

вышения устойчивости и полимеризующейся активности динатрийтетрамера α -метилстирола в присутствии α -метилстирола [11].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. D. N. Bhattacharrya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
2. W. K. P. Barnikov, G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 47, 89, 1965.
3. D. N. Bhattacharrya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612, 1965.
4. H. Hirohara, M. Nakayama, K. Tokaya, N. Ise, Trans. Faraday Soc., 66, 1165, 1970.
5. A. F. Podolsky, A. A. Korotkov, J. Polymer Sci., C16, 3667, 1968.
6. A. F. Podolsky, R. Ch. Daschkin, A. A. Korotkov, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2259, 1971.
7. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 432.
8. A. Essel, R. Salle, Q.-T. Pham, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1869, 1975.
9. M. I. Bitsenko, A. F. Podolsky, G. M. Khvostik, V. N. Sokolov, J. Polymer Sci., 10, A-1, 3205, 1972.
10. А. Ф. Подольский, М. И. Биценко, Высокомолек. соед., 1971, 315, 1971.
11. A. F. Podolsky, A. A. Taran, J. Polymer Chem. Ed., 12, 2187, 1974.

УДК 541(64+127):543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТЧАТЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ж. Д. Чернова, К. К. Калнины, Г. П. Белоновская

Известно, что при полимеризации смеси диизоцианатов с полярными мономерами в отсутствие растворителей под влиянием третичных аминов образуется особый тип взаимопроникающих полимерных сетчатых систем (ВПС) [1]. Изучение кинетических параметров этого процесса химическими методами затруднено вследствие потери растворимости уже на ранних стадиях превращения.

В данной работе мы использовали метод ИК-спектроскопии для изучения некоторых закономерностей процесса образования ВПС на примере полимеризации смеси 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) с пропиленсульфидом (ПС) под влиянием тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА).

ТДИ сушили цеолитом, перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере сухого аргона, т. кип. 113°/7 тор, n_D^{25} 1,5652 (лит. данные 1,5654 [2]). ПС синтезировали и очищали по описанной методике [3], т. кип. 74,4–74,6°/760 тор, n_D^{20} 1,4750 (лит. данные 1,475 [3]).

ИК-спектры получены на ИК-спектрометре DS-301 фирмы «Ниппон — Бункю» в области 4000–660 cm^{-1} .

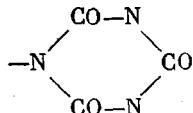
Для изучения кинетики образования ВПС процесс проводили в термостатируемой герметичной кювете с окнами из КВг толщиной 25–30 мкм. Охлажденную до 0° смесь ТДИ, ПС (в концентрации 5 моль/моль ТДИ) и ТМЭДА (0,1–0,15 мол.% к сумме мономеров) вводили в кювету через тонкие тефлоновые трубы, вклешенные в окна кюветы.

Кинетические кривые полимеризации ТДИ рассчитывали по изменению интенсивности полосы поглощения 1610 cm^{-1} , связанной с ароматическим кольцом, кинетические кривые полимеризации ПС построены по изменению интенсивности полосы поглощения 1065 cm^{-1} , соответствующей мономерному ПС.

Для изучения сорбции ПС полизоцианатной сеткой вначале проводили полимеризацию ТДИ в растворе оксида пропилена в запаянном полиэтиленовом мешочке, заключенном между окнами КВг. Оксис пропилена удаляли в вакууме при нагревании. Полученную тонкую пленку ПТДИ помещали в металлическую герметичную термостатирующую кювету, в которую вводили определенное количество ПС. Сорбцию ПС контролировали по появлению полосы поглощения 1065 cm^{-1} .

На рис. 1 показаны изменения в ИК-спектрах смеси ТДИ и ПС в ходе полимеризации.

Известно [4], что под действием третичных аминов в присутствии окиси пропилена происходит тримеризация диизоцианатов; основной структурной единицей полиизоцианатов является триизоциануратный цикл



Как следует из спектров рис. 1, *a*, *б*, в начале процесса наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения 2270 см^{-1} , связанной с колебаниями NCO-группы в ТДИ, и 1610 см^{-1} , обусловленной ароматическим кольцом, и появление полос поглощения 1710 и 1415 см^{-1} , соответствующих триизоциануратному циклу [5]. Кинетическая кривая этого

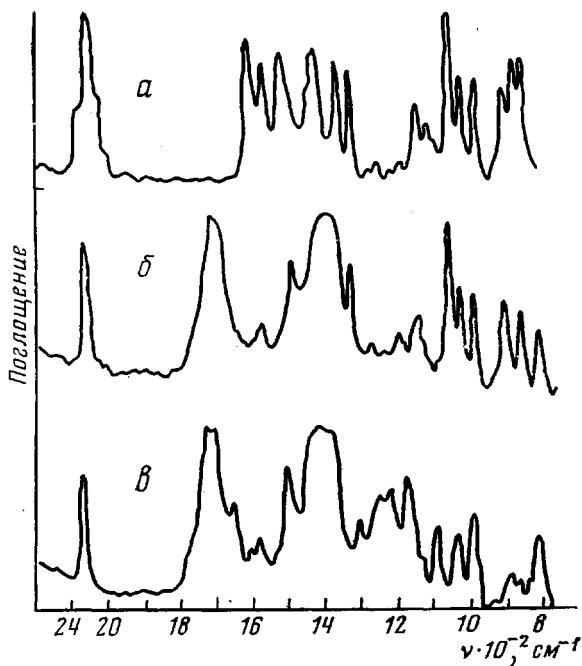


Рис. 1. Изменения в ИК-спектрах в процессе образования ВПС на основе ТДИ и ПС; 0,15 мол.% ТМЭДА к мономерам:
а — исходный спектр; *б* — через 30 мин. при 15° ; *в* — через 3 часа при 35° . Здесь и на рис. 2, 3 мольное соотношение ТДИ : ПС = 1 : 5

процесса приведена на рис. 2 (кривая 1). В течение этого периода концентрация ПС в реакционной смеси остается постоянной, и лишь после практически полного превращения ТДИ в полиизоцианат и повышения температуры на регенерированных активных центрах начинается полимеризация ПС. В ИК-спектрах наблюдается снижение интенсивности полос поглощения 1065 — 1000 см^{-1} , характерных для мономерного ПС, и появление полосы поглощения 1100 см^{-1} (рис. 1, спектр *в*), соответствующей полипропиленсульфиду. Кинетическая кривая полимеризации ПС показана на рис. 2 (кривая 2).

ИК-спектры и кинетические кривые иллюстрируют резкое различие в реакционностях ТДИ и ПС в процессах их гомополимеризации при образовании ВПС. Если полимеризация ТДИ при 15° практически полностью

завершается через 30 мин., то полимеризация ПС при этой же температуре не наблюдается в течение 6 час. и начинается лишь при подъеме температуры (рис. 2).

Это наглядно подтверждает своеобразие образующихся ВПС, в которых сочетается образующаяся вначале полизицианатная сетка с линейным полимером, «упакованным» в этой сетке [1].

С помощью ИК-спектроскопии мы оценили энергию активации последовательно протекающих при синтезе ВПС процессов гомополимеризации ТДИ и ПС. Аналогией первой стадии образования ВПС могла бы явиться тримеризация ТДИ под влиянием третичных аминов в растворе окиси пропилена. Однако в литературе данные по энергии активации этого процесса отсутствуют. Имеются данные об эффективной энергии активации триме-

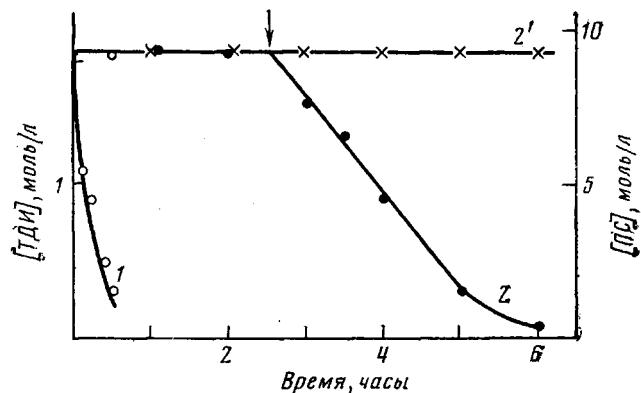


Рис. 2. Кинетические кривые образования ВПС ТДИ-ПС, 0,15 мол.% ТМЭДА:

1 — изменение концентрации ТДИ, 15°; 2 — то же ПС при 35°;
2' — при 15°. Стрелкой отмечен момент подъема температуры

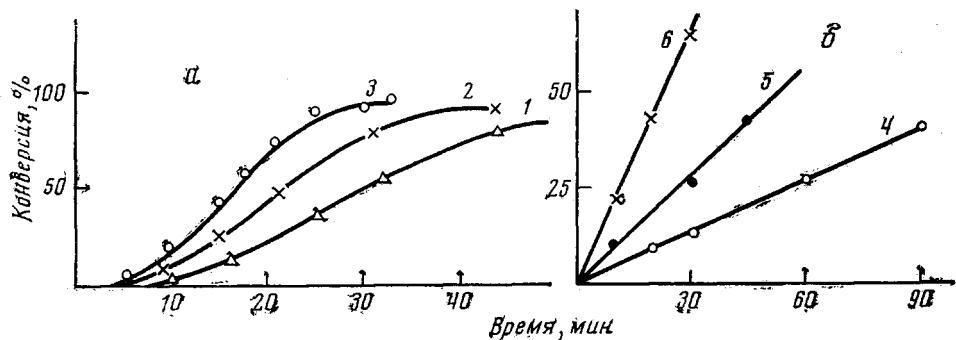


Рис. 3. Зависимость конверсии ТДИ (а) и ПС (б) от продолжительности полимеризации в процессе образования ВПС ТДИ-ПС при 10 (1), 15 (2), 20 (3), 40 (4), 50 (5) и 60° (6); 0,1 мол.% ТМЭДА к мономерам

ризации ТДИ в массе под влиянием ацетилацетоната железа, равной 10,5 ккал/моль [4], и энергии активации тримеризации фенилизоцианата в растворе ДМФ в присутствии ацетата лития, равной 2,25 ккал/моль [5]. Данные по энергии активации E_a полимеризации ПС под влиянием третичных аминов также отсутствуют. Известно, что E_a анионной полимеризации ПС в растворе ТГФ под влиянием бутиллития составляет 11,8 ккал/моль [3].

На рис. 3 приведены кинетические кривые двух стадий процесса образования ВПС при разных температурах. Кинетические кривые полимери-

зации ТДИ имеют S-образный характер, что находится в соответствии с литературными данными [4].

По наклону прямых в аррениусовских координатах было найдено значение эффективной энергии активации первой стадии процесса — полимеризации ТДИ, равное 9 ± 2 ккал/моль (в интервале температур $10-20^\circ$). E_a второй стадии — полимеризации ПС — составила 16 ± 3 ккал/моль (в интервале температур $40-60^\circ$).

Полярное взаимодействие является одним из существенных факторов, обуславливающих совмещение в ВПС полизоцианатов и других полимеров, в частности ППС. Сорбция паров полярного мономера или растворителя полизоцианатной сеткой может служить свидетельством средства взаимодействующих компонентов.

Методом ИК-спектроскопии мы показали, что полизоцианатная сетка интенсивно сорбирует пары ПС. В ИК-спектре полизоцианатной сетки, полученной в растворе окиси пропилена в присутствии ТМЭДА и помещенной после удаления окиси в атмосферу паров ПС, появляются полосы поглощения $1065-1000\text{ см}^{-1}$, соответствующие мономерному ПС, и 1100 см^{-1} , характерная для ППС. Следует отметить, что полимеризация ПС, происходящая наряду с интенсивной диффузией паров ПС в сетку ПТДИ, свидетельствует о высокой стабильности активных центров, инициирующих второй акт образования ВПС.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Ж. Д. Чернова, Л. А. Коротнева, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 212, 615, 1973.
2. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, В кн. Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 429.
3. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 429, 1966.
4. Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Успехи химии, 41, 1672, 1972.
5. В. А. Постников, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, Сб. Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1975, стр. 73.

УДК 541.64:547.466.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА С ТИОКАПРОЛАКТАМОМ

Л. А. Ананьева, Г. А. Габриелян, Т. В. Дружинина,
З. А. Роговин, Т. А. Ровенькова

Несмотря на очевидные преимущества метода модификации полиамидных волокон путем синтеза сополимеров капролактама с другими мономерами, в частности с различными лактамами, до настоящего времени этому направлению не уделялось достаточного внимания. Опубликовано всего несколько работ по сополимеризации капролактама с α -пирролидоном [1, 2], α -пиперидоном [3], лактамом гексагидро-*n*-аминобензойной кислоты [4]. Однако в литературе не имеется данных по изучению основных закономерностей реакции сополимеризации и по синтезу волокнообразующих сополимеров этих гетероциклов.

Сополимеры капролактама с тиокапролактамом могут представить значительный интерес для придания полиамидным волокнам электронообменных свойств и для других целенаправленных изменений свойств полiamидов. В настоящей работе приведены результаты исследования катионной сополимеризации капролактама с тиокапролактамом.