

Введение в макромолекулу ПАН тиоамидных групп приводит к существенному изменению физико-химических свойств полимеров.

При исследовании свойств растворов модифицированного ПАН было установлено, что значение удельной вязкости 0,5 %-ного раствора в ДМФ, а также характеристическая вязкость почти не зависят от степени превращения нитрильных групп и мало отличаются от соответствующих величин для ПАН. На основании этого можно предположить, что процесс превращения нитрильных групп в тиоамидные не сопровождается деструкцией полимера.

Термомеханические исследования модифицированных образцов показывают, что с увеличением степени превращения теплоты растворения полимеров резко возрастают. Так, при степени превращения 7,7 и 24,4 мол. % теплоты растворения составляют соответственно 18,6 и 36,2 кал/г (при 30°) по сравнению с ПАН = 8 кал/г.

Модифицированный ПАН, содержащий тиоамидные группы, обладает большей теплотой растворения в диметилформамиде, чем исходный ПАН.

Модифицированные полимеры способны образовывать концентрированные растворы, из которых можно формировать волокна и пленки.

Выводы

1. Методом полимераналогичных превращений получен модифицированный поликарилонитрил, содержащий тиоамидные группы.

2. Исследовано влияние условий проведения реакции (концентрации сульфидата аммония и продолжительности реакции) на степень превращения нитрильных групп в тиоамидные.

3. Введение тиоамидных групп в макромолекулу ПАН приводит к резкому увеличению теплот растворения в диметилформамиде.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
23 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 769, 1964.
2. Г. А. Габриелян, Диссертация, 1964.
3. Г. А. Габриелян, Г. И. Станченко, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 6, 13.
4. К. Ф. Новикова, Н. И. Басаргин, М. Ф. Цыганов, Ж. аналит. химии, 16, 348, 1961.

УДК 541.64:678.742

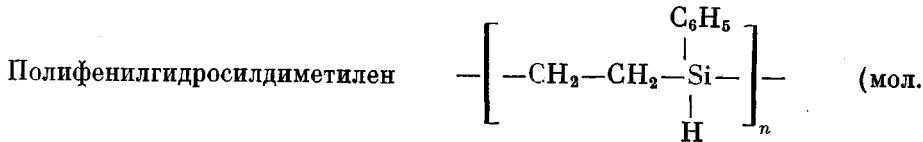
ПРИВИВКА ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПОЛИФЕНИЛГИДРОСИЛДИМЕТИЛЕН

*Н. С. Наметкин, К. И. Кобрakov, О. В. Кузьмин,
Г. В. Сорокин*

В предыдущих работах [1—3] сообщалось, что присутствие гидридисилианов в системе $TiCl_4 + AlR_3$ при полимеризации этилена приводит как к активированию каталитической системы, так и к модификации полиэтилена в процессе полимеризации — внедрению кремния в полиэтиленовую цепь в результате гидридалкильного обмена гидридисилианов и алкилтитанового соединения.

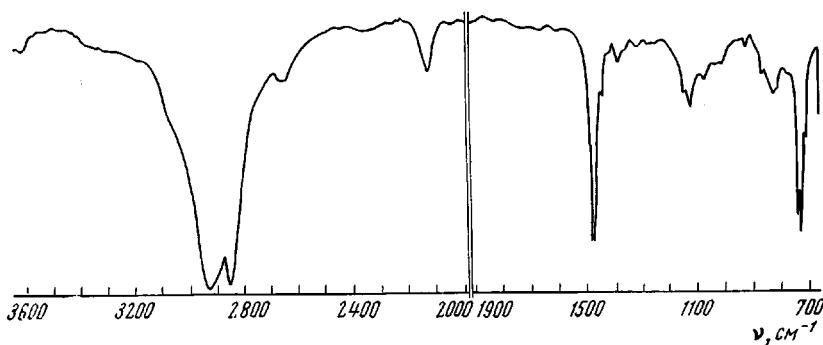
Закономерности полимеризации этилена на циглеровской системе (четыреххлористый титан — триизобутилалюминий) в присутствии гид-

ридсиланов (R_3SiH) позволили осуществить прививку полиэтилена на полифенилгидросилдиметилен в процессе полимеризации этилена.



вес 1072) был получен восстановлением полифенилхлорсилдиметиlena алюмогидридом лития $LiAlH_4$.

Полимеризацию этилена * осуществляли при избыточном давлении мономера в среде бензола и при содержании компонентов катализатора и полифенилгидросилдиметиlena $0,41 \cdot 10^{-3}$ моля ТИБА, $0,41 \cdot 10^{-3}$ моля $TiCl_4$ и $0,3 \cdot 10^{-2}$ моля полифенилгидросилдиметиlena.



ИК-спектр модифицированного полиэтилена

Мольное отношение ТИБА/ $TiCl_4 = 1$ отвечает наибольшему модифицирующему эффекту гидридсилана — внедрению кремния в полиэтиленовую цепь в результате взаимодействия Si — H-связей полифенилгидросилдиметиlena с комплексным катализатором [2].

Полученный полиэтилен содержал 2,5% кремния и имел характеристическую вязкость 2,1 (в декалине при 135°).

Полимер разделен на низкомолекулярную и высокомолекулярную фракции [4]. Содержание кремния в низкомолекулярной фракции ($[\eta] = 0,51$) увеличилось до 4,7%, т. е. на одну макромолекулу полифенилгидросилдиметиlena приходится 500—600 звеньев этилена.

В ИК-спектре полученного полимера (рисунок) и его фракциях отмечены полосы поглощения, характерные как для полиэтилена, так и для полифенилгидросилдиметиlena.

Модифицированный таким образом полиэтилен представляет определенный интерес с точки зрения увеличения термоокислительной стабильности полиэтилена, поскольку полученный полимер отличается повышенной насыщенностью и содержит в своем составе кремнийуглеводородные фрагменты.

Выводы

- Осуществлена прививка полиэтилена на полифенилгидросилдиметилене в процессе полимеризации этилена.
- Образование сополимера подтверждено данными ИК-спектроскопии и фракционированием полимера.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1969

* Об очистке этилена, растворителя и катализаторов см. [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Сорокин, Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Высокомолек. соед., 8, 476, 1966.
2. Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин, В. Н. Перченко, Высокомолек. соед., Б9, 14, 1967.
3. Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин, М. В. Позднякова, И. И. Карелова, Высокомолек. соед., Б10, 53, 1968.
4. G. Aggarwal, Polyolefines, N. Y., 1960.

УДК 541.(24+64)

О МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

*В. М. Голубев, С. К. Герасимова, С. С. Медведь,
Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим*

Эмульсионная поликонденсация — поликонденсация в объеме органической фазы гетерогенной дисперсной системы — является одним из важных методов получения ароматических полиамидов [1]. Однако влияние условий проведения эмульсионной поликонденсации на молекулярно-весовое распределение (МВР) образующихся полимеров не исследовано. В связи с этим нами изучено влияние некоторых факторов на МВР полим-фениленизофтalamида (*П-м-ФИА*) при поликонденсации в эмульсионных системах на основе тетрагидрофурана (ТГФ) и циклогексанона (ЦГ).

Результаты и их обсуждение

Данные по МВР образцов *П-м-ФИА*, полученных в различных условиях, даны на рис. 1 — 3.

Из дифференциальных кривых, приведенных на рис. 1, видно, что МВР образцов *П-м-ФИА*, полученных эмульсионной поликонденсацией,

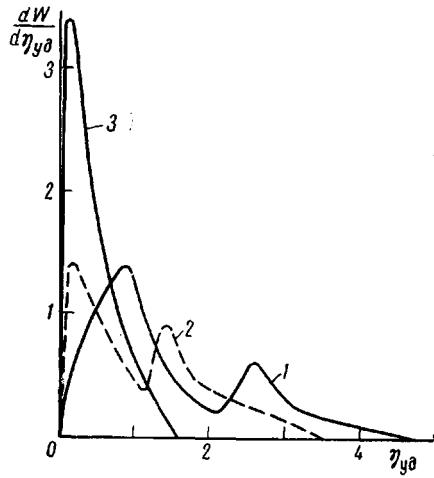


Рис. 1. Кривые МВР образцов *П-м-ФИА*, полученных:

1 — в системе ТГФ — вода — сода, $\eta_{уд} = 1,26$; 2 — в системе ЦГ — вода — сода, $\eta_{уд} = 1,02$ и 3 — в среде ЦГ с ТЭА, $\eta_{уд} = 0,38$

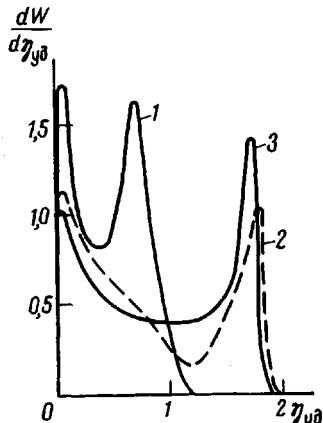


Рис. 2. Влияние продолжительности синтеза на МВР *П-м-ФИА*

Время синтеза: 1 — 1 сек., $\eta_{уд} = 0,38$; 2 — 3 сек., $\eta_{уд} = 0,85$ и 3 — 30 сек., $\eta_{уд} = 1,22$

бимодальное (с двумя максимумами). Причем, такое МВР наблюдается для различных эмульсионных систем (ТГФ — вода — сода, ЦГ — вода — сода). Это, по-видимому, обусловлено гетерогенностью эмульсионных