

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  $9 \pm 2$  ккал/моль (в интервале температур  $10-20^\circ$ ).  $E_a$  второй стадии — полимеризации ПС — составила  $16 \pm 3$  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  $1100\text{ см}^{-1}$ , 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  $\alpha$ -пирролидоном [1, 2],  $\alpha$ -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.

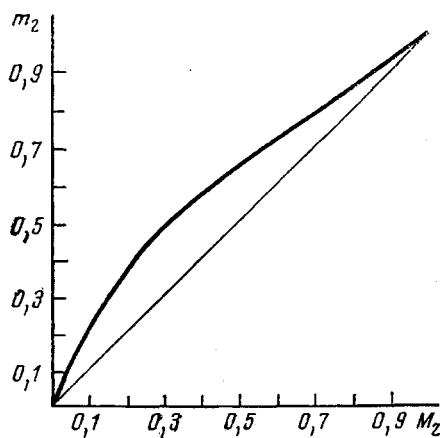


Рис. 1

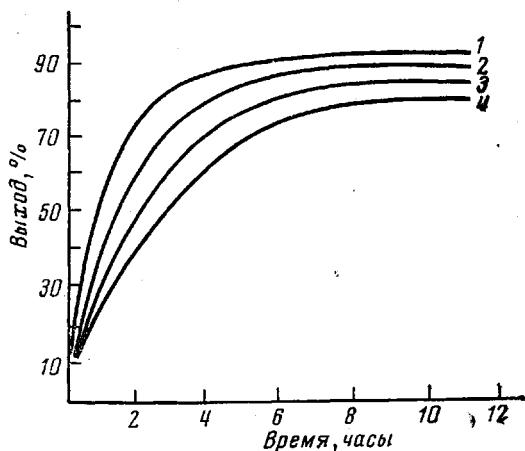


Рис. 2

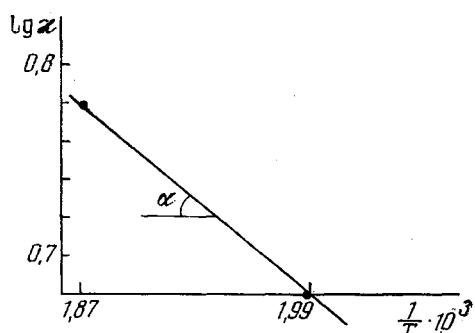


Рис. 3

Сополимеризацию капролактама с тиокапролактамом проводили при 230° и 260° в среде аргона в присутствии катализитических количеств 85%-ной фосфорной кислоты. При увеличении содержания тиокапролактама в исходной смеси мономеров выше 30 вес.% образуются смолообразные, нерастворимые продукты темного цвета так же, как и при гидролитической сополимеризации указанных лактамов [5].

Для определения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  реакцию проводили до сравнительно высоких степеней превращения мономеров (15–50%) и для расчета применяли упрощенную форму интегрального уравнения сополимеризации Скейста [6], связывающую степень превращения мономера с изменением состава исходной смеси мономеров

$$1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left[ \frac{f_1}{(f_{10})} \right]^\alpha \left[ \frac{f_2}{(f_{20})} \right]^\beta \left[ \frac{(f_{10}) - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma,$$

где

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \gamma = \frac{(1 - r_1 \cdot r_2)}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{(1 - r_2)}{(2 - r_1 - r_2)}.$$

Расчет осуществлялся на ЭВМ Минск-32 по стандартной программе [7] из условия минимизации суммы квадратов отклонений рассчитанных значений от экспериментальных с использованием симплексного метода. Было найдено для капролактама  $r_1 = 1,38 \pm 0,01$ , для тиокапролактама  $r_2 = 0,05 \pm 0,01$ .

Данные о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров, приведенные на рис. 1, показывают, что при любых соотношениях мономеров в исходной смеси всегда получается сополимер, обогащенный капролактамом. Добавление тиокапролактама к капролактаму существенно влияет на кинетику реакции: значительно снижается скорость реакции, уменьшается выход сополимера и увеличивается время достижения равновесия (рис. 2). Так, например, при содержании тиокапролактама в исходной смеси мономеров 30 вес.% время достижения равновесия при катионной сополимеризации составляет 9–10 час., выход сополимера – 78%, тогда

как при гомополимеризации капролактама в тех же условиях время достижения равновесия составляет 4–5 час., а выход — 90 %.

Энергия активации этой реакции, определенная графическим методом трансформации [8] из зависимости  $\lg \chi$  от  $1/T$  (рис. 3), оказалась равной 29,3 ккал/моль.

#### Физико-химические свойства сополимеров капролактама с тиокапролактамом

Состав исходной смеси		Продолжительность реакции, часы	Выход, %	Содержание серы, %	Удельная вязкость в $H_2SO_4$	ММ	Т. пл., °C	Электронообменная емкость по 0,1 N раствору $AgNO_3$ , мг-экв/г
TKL *, %	KL *, %							
5	95	1	51,0	0,83	0,40		211	
		3	84,0	0,87	0,50		212	
		6	87,2	0,91	1,25	15 400	214	
		10	87,9	0,98	1,26	19 500	214	1,4
		2	53,0	3,19	0,44		196	
		4	69,0	3,43	0,62	11 000	197	
20	80	8	82,9	3,28	0,89		199	
		12	84,0	3,20	0,90	17 000	200	4,1
		2	38,0	5,90	0,60		176	
		4	66,0	5,97	1,05		178	
		6	76,0	5,79	1,00		178	
		13	79,5	6,00	0,87		178	5,6

\* TKL — тиокапролактам; KL — капролактам.

В таблице приведены некоторые данные о физико-химических свойствах сополимеров капролактама с тиокапролактамом. Из этих данных видно, что введение тиоамидных групп в макромолекулу полиамида позволяет получить сополимеры, обладающие электронообменными свойствами. Однако при повышении содержания тиокапролактама снижается температура плавления сополимеров, уменьшается вязкость разбавленных растворов и молекулярная масса сополимеров.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
2 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kobayashi, K. Matsuya, J. Polymer Sci., A1, 111, 1963.
2. S. Bar-Zakay, M. Levy, D. Vofsi, J. Polymer Sci., 5, A-1, 965, 1967.
3. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцева, Н. В. Михайлов, О. П. Рокачевская, Высокомолек. соед., 5, 206, 1963.
4. О. П. Рокачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 7, 1092, 1965.
5. Л. А. Ананьевая, Г. А. Габриелян, Т. В. Дружинина, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1975, № 6, 22.
6. V. E. Meyer, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2819, 1966.
7. Д. Н. Химмельблау, Анализ процессов статистическими методами, «Мир», 1973, стр. 396.
8. Н. М. Эмануэль, Д. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962.