

вую очередь их локальной концентрацией. В результате перемещения свободной валентности в ходе хлорирования локальная концентрация уменьшается значительно быстрее средней, что приводит к уменьшению вероятности встречи двух радикалов. Независимость доли исчезающих в процессе хлорирования радикалов от дозы облучения подтверждает эту точку зрения. Отметим, что аналогичным образом объясняется также «ступенчатый» характер рекомбинации стабилизированных радикалов [10, 11].

Другая причина кинетической остановки гибели радикалов в присутствии хлора может быть связана с тем, что диффузия хлора в кристаллической фазе ПЭ затруднена по сравнению с аморфной [12]. В результате полимерные радикалы, стабилизированные в кристаллической фазе, оказываются более стабильными.

Выводы

Показано, что радикалы, стабилизированные в γ -облученном полиэтилене, инициируют цепную реакцию хлорирования. Уменьшение концентрации радикалов (обрыв цепи) происходит до определенного предела.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Смук, В. Дж. Ремингтон, Д. Е. Стрейн, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, под ред. П. В. Козлова, Н. А. Платэ, изд-во «Мир», 1964, стр. 328.
2. L. Wuckel, L. Sawtschenko, A. Seidel, Z. Chem., 2, 371, 1962.
3. Р. В. Джагацпаниян, Б. М. Королев, И. А. Романский, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., А9, 1195, 1967.
4. K. Jobst, L. Sawtschenko, L. Wuckel, Plaste und Kautschuk, 13, 579, 1966.
5. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967.
6. А. Т. Корицкий, Ю. А. Молин, В. И. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
7. H. Kashiwabara, J. Phys. Soc. Japan, 16, 2494, 1961.
8. I. Auegbach, Polymer, 7, 283, 1966.
9. B. R. Loy, J. Polymer Sci., 44, 341, 1960.
10. F. Grasso, A. J. Argiolas, M. Dole, J. Chem. Phys., 37, 2449, 1962.
11. Я. С. Лебедев, А. И. Михайлов, Н. Я. Бубен, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 183.
12. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.

УДК 541.64:547.822.3

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ПИПЕРИДОНА С ЛАКТАМОМ 4-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. В. Лукашева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

Ранее было установлено, что трудно полимеризующиеся лактамы легко подвергаются сополимеризации с полимеризующимися циклами. Увеличение превращения в полимер наблюдалось при сополимеризации α -пиперидона, с ε -капролактамом [1, 2], при сополимеризации лактама 4-аминоциклогексанкарбоновой кислоты (бициклического лактама) с капро-, энанто-, каприло- и додекалактамами [3, 4]. В то же время при сополимеризации α -пиперидона с малонапряженными α -пирролидоном, образующим полимер с большим выходом (80%), чем α -пиперидон в тех же условиях, наблюдалась дезактивация обоих мономеров [5]. Было ин-

тересно выяснить характер взаимодействия при сополимеризации α -пиперидона и указанного выше бициклического лактама, гомополимер которого был получен почти с таким же выходом, как и в случае α -пирролидона [6].

Перед полимеризацией проводили очистку исходных мономеров. α -Пиперидон очищали трехкратной вакуумной перегонкой над KOH, а бициклический лактам — трехкратной сублимацией в присутствии KOH. Мономеры хранили в условиях, исключающих доступ влаги. Дозировку мономеров проводили в «сухой камере». Непосредственно перед полимеризацией мономеры дополнительно осушали при остаточном давлении 2 мм и температуре 100° в течение 1 часа. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах с отводом в атмосфере сухого аргона. Каталлизаторы процесса —

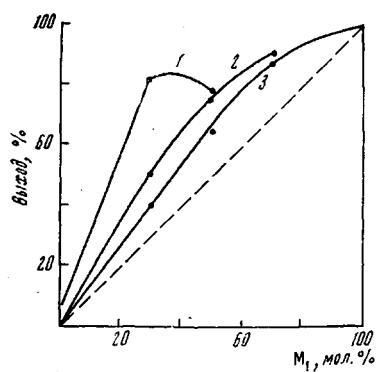


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость равновесного выхода сополимеров от состава смеси мономеров при 100 (1), 150 (2) и 200° (3)

Пунктирная линия — расчетные среднеарифметические значения выходов. M_1 — содержание бициклического лактама в исходной смеси

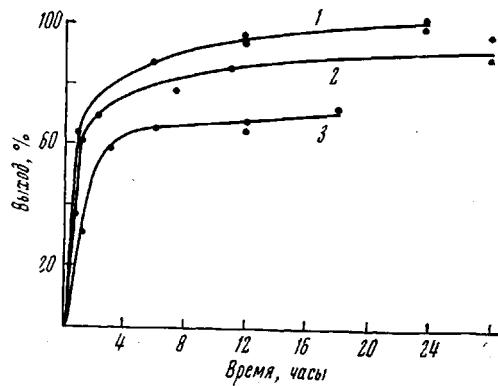


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров от времени при 200°

Содержание бициклического лактама в исходной смеси: 1 — 100, 2 — 70, 3 — 50 мол.%

металлический калий (2 мол.%) и N-ацетил- ϵ -капролактам (3 мол.%). Указанные условия соответствовали наиболее высоким выходам полимеров и совпадали с условиями сополимеризации α -пиперидона с другими лактамами: α -пирролидоном [5] и ϵ -капролактамом [2]; температура полимеризации 100, 150 и 200°. Выход определяли по экстракции горячим бензолом. Составы сополимеров определяли расчетным путем в результате анализа незаполимеризованного остатка на газожидкостном хроматографе на колонке, наполненной хромосорбом-W с 10% фазы E-301 при 190°.

Значения выходов сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров и температуры опыта (рис. 1) свидетельствуют об активирующем влиянии бициклического лактама на полимерообразующую способность α -пиперидона. Это видно из того, что выходы сополимеров лежат выше среднеарифметической прямой, соответствующей выходам полимеров при 200°, когда бициклический лактам находится выше температуры плавления и может быть заполимеризован полностью. При 100° α -пиперидон образует полимер с выходом 6%, а при более высоких температурах он совсем не полимеризуется. Бициклический лактам полимеризуется с количественным выходом, определяемым по экстракции полученного полимера бензолом, в котором может растворяться только мономер, а после экстракции водой, растворяющей также и олигомеры, выход понижается до 85%. Таким образом, реакционная способность бициклического лактама выше, чем у α -пирролидона, поэтому полученная при сополимеризации с бициклическим лактамом зависимость отличается от описанной ранее для сополимеров с α -пирролидоном [5]. С увеличением доли бициклического лактама и понижением температуры выход сополимеров увеличивается за счет увеличения доли превращенного в полиамид

β -пиперидона. Это можно заключить как из данных рис. 1, в котором среднеарифметическая прямая учитывает полное превращение бициклического лактама в полимер, так и из таблицы, в которой по анализу состава сополимеров рассчитана степень превращения сомономеров в полимер.

Из таблицы видно, что α -пиперидон, совсем не образующий полимера при 200°, в присутствии бициклического лактама превращается в полимер на 38–58%. Увеличение содержания бициклического лактама в смеси мономеров с 30 до 50% увеличивает превращение α -пиперидона, дальнейшее увеличение к росту превращения не приводит.

Наряду с увеличением активности α -пиперидона наблюдается уменьшение активности бициклического лактама и особенно это заметно в смеси с преобладающим содержанием α -пиперидона. Так, превращение в по-

Степень превращения сомономеров в полимер при различном исходном составе смеси*

Состав исходной смеси		Выход сополимера	Состав сополимера		Степень превращения в полимер	
M_1	M_2		m_1	m_2	M_1	M_2
70	30	87	80	20	99	58
50	50	67	60	40	80	54
30	70	40	33	67	44	38

* M_1 и M_2 — содержание бициклического лактама и α -пиперидона в исходной смеси соответственно, m_1 и m_2 — в сополимере.

лиамида при исходном соотношении лактамов 30 : 70 падает у бициклического лактама до 44%.

Увеличение активности α -пиперидона в [1–3] объяснено образованием стабилизированной цепи, в которой звенья α -пиперидона при высокой температуре в условиях полимеризационно-деполимеризационного равновесия стабилизируются звеньями мономера, устойчивыми в условиях роста цепи, что и предотвращает деполимеризацию.

Наблюдаемая частичная дезактивация бициклического лактама вызвана, возможно, нерегулярностью цепи сополимера, что понижает теплоту кристаллизации и приводит, по мнению авторов [7], к смещению равновесия в сторону образования мономера для малонапряженных циклов.

При сравнении выходов сополимеров α -пиперидона с бициклическим лактамом и сополимеров с капролактамом [2] видно, что для температур 150 и 200° они выше у капролактама, а при 100° одинаковы. Обусловлено это, по-видимому, неодинаковым характером изменения выхода с температурой. Бициклический лактам как менее напряженный, чем капролактам, имеет меньшую скорость полимеризации. Кинетические данные по сополимеризации α -пиперидона (рис. 2) показывают, что скорость процесса возрастает с увеличением количества бициклического лактама в смеси. Бициклический лактам гораздо медленнее капролактама достигает состояния равновесия — за 24 часа. В случае сополимеров требуется еще большее время.

Проведенный анализ состава сополимеров, полученных при различном исходном составе смесей при 200°, показывает, что бициклический лактам оказывается в начале реакции более активным (рис. 3): при небольших степенях превращения сополимеры обогащены бициклическим лактамом и только с течением времени составы сополимеров приближаются к исходным соотношениям мономеров.

Таким образом, сравнивая приведенные данные по составу сополимеров на разных стадиях превращения с данными по составу пар: α -пиперидон — капролактам [2] и α -пиперидон — α -цирролидон [5], можно утверж-

дать, что для увеличения активности трудно полимеризующегося лактама посредством сополимеризации не имеет значения, какой из мономеров начинает реакционную цепь.

При сополимеризации рассматриваемой в данной работе пары мономеров можно было бы ожидать также получения смеси гомополимеров обоих лактамов, так как один из лактамов является более активным как кинетически, так и термодинамически, и он мог бы образовать гомополимер в данных условиях, но исследование растворимости гомополимеров обоих лактамов, их смеси и сополимеров в трикрезоле показало, что по-

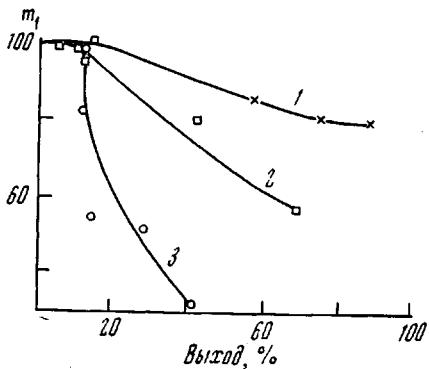


Рис. 3

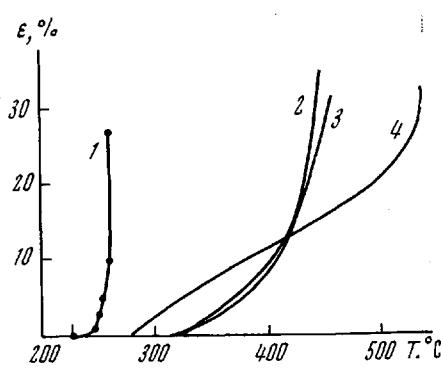


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость состава сополимеров от выхода

Содержание бициклического лактама в исходной смеси: 1 — 70, 2 — 50, 3 — 30 мол.%; m_1 — содержание звеньев бициклического лактама в сополимере, мол.%

Рис. 4. Термомеханические кривые поливалерамида (1), полимера на основе бициклического лактама (2), сополимера 57% бициклического лактама с α -пиперидоном (3) и смеси гомополимеров такого же состава (4)

лученные продукты являются сополимерами (сополимеры и поливалерамид растворимы в трикрезоле, а полимер бициклического лактама и смесь полимеров нерастворимы). Исследование термомеханических свойств (рис. 4) сополимера, содержащего 57% бициклического лактама на приборе [8] (нагрузка 0,5 кГ/см², скорость нагревания 3—4 град/мин), показывает, что полученный продукт является сополимером, а не смесью гомополимеров и сходен по свойствам с гомополимером бициклического лактама.

Выводы

Показано, что при сополимеризации α -пиперидона с лактамом 4-аминоциклогексанкарбоновой кислоты наблюдается увеличение полимеробразующей способности α -пиперидона; определены составы сополимеров и установлено, что на ранних стадиях реакции бициклический лактам проявляет большую активность

Всесоюзный
научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Михайлов, О. П. Рокачевская, Высокомолек. соед., 5, 206, 1963.
2. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, М. В. Шаблыгин, Chem. prumysl, 17, 594, 1967.
3. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед. 7, 1092, 1965.

4. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. И. Мурашкина, Высокомолек. соед., А9, 915, 1967.
 5. М. В. Шаблыгин, Диссертация, 1968.
 6. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. С. Тужикова, Высокомолек. соед., А9, 683, 1967.
 7. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 620, 1964.
 8. В. П. Речета, Г. Н. Пьянков, М. А. Бранкин, Е. Ярмилко, Механика полимеров, 1968, 940.
-

УДК 541.64:537.311:547.672

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ—АНТРАЦЕН

*М. А. Магрупов, И. Гафуров, А. Х. Юнусов,
М. К. Ахаров*

Возникновение полупроводниковых свойств в термолизованном поликарбонитриле (ПАН) обусловлено образованием системы сопряженных связей в результате внутримолекулярной полимеризации нитрильных групп с образованием конденсированных циклических структур и частичного дегидрирования полимера в процессе его термической обработки [1–3]. Следовательно, изменения условия образования системы сопряженных связей при термическом превращении ПАН, можно изменять в широком диапазоне электрические свойства его продуктов термолиза.

В данной работе излагаются результаты исследования электропроводности твердых продуктов термического превращения системы поликарбонитрил — антрацен (ПАН — АН) с целью выяснить влияние АН на термолиз ПАН. Выбор АН обусловлен тем, что соединения с системой сопряженных связей, как образующиеся в процессе реакции, так и специально введенные в реакционную среду, могут являться катализаторами полимеризации [4–6] и процессов разложения [7].

Экспериментальная часть

Способ получения и характеристики ПАН, использованного в данной работе, а также методика приготовления образцов для измерения электропроводности описаны в работе [8]. Антрацен марки ч.д.а. Предварительную термическую обработку ПАН проводили при 200° в вакууме (10^{-3} мм) в течение 25, 50, 75, 100 и 200 час., причем до 25 час. в открытой системе, т. е. с удалением выделяющихся в процессе обработки летучих продуктов, а в дальнейшем в закрытой. Таким образом, предварительно термообработанные при 200° образцы ПАН смешивали в определенных соотношениях с АН. Термическое превращение полученных смесей проводили в запаянных стеклянных ампулах, в которых предварительно создавали вакуум, последовательно при 250, 300, 350 и 400° в течение 3 час. при каждой температуре. При переходе от одной температуры термообработки к следующей вскрывали ампулу и отбирали пробу для исследования, остаток подвергали вакуумированию при комнатной температуре в течение 1 часа и запаивали для дальнейшей термообработки. Отобранные пробы промывали бензолом в аппарате Сокслета в течение 2 час., высушивали в вакууме при 230° до постоянного веса, спрессовывали в таблетки под давлением 150 кГ/см².

Зависимость проводимости от температуры описывается соотношением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT)$. Значения удельной электропроводности при комнатной температуре и энергии ее активации исследованных образцов, вычис-