

способствует лучшей упаковке макромолекул и монолитности образцов. При введении в цепь макромолекулы полифенилхиноксалина карбонильных групп показатель ударной вязкости понижается, а твердость возрастает. Это происходит в результате того, что сополимер становится более хрупким из-за образования сплитой структуры. Увеличение содержания фрагментов Б выше 40–45%, обусловливающее возрастание гибкости межузлового фрагмента сплитых макромолекул, вновь приводит к возрастанию удельной ударной вязкости и понижению твердости.

Таким образом, проведенное исследование показало, что, изменяя количество карбонильных групп в цепи макромолекул и температуру переработки полифенилхиноксалина, можно управлять процессом образования сплитой структуры и получать материалы с заданными свойствами.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Е. С. Кронгауз, А. П. Краснов, Г. В. Мамацашили, Л. И. Комарова, Пласт. массы, 1978, № 2, 9.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. М. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук, Высокомолек. соед., Б16, 509, 1974.
3. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. М. Берлин, Х. Раубах, Авт. свид. 483409, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 33.
4. Б. С. Лиознов, А. П. Краснов, В сб. Заводская лаборатория, «Металлургия», 1971, стр. 96.
5. Г. В. Мамацашили, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1977.
6. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», 1977, стр. 136.
7. И. М. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А21, 1176, 1979.

УДК 541(64+24):546.185

О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИКАПРОАМИДА, ПОЛУЧАЕМОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ H_3PO_4

Мизеровский Л. Н., Силантьева В. Г., Филатов В. М.

Как показано в работе [1], одна из особенностей катионной полимеризации капролактама (КЛ), катализируемой H_3PO_4 , заключается в быстром (при конверсии мономера порядка нескольких процентов) достижении стационарной концентрации растущих цепей n и последующем увеличении их степени полимеризации \bar{P} согласно уравнению

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{1}{n} \frac{d[\text{КЛ}]}{dt} \quad (1)$$

В соответствии с этим выражение для максимального значения \bar{P} имеет вид

$$\bar{P}_{\max} = \frac{[\text{КЛ}]_0 - [\text{КЛ}]_p}{n}, \quad (2)$$

где $[\text{КЛ}]_0$ и $[\text{КЛ}]_p$ – начальная и равновесная концентрации капролактама соответственно, и существенно отличается от соотношения [2, 3]

$$\bar{P}_{\max} = \sqrt{\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]_p}}, \quad (3)$$

описывающего зависимость \bar{P}_{\max} от условий гидролитической полимеризации капролактама, являющейся с этой точки зрения поликонденсационным процессом, приводящим к получению полимера с величиной $M_w/M_n=2$ [4].

Учитывая сказанное, а также заторможенность обменных реакций в безводном расплаве полиамида [5], вполне логичным представляется

предположение о сужении молекулярно-массового распределения поликапроамида (ПКА) при переходе от гидролитической к катионной полимеризации капролактама.

Полимеризацию капролактама в присутствии безводной H_3PO_4 и ее смесей с сокатализатором (полиэтиленгликоль с $M=400$) проводили в открытой системе [1] под непрерывным током азота при $25\pm0,3^\circ$ до достижения максимальных значений P .

Полученные полимеры измельчали в тонкую стружку, экстрагировали кипящим этанолом в течение 6 час, сушили в вакууме (остаточное давление $\sim 133,3 \text{ Pa}$) при 70° до постоянного веса и фракционировали дробным осаждением на 15—20 фракций в системе трикрезол — бензин по методике работы [6]. Начальная концентрация раствора ~ 2 вес.%, объем коацервата при выделении каждой фракции $\sim 2 \text{ мл}$ при начальном объеме раствора $\sim 200 \text{ мл}$. Первые две фракции подвергали повторному разделению.

Молекулярные массы исходных образцов и отдельных фракций рассчитывали из результатов измерения относительной вязкости раствора полимера в 95,6%-ной H_2SO_4 (1 г ПКА на 100 мл H_2SO_4 , $20,0\pm0,05^\circ$) по уравнению [7, 8]

$$\bar{M}_n = 11\,300(\eta_{\text{отн}} - 1) \quad (4)$$

Для оценки \bar{M}_w нефракционированных ПКА использовали соотношение [9]

$$[\eta] = 0,58 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,73}, \quad (5)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость в *m*-крезоле при 25° .

Обработку результатов фракционирования проводили методом Тунга [10].

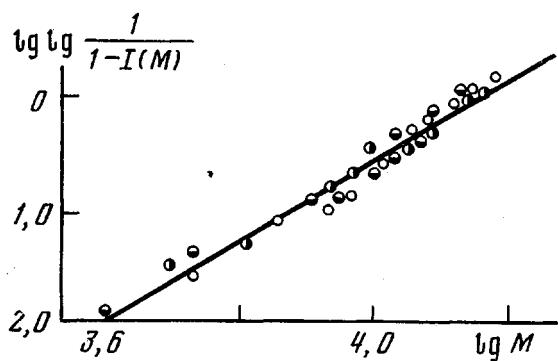
Как следует из данных, приведенных в таблице и на рисунке, дифференциальная кривая ММР катионного ПКА достаточно хорошо аппроксимируется уравнением

$$\omega(M) = abe^{-aM^b} M^{b-1}, \quad (6)$$

Молекулярно-массовые характеристики ПКА, полученных катионной полимеризацией капролактама

Образец, №	Катализатор	Характеристики ММР				\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w^*/\bar{M}_n^*
		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	a	b		
1	1 мол. % H_3PO_4 , $\tau=40$	13,9	16,0	$(1,43\pm0,18) \cdot 10^{-18}$	$4,23\pm0,53$	13,7	15,0
2	1 мол. % H_3PO_4 + 0,5 мол. % ПЭГ, $\tau=20$	12,2	14,1	$(3,66\pm0,56) \cdot 10^{-24}$	$5,62\pm0,78$	13,0	13,7
3	1 мол. % H_3PO_4 + 1,0 мол. % ПЭГ, $\tau=18$	11,4	13,5	$(5,18\pm0,9) \cdot 10^{-20}$	$4,69\pm0,94$	14,0	14,8
4	1 мол. % H_3PO_4 + 3,0 мол. % ПЭГ, $\tau=14$	9,04	14,7	$(7,6\pm0,5) \cdot 10^{-16}$	$3,73\pm0,23$	9,0	10,2
5	1 мол. % H_3PO_4 + 4,0 мол. % ПЭГ, $\tau=12$	8,20	11,1	$(8,7\pm0,65) \cdot 10^{-16}$	$3,80\pm0,23$	7,4	8,3

Примечание. ПЭГ — полизитиленгликоль, доверительные интервалы a и b рассчитаны по работе [11], τ — длительность синтеза, час.



Обработка результатов фракционирования образца 4 в координатах уравнения Тунга. Разными значениями отмечены результаты, полученные в независимых опытах

а значения \bar{M}_w и \bar{M}_n , полученные интегрированием (с использованием подпрограммы DQATR пакета стандартных программ) на ЦЭВМ ЕС-1020 уравнений

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} abe^{-aM^b} M dM \quad (7)$$

$$\bar{M}_n = 1 / \int_0^{\infty} abe^{-aM^b} M^{b-2} dM \quad (8)$$

и путем анализа нефракционированных образцов, вполне удовлетворительно согласуются между собой, что позволяет говорить о достоверности найденных показателей степени полидисперсности и, следовательно, о справедливости высказанного выше предположения относительно большей молекулярно-массовой однородности катионного ПКА. При этом наблюдаемую на опыте тенденцию к увеличению отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n с ростом концентрации сокатализатора можно, по-видимому, объяснить более быстрым увеличением скорости роста цепи по сравнению со скоростью инициирования.

Полученные данные хорошо согласуются также с установленным ранее [12] фактом значительного повышения прочности нитей при формировании их из катионного ПКА и подчеркивают перспективность практического использования этой реакции.

Ивановский химико-технологический институт
Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи технического назначения

Поступила в редакцию
25 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Ю. С. Пайкачев, А. Н. Быков, Высокомолек. соед., A18, 1082, 1976.
2. F. Wiloth, Z. Phys. Chem., 1955, 5, 66.
3. O. Fukumoto, J. Polymer Sci., 22, 263, 1956.
4. В. М. Полякова, Кандидатская диссертация. Киевский гос. ун-т, 1966.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетеропептические полиамиды, «Наука», 1963, стр. 170.
6. А. В. Павлов, С. Л. Рафиков, С. А. Павлова, В сб. Химические свойства и модификация полимеров, 1964, стр. 249.
7. H. Ludewig, Chem. Technik, 4, 523, 1952.
8. С. Г. Слюсар, А. Н. Быков, Л. Н. Мизеровский, В. Г. Силантьева, Химия и химич. технология, 19, 1925, 1976.
9. А. М. Кулакова, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., A18, 127, 1976.
10. Цянь Жэнь-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 201.
11. Н. В. Смирнов, И. В. Дунин-Барковский, Курс теории вероятностей и математической статистики, «Наука», 1965, стр. 335.
12. В. Г. Силантьева, Л. Н. Мизеровский, В сб. Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов, Иваново, ИХТИ, 1977, стр. 74.