

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИНИЦИИРОВАНИЕМ
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫМ ЦЕРИЕМ**

**Г. Б. Карпенко, А. Ф. Смирнов, М. О. Басок,
А. И. Езричев, Е. С. Роскин**

Нами показано [1, 2], что гетерофазная полимеризация акрилонитрила в водной среде, инициируемая ионами Ce^{4+} (церийаммонийнитрат в азотной кислоте), при комнатной температуре ускоряется хлоридами и бромидами катионов I или II аналитической группы независимо от типа катиона: индукционный период сокращается с 1—2 час. практически до нуля, а выход полимера увеличивается с 15—20 до 85—95%; нитраты не увеличивают выход полимера, но сокращают индукционный период, доводя его при высоких концентрациях до нуля.

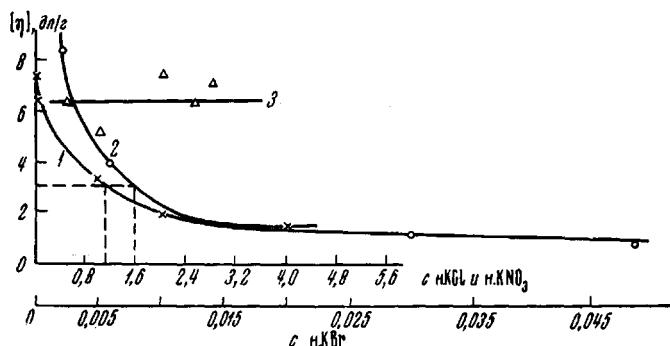
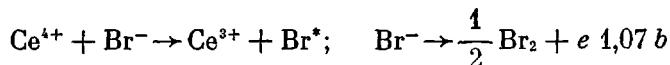
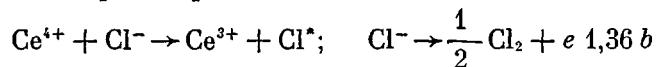


Рис. 1. Влияние на характеристическую вязкость ПАН концентрации c :

1 — KCl; 2 — KBr; 3 — KNO_3 (начальные концентрации) (вес.%) на всю загрузку: $\text{Ce}^{4+} = 0.64$; акрилонитрила — 6.4; начальная температура 20° ; продолжительность полимеризации 1 час; $\text{pH} = 1$)

В настоящем сообщении рассматривается влияние добавок указанных солей на молекулярный вес полиакрилонитрила (ПАН), полученного в присутствии Ce^{4+} . Методика полимеризации и характеристика исходных реагентов приведены нами в предыдущем сообщении [1]. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при 20° по обычной методике [3].

Из рис. 1 видно, что характеристическая вязкость ПАН понижается с увеличением концентрации ионов хлора и брома; это объясняется, по-видимому, ускорением образования инициирующих полимеризацию свободных радикалов при взаимодействии Ce^{4+} с ионами хлора или брома, причем характеристическая вязкость понижается значительно быстрее при введении ионов брома, чем ионов хлора, что, вероятно, связано с разницей их окислительно-восстановительных потенциалов и следующей из нее большей разницей в скоростях реакций:



Из сравнения данных, приведенных на рис. 1, следует, что примерно одинаковые значения характеристической вязкости достигаются при количествах ионов хлора в 200 раз больших, чем ионов брома. Результаты находятся в хорошем соответствии с данными о скорости полимеризации этих систем [1], из которых следует, что примерно равные скорости по-

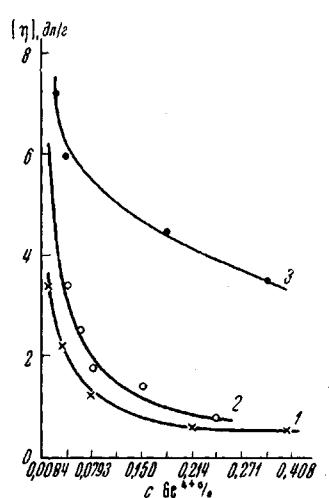


Рис. 2. Влияние концентрации с Ce^{4+} на характеристическую вязкость ПАН, полученного:

1 — в присутствии 2 н. КCl; 2 — в присутствии 0,01 н. KBr; 3 — в отсутствие солей (в воде) (начальная концентрация акрилонитрила — 6,4 вес.%; начальная температура 20°; продолжительность полимеризации 1 час; pH = 1)

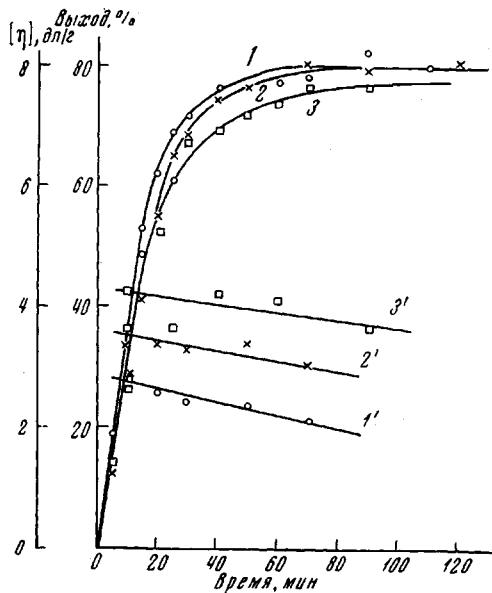


Рис. 3. Зависимости выхода полимера (1, 2 и 3) и характеристической вязкости ($1'$, $2'$ и $3'$) от времени при концентрациях хлорида, бромида и Ce^{4+} , соответствующих $[\eta] = 3$ (на рис. 1 и 2):

1 и $1'$ — 1,2 н. KCl; 2 и $2'$ — 0,08 н. KBr; 3 и $3'$ — 0,04% Ce^{4+} (начальная концентрация акрилонитрила — 6,4%; начальная температура 20°; для кривых 1, $1'$, 2 и $2'$ — 0,064% Ce^{4+} ; для кривых 3 и $3'$ — 0,01 н. KBr)

имеризации достигаются при концентрациях ионов брома в 200 раз меньших, чем ионов хлора. Можно сделать вывод, что в системах Ce^{4+} — Cl^- и Ce^{4+} — Br^- молекулярный вес образующегося ПАН определяется не какими-либо специфическими факторами, связанными со свойствами ионов хлора или брома, а только скоростью образования свободных радикалов и связанной с ней скоростью полимеризации.

Следует отметить, что нитрат-ионы, не влияющие на скорость полимеризации, не влияют и на молекулярный вес полимера (кривая 3).

На рис. 2 представлено влияние концентрации инициатора на характеристическую вязкость ПАН, полученного в присутствии хлорида (2 н.), бромида (0,01 н.), а также в отсутствие солей, т. е. в воде. Во всех случаях при увеличении концентрации Ce^{4+} быстро понижается молекулярный вес ПАН, что также находится в хорошем соответствии с влиянием количества Ce^{4+} на скорость образования свободных радикалов и скорость полимеризации [1]. Из этого же рисунка следует, что в отсутствие ионов хлора брома (кривая 3) молекулярный вес уменьшается с увеличением концентрации Ce^{4+} , но все равно остается гораздо большим, чем в их присутствии. Однако скорость полимеризации при комнатной температуре в присутствии данного Ce^{4+} слишком мала [1], чтобы этот метод получения ПАН с высокой характеристической вязкостью мог представлять технический интерес.

Так как лучшими волокнообразующими свойствами обычно обладают полимеры акрилонитрила с характеристической вязкостью, равной 5—3,0, то на рис. 1 и 2 были выбраны соответствующие ей концентрации ионов хлора, брома и церия и изучены зависимости выхода и характеристической вязкости от времени. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, при выбранных концентрациях ионов хлора, брома и церия процесс полимеризации идет с большой скоростью и максимальные выходы (80%) достигаются за 60—80 мин., получающийся ПАН имеет характер-

ристическую вязкость в пределах 2—4, причем в процессе полимеризации она лишь незначительно понижается; поэтому можно предполагать, что в указанных условиях будет получаться полимер с достаточно узким молекулярно-весовым распределением.

Выводы

1. Показано, что характеристическая вязкость полиакрилонитрила, получаемого в присутствии систем $\text{Ce}^{4+} - \text{Cl}^-$ или $\text{Ce}^{4+} - \text{Br}^-$, уменьшается с увеличением концентрации ионов хлора или брома, причем соотношение концентраций ионов хлора и брома, приводящее к равным характеристическим вязкостям, равно примерно 200.

2. Характеристическая вязкость полиакрилонитрила, получаемого в присутствии систем $\text{Ce}^{4+} - \text{Cl}^-$ или $\text{Ce}^{4+} - \text{Br}^-$, незначительно уменьшается с увеличением выхода полимера.

3. Найдены оптимальные условия, позволяющие получать полиакрилонитрил с характеристической вязкостью 2—4 и выходом полимера 80% за 60—80 мин.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Карпенко, А. И. Езиелев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1085, 1969.
2. Е. С. Роскин, Г. Б. Карпенко, Авт. свид. 202521, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 19, 132.
3. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.

УДК 541.64:678.84

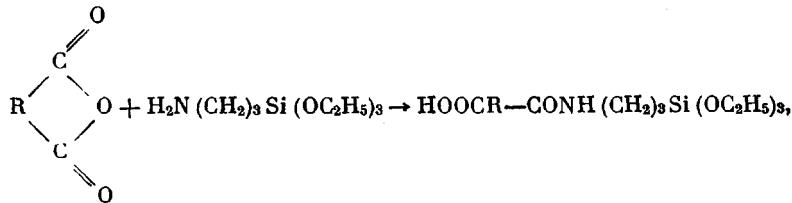
СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИДНЫЕ И ИМИДНЫЕ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛАХ

А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо

Полиорганосилоксаны, содержащие полярные или функциональные группы в органических радикалах у атома кремния, обладают улучшенными адгезионными свойствами, повышенной механической прочностью и представляют интерес для создания различных полимерных материалов.

Целью настоящей работы явилось исследование метода синтеза полимеров реакцией γ -аминопропилтриэтилоксисилана с ангидридами дикарбоновых кислот. Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии γ -аминопропилтриэтилоксисилана с ангидридами монокарбоновых кислот образуются кремнийорганические производные замещенных амидов кислот. При использовании ангидридов дикарбоновых кислот в реакции с γ -аминопропилтриэтилоксисиланом получаются полимерные продукты.

Первая стадия этой реакции проходит в соответствии со следующим общим уравнением:



где $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ и $\text{o-C}_6\text{H}_4$.