

Таблица 2

Полимеризация изопрена на катализитических системах TiR_3

Значение R в TiR_3 или другая система	Время, ч	T°	Выход полимера, %	Содержание звеньев димеров в полимере, %		Содержание изопреновых звеньев, %		
				всего	из них 1,2	1,4	3,4	1,2
$CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$	58 5	70 70	32 4	47 75	14 20	62 0	25 72	13 28
$CH_2C_6H_5$	190	50	32	47	28	52	40	18
$C_6H_5CH_2TiCl_2$	8	50	14	4	4	80	20	0
$R_3Ti + AlR_3Cl$	80	50	7	21	21	77	23	0
(Алил) ₃ Ti	80	50	36	48	28	46	43	11

(обозначенное $C_{\text{д}}^{1,2}$) суммарное содержание 1,2-звеньев димеров Δ_3 и Δ_4 и 1,4-звеньев всех димеров $\Delta_1 - \Delta_4$ (обозначенное $C_{\text{д}}^{1,4}$).

$$\begin{aligned} C_{\text{и}} &= C_{\text{д}}^{1,2} + C_{\text{д}}^{1,4} + C_{\text{и}}^{3,4} \\ C_{\text{д}} &= C_{\text{д}}^{1,2} + C_{\text{д}}^{1,4} \\ C_{\text{и}} + C_{\text{д}} &= 1 \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Некоторые экспериментальные данные по определению состава сополимеров изопрена с его димерами приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

- Дроздов В. А., Нилова С. Я., Гурари В. Э., Перлин Б. А., Зак А. В., Гармонов И. В., Бабицкий Б. Д. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 8. С. 1803.
- Баркова Т. В., Дроздов В. А., Карпова Л. В., Лялякова З. И., Чурикова И. А., Андрианова Л. Г. // Пром-сть СК. 1978. № 12. С. 14.
- Монаков Ю. Б., Глухов Е. А., Фархадеева И. Т., Кудашев Р. Х., Минскер К. С., Джемилев У. М., Толстиков Г. А., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 385.
- Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981. 356 с.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
12.XI.1986

УДК 541.64 : 536.7

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ
 ϵ -КАПРОЛАКТАМ — ω -ДОДЕКАЛАКТАМ
 И ЕЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ СО СВОЙСТВАМИ СОПОЛИМЕРОВ
 НА ОСНОВЕ ЭТИХ МОНОМЕРОВ**

Мясникова Р. М., Самарская В. Д.

Полимерные материалы, синтезированные на основе лактамов (ПА-6, ПА-12), находят широкое применение. Для улучшения эксплуатационных характеристик материалов этого класса разрабатываются методы синтеза различных типов сополимеров на основе ϵ -капролактама (КЛ) и ω -додекалактама (ДЛ). При этом естественно возникает интерес к физико-химическому анализу исходной низкомолекулярной системы КЛ — ДЛ. Данная работа посвящена изучению диаграммы состояния системы КЛ — ДЛ и со-

поставлению полученных данных с результатами исследования свойств сополимеров, синтезированных на основе этих лактамов.

Диаграмма состояния системы КЛ – ДЛ определена комплексным методом, объединяющим температурную поляризационную микроскопию и рентгенографический анализ [1]. Сплавленные смеси веществ разной концентрации изучали в поляризованном свете в процессе нагревания и охлаждения на нагревательном столике – приставке к оптическому микроскопу. Прибор дает возможность термостатировать исследуемые препараты, регулировать скорость изменения температуры и в случае необходимости останавливать процесс нагревания (или охлаждения) в нужной точке. Это позволяет надежно определять точки фазовых превращений. По форме кристаллов, растущих при затвердевании расплавов, соотносили фазы с параллельным контролированием методом рентгенографического фазового анализа.

Система КЛ – ДЛ имеет диаграмму состояния (рисунок) с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердой фазе (тип V Розебома [2]).

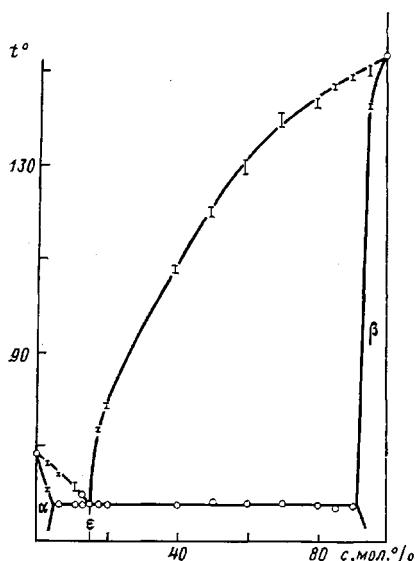


Диаграмма состояния системы КЛ – ДЛ

Ветви линий солидуса строятся по точкам t_1 , а ветви линий ликвидуса – по t_2 (t_1 – температура, при которой в препарате, представляющем собой застывшую под покровным стеклом тонкую пленку смешанного расплава, появляются при повышении температуры первые признаки разжижения, а t_2 – температура окончания процесса плавления). При малой скорости нагревания ($1-2^\circ$ за $5-10$ мин) в препарате успевают происходить перестройки, приближающие состояние системы к равновесному в каждый момент времени эксперимента.

Эвтектическая точка ($t_e = 57,7^\circ$ при 85 мол. % КЛ и 15 мол. % ДЛ в смеси) получена экстраполяцией двух ветвей ликвидуса. Значение $t_e = 57,7^\circ$ установлено также на предварительном этапе определения типа диаграммы состояния экспрессным методом по одному контактному препарату [3]. Третьим подтверждением правильности установления эвтектической точки служит то, что

смеси эвтектического состава плавились при $57,7^\circ$.

Твердые растворы со структурой КЛ могут содержать не более 5 мол. % ДЛ, тогда как в матрице со структурой ДЛ может содержаться до 8 мол. % меньших по объему молекул КЛ. Это соответствует основным правилам кристаллохимии бинарных органических систем [4].

В работах [5–8], содержащих методику анионной активированной сополимеризации ДЛ с КЛ, а также результаты изучения ряда свойств полученных сополимеров в функции концентрации в них звеньев КЛ и ДЛ, отмечалось, что многие из этих свойств (температуры плавления, кристаллизации и стеклования, степень кристалличности сополимера и размеры его сферолитов и др.) имеют минимум в области эквимольного соотношения лактамов. В связи с этим возникло предположение о существовании в этой области концентраций и на диаграмме КЛ – ДЛ особого фазового поля типа скрытого максимума, соответствующего инконгруэнтно плавящемуся соединению – молекулярному комплексу (по принятой сейчас терминологии). Однако повторная проверка рентгеновским дифрактометрическим методом не подтвердила этого предположения.

Таким образом, в этой области концентраций связи между диаграммой КЛ – ДЛ и свойствами сополимера не наблюдается. Результат вполне закономерен, поскольку реакция сополимеризации проводится при 160° .

Можно предположить, что существует определенная связь между диаграммой КЛ – ДЛ и свойствами сополимера в районе эвтектического состава, т. е. в области малых концентраций ДЛ. Известно, что для жидкой эвтектики характерно особое, мелкодисперсное состояние, которое постепенно организуется при понижении температуры расплава до точек плавления компонентов [2, 9]. Такое весьма тонкое перемешивание молекул двух сортов в эвтектическом расплаве должно оптимизировать ход реакции сополимеризации. Действительно, в работе [7] отмечается, что только при содержании ДЛ до 15 мол. % составы получаемых сополимеров близки к составам исходной реакционной смеси; сополимеры, содержащие ~15 мол. % звеньев ДЛ, отличаются высокой степенью кристалличности [8].

В пользу нашего предположения свидетельствуют и следующие факты. При более высокой температуре реакции ($>180^\circ$), когда организация эвтектического состояния из-за сильного теплового движения молекул еще не начинается, сополимеры получаются аморфными. Но при полимеризации чистого КЛ образуется кристаллический полимер (степень кристалличности $\sim 60\%$), несмотря на высокую температуру реакции ($140-260^\circ$) [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясникова Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 564.
2. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М., 1978. С. 504.
3. Kofler L., Kofler A. // Thermo-Mukro-Methoden. Innsbruck. 1954. 608 S.
4. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.
5. Коршак В. В., Коврига В. В., Фрунзе Т. М., Иванова С. Л., Кузнецова И. Г., Курашев В. В., Шлейфман Р. Б., Котельников В. А., Дубовик И. И. // Пласт. массы. 1976. № 1. С. 14.
6. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Иванова С. Л., Курашев В. В., Фрунзе Т. М., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 392.
7. Фрунзе Т. М., Котельников В. А., Курашев В. В., Иванова С. Л., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 303.
8. Фрунзе Т. М., Чердабаев А. Ш., Шлейфман Р. В., Курашев В. В., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 696.
9. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплава эвтектического типа. М., 1935.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 939.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР
Коломенский педагогический институт

Поступила в редакцию
13.XI.1986

УДК 541.64 : 543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КОМБИНИРОВАННЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ АНАЛИЗА НЕОДНОРОДНОСТИ ОЛИГОЭПОКСИПРОПИОЛАТОВ

Веренич С. С., Гурьева Н. М., Горшков А. В.,
Чарелишвили Б. И., Западинский Б. И., Евреинов В. В.,
Энтелис С. Г.

При синтезе реакционноспособных олигомеров в результате целевых и побочных реакций практически всегда формируются различные типы неоднородности: макромолекулы могут иметь разную длину, различное число функциональных групп, быть линейными, разветвленными, циклическими и т. д.