

заны с кристаллизацией полимера. Это обстоятельство важно учитывать, если растворы ПСА для формирования волокон подлежат хранению в течение длительного времени.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
8 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Ивлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *Б10*, 166, 1968.
2. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., *А10*, 1074, 1968; В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Высокомолек. соед., *6*, 441, 1964; В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, Высокомолек. соед., *8*, 1283, 1966.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.

УДК 541(64+24):547.466

### МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТОНА НА ОКСОНИЕВЫХ СОЛЯХ

*Л. М. Богданова, Е. М. Сапожников, Э. А. Джавадян,  
Б. А. Розенберг*

При исследовании кинетики полимеризации  $\epsilon$ -капролактона (КЛ) под действием триэтилоксониевых солей был сделан вывод о том, что при концентрациях катализатора  $>10^{-2}$  моль/л полимеризационная система достигает 100%-ной конверсии. Обрыв цепи протекает с участием мономера, но при достижении конверсии 100% система сохраняет «живущий» характер. Для подтверждения этого предположения, сделанного на основании лишь кинетических данных, в настоящей работе приведены результаты исследования МВР образцов поли- $\epsilon$ -капролактона (ПКЛ). К моменту по-

#### Фракционирование ПКЛ \*

$c_0 \cdot 10^2$ , моль/л	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\alpha$ , %
0,5	0,36	1,45	49,0
1,0	0,46	1,13	85,1
1,0	0,25	1,30; 1,15	—
5,0	0,30	1,26	97,2

\* Полимеры взяты на разных глубинах превращения  $\alpha$ .

становки работы по исследованию кинетических особенностей полимеризации КЛ в литературе отсутствовали формулы для определения молекулярного веса по данным вискозиметрии. В настоящей работе приведены результаты определения констант Марка — Хаувинка — Куна для ПКЛ в растворе в метилэтилкетоне (МЭК).

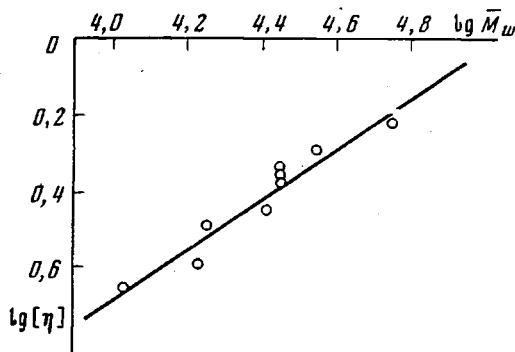
ПКЛ получали полимеризацией КЛ в блоке или в растворе в дихлорэтано (ДХЭ) при 60° и концентрациях триэтилоксонийгексахлорантимоната  $c_0 = (0,5 - 5,0) \cdot 10^{-2}$  моль/л. Фракционирование осуществляли методом дробного осаждения

при 25° из 1%-ного раствора в МЭК или толуоле гексаном или метанолом соответственно. Характеристическую вязкость полученных фракций определяли в полумикровискозиметре типа Бишофа, в качестве растворителя использовали МЭК. Время истечения растворителя составляло 175 сек. Молекулярные веса фракций и нефракционированных полимеров определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-2М в естественном свете при 546 нм в МЭК. Растворы полимеров обезпывали скоростным центрифугированием в течение 40–60 мин. при 13 000 об/мин. Инкремент показателя преломления  $\frac{dn}{dc}$  определяли рефрактометрически на ИРФ-23 при 25°,  $\frac{dn_D}{dc} = 0,100$ .

Образцы ПКЛ фракционировали на 8–17 фракций. На основании данных фракционирования оценивали величины  $\bar{M}_w = \sum w_i M_i$ ,  $\bar{M}_n = 1/\sum \frac{w_i}{M_i}$  и полидисперсность полимеров по величине  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , где  $w_i$ ,  $M_i$  — весовая доля и молекулярный вес  $i$ -й фракции соответственно.

Из таблицы следует, что образцы ПКЛ, полученные при концентрациях катализатора, превышающих  $10^{-2}$  моль/л, характеризуются узким МВР, близким к единице до самых глубоких степеней превращения, тогда как полидисперсность образцов полимера, полученных при концентрации катализатора ниже  $10^{-2}$  моль/л, с глубиной превращения существенно увеличивается. Таким образом, данные фракционирования подтверждают вывод о механизме обрыва цепи и «живущей» характере полимеризационной системы КЛ, сделанный ранее на основании кинетических исследований [1].

На рисунке и ниже приведены результаты определения молекулярных весов методом светорассеяния. Ошибка в определении  $\bar{M}_w$  не превышала  $\pm 15\%$ .



Зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  ПКЛ в МЭК

$[\eta]$ , дл/г $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	0,63	0,52	0,45	0,44	0,43	0,36	0,32	0,26	0,22
	55,5	35,8	28,5	28,6	28,6	25,6	18,2	17,2	10,9

Полученные из этих данных значения констант уравнения Марка — Хаувинка — Куна составляют:  $K = 5,75 \cdot 10^{-4}$ ,  $a = 0,64$  при 25° в МЭК.

В период выполнения настоящей работы в литературе [2] было опубликовано уравнение  $[\eta] = 9,94 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,82}$  для определения молекулярных весов ПКЛ в бензоле при 30°. Следует отметить, что молекулярные веса ПКЛ, рассчитанные по обеим формулам, удовлетворительно совпадают.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

- Э. А. Джагадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., А15, 1982, 1973.
- R. D. Lundberg, J. V. Koleske, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2915, 1969.