнению с неконцевыми [3]. Деполимеризация с распадом концевых связей в чистом виде редко встречается в процессах химической деструкции. Обычно наблюдается смешанный тип распада [8]. Поли-*m*-фениленизофталамид — изомерный аналог ПФТА, гидролизующийся в концентрированной H_2SO_4 по закону случая [1]. Поэтому для него можно предположить смешанный механизм распада, включающий в себя как деполимеризацию с концов цепи, так и статистический распад. Для проверки предполагаемого механизма гидролиза нами проведен качественный анализ продуктов распада ПФИА. При частичной деполимеризации этого полiamида с концов цепи могут образоваться *m*-фенилендиамин и изофталевая кислота, если исходить из реакций гидролиза амидной связи макромолекул ПФИА по механизму типа А [9].

Если наше предположение о смешанном типе распада макромолекул ПФИА справедливо, то концентрация мономера на начальной стадии процесса деструкции должна быть больше, чем в случае статистического распада [10]. Существующие методы анализа концевых групп в ароматических полiamидах позволяют достаточно надежно определять только аминные группы. При этом наи-



Зависимость $1/M_w$ от времени для процесса гидролиза ПФИА-1 (1) и ПФИА-2 (2) в 96%-ной H_2SO_4 при 80°

более чувствителен в гомогенных условиях фотокалориметрический метод [11]. В основе его лежит фотометрирование окрашенных соединений, образующихся в результате реакции аминов с альдегидами в кислой среде.

Наш вариант этого метода заключается в следующем.

Для приготовления анализируемой смеси навеску раствора ПФИА в 96%-ной серной кислоте, гидролизованного при 80°, разбавляют ДМАА (1 : 10 по весу). В качестве индикатора аминных групп используют N,N-диметиламино-*n*-бензальдегид, который добавляют в виде раствора в ДМАА. Содержание его в анализируемой смеси и условия фотометрирования те же, что и в работе [11].

С помощью этого метода определена суммарная концентрация аминогрупп в образце ПФИА-2, гидролизованном до $M=9000$. Она составила $8,2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г. Это почти в 4 раза больше, чем расчетная концентрация концевых аминогрупп ($2,2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г). Ее расчет основан на предположении, что на обоих концах макромолекулы ПФИА находятся аминные группы и ММР этого полиамида при таком глубоком гидролизе наиболее вероятно. Превышение найденной концентрации аминогрупп над расчетной может быть обусловлено *m*-фенилендиамином, образовавшимся за счет частичной деполимеризации с концов цепи.

Таким образом, полученные результаты, на наш взгляд, подтверждают предположение о смешанном механизме гидролиза ПФИА в концентрированной серной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красноперова А. В., Голубев В. М., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 923.
2. Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. Пласт. массы, 1982, № 9, с. 40.
3. Vink H. Makromolek. Chem., 1963, B, 67, S. 105.
4. Соколов Л. Б., Кудим Т. В. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 5, с. 1139.
5. Савинов В. М., Соколов Л. Б. Хим. волокна, 1965, № 4, с. 22.
6. Цветков В. Н., Захарова Э. Н., Михайлова Н. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1365.
7. Solomon O. F., Ciută I. Z. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, № 24, p. 683.
8. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
9. Duffy J. A., Leisten J. A. J. Chem. Soc., 1960, № 2, p. 853.
10. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 27.
11. Ежелин Е. А., Лепина Т. В., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 231.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20.XII.1983

УДК 541.64:539(2+3)

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА АНТИПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАРБОНАТА

Суворова А. И., Иканина Т. В., Тагер А. А.,
Калегина Л. Л.

Эффект антипластификации, состоящий в увеличении прочности полимера при введении в него пластификатора, наблюдается обычно у аморфных полимеров [1–4]. В ряде работ этот эффект связывают с кристаллизацией полимера в присутствии пластификатора [5]. Однако вопрос о связи фазового состояния системы полимер – пластификатор с упрочнением при пластификации однозначно не решен.