

Подобное явление находится в хорошем согласии с известными данными о пониженном модуле деформации ПКА сравнительно с ПЭТ и ПВС [8].

С другой стороны, завершение расстекловывания и переход в температурную область разрушения вторичных структурных образований волокон естественно должны снимать различия, связанные с особенностями межмолекулярного взаимодействия. Это хорошо объясняет примерно одинаковые величины E_2 для ПКА, ПЭТ и ПВС. Таким образом, вышеупомянутые данные свидетельствуют о справедливости гипотезы о различной физической природе усадки в низко- и высокотемпературной областях. Это подтверждается прямыми наблюдениями изменений ориентации акустическим методом [9]. Результаты этих наблюдений приведены на рис. 2, из которого видно, что переход в предполагаемую область перестройки вторичных структурных образований сопровождается, как и следовало ожидать, резким падением ориентации макромолекул.

Выводы

Изучение усадочных свойств поливинилспиртовых волокон показало, наличие двух температурных областей корреляции усадки и температуры.

Температурные области линейной зависимости величины усадки от величины релаксируемого напряжения совпадают с температурными областями линейной зависимости усадки волокон от температуры их прогрева.

Значительное снижение величины модуля усадки в высокотемпературной области по сравнению с низкотемпературной областью подтверждает предположение о существенных различиях в характеристике разрушаемых при прогреве надмолекулярных образований.

Ленинградский филиал
научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
17 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Клименков, В. А. Каргин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 3, 43, 1955.
2. S. Kinoshita, T. Takizawa, Chem. High Polymer Japan, 19, 397, 1962.
3. K. Fuchino, H. Nakamichi, J. Soc. Fiber Sci. und Techn. Japan, 20, 438, 1964.
4. N. Ueda, J. Nucushina, Chem. High. Polymer Japan, 21, 337, 1964.
5. P. F. Dismore, W. O. Statton, J. Polymer Sci., C13, 133, 1966.
6. K. Fuchino, H. Nakamichi, T. Sasai, J. Soc. Fiber Sci. and Techn. Japan, 22, 295, 1966.
7. Л. Е. Утевский, Диссертация, 1964.
8. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1966, 34.
9. М. П. Носов, С. Г. Осинин, Высокомолек. соед., 8, 829, 1966.

УДК 66.095.26:678.744

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАЭРИТРИТОВЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

A. A. Berlin, E. F. Samarin

При исследовании кинетики полимеризации полифункциональных олигоэфиракрилатов (ОЭА) наблюдалась аномально низкая начальная скорость полимеризации и повышение ее при добавлении растворителем, менее вязким, чем ОЭА [1]. Оба эти факта не укладываются в общую закономерность зависимости начальной скорости полимеризации от исходной вязкости полимеризационной смеси, описанную в работе [2]. Можно было предположить, что причиной аномального поведения пентаэритритовых

ОЭА является значительное межмолекулярное взаимодействие (ассоциация). В этом случае кинетика полимеризации должна сильно зависеть от вида растворителя (например, от его полярности и диэлектрической проницаемости).

Целью настоящей работы являлось изучение влияния растворителей на кинетику полимеризации α,ω -тритметакрил-бис-(пентаэритрит)адипината (ОЭА 7-1).

Синтез ОЭА 7-1 проводили по общей методике конденсационной теломеризации [3, 4] при мольном соотношении адипиновой кислоты к пентаэритриту и метакриловой кислоте, равном 1 : 2,5 : 6. Избыток пентаэритрита применяли для предотвращения образования олигомеров с коэффициентом поликонденсации больше единицы и образования тетраметакрилатпентаэритрита. В качестве катализатора использовали разбавленную (1 : 10) серную кислоту, в качестве ингибитора полимеризации — одноклористую медь, мало растворимую в реакционной массе и легко удаляемую при последующих промывках. Перед отгонкой растворителя толуольный раствор ОЭА подвергали адсорбционной очистке на колонке с окисью алюминия. Готовый продукт был бесцветным и не содержал ингибитора; содержание тетраметакрилатпентаэритрита не превышало 3%.

Кинетические кривые полимеризации снимали по термометрической методике [5], обработку экспериментальных данных проводили аналогично [6].

Общей закономерностью кинетики полимеризации ОЭА в присутствии растворителей является понижение начальной скорости и повышение предельной глубины превращения с увеличением концентрации растворителя, менее вязкого, чем ОЭА [2]. При проведении полимеризации ОЭА 7-1 в

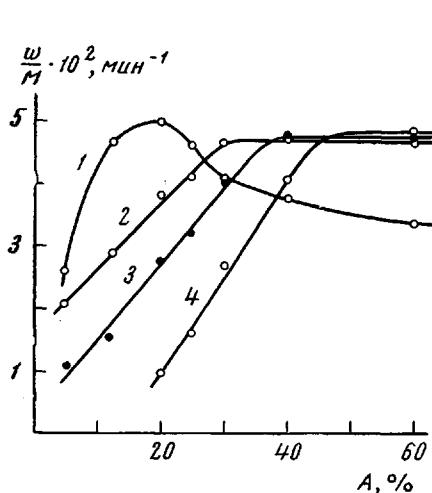


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости от концентрации толуола (A) в полимеризационной смеси (65°; 1,5% перекиси бензола (ПБ))

Глубина превращения (%): 1 — 2,5; 2 — 25; 3 — 35; 4 — 40

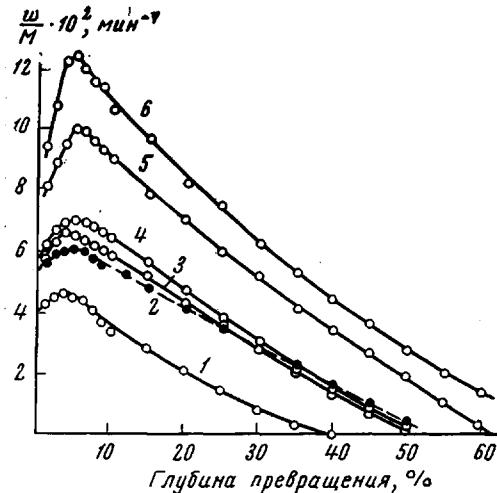


Рис. 2. Влияние растворителей на скорость полимеризации (65°; 1,5% ПБ; концентрация растворителей — 24 вес. %, кроме кривой 1):

1 — 6% толуол; 2 — бутилацетат; 3 — хлорбензол; 4 — толуол; 5 — диметилформамид; 6 — формамид

присутствии различного количества растворителя (толуола) повышение предельной глубины превращения также имеет место. Однако начальная скорость полимеризации при небольших разбавлениях не подчиняется общей закономерности (рис. 1), возрастая с повышением концентрации растворителя до определенного значения последней (в данном случае до 20%). При дальнейшем разбавлении начальная скорость полимеризации уменьшается, подчиняясь общей закономерности, а скорость на средних и больших глубинах превращения после некоторого возрастания достигает постоянной величины.

При проведении полимеризации в разных растворителях (толуол, хлорбензол, бутилацетат, формамид, диметилформамид) во всех случаях наблюдалось повышение начальной скорости процесса по сравнению с полимеризацией в отсутствие растворителей; в зависимости от растворителя меняется лишь величина этого повышения, причем наибольший эффект вызывают растворители с высокими значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости (рис. 2). Кроме того, если повышение начальной скорости полимеризации при разбавлении ОЭА 7-1 толуолом имеет место до концентрации последнего, равной 20%, то при разбавлении диметилформамидом — до 50%; при этом скорость полимеризации на больших глубинах превращения монотонно возрастает (рис. 3).

В присутствии растворителя изменяется также характер зависимости

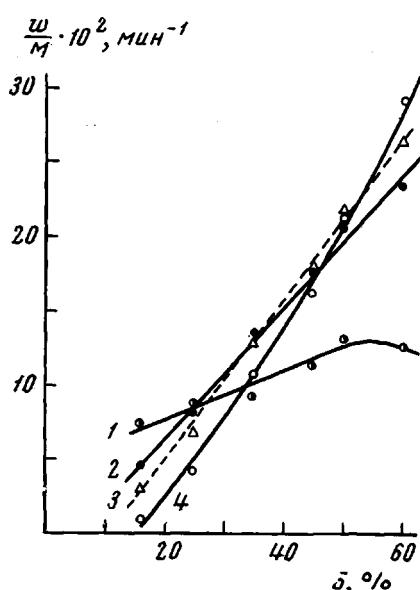


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости от концентрации диметилформамида (B) в полимеризационной смеси (65°; 1,5% ПБ)

Глубина превращения (%): 1 — 25; 2 — 35; 3 — 40; 4 — 50

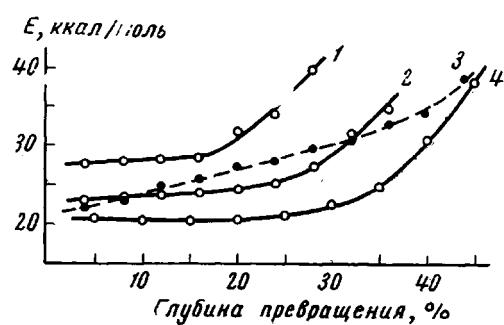


Рис. 4. Зависимость энергии активации от глубины превращения:
1 — ОЭА 7-1 без растворителя с 0,01% дифенохинона (по работе [1]); 2 — без ОЭА 7-1 с 20% толуола;
3 — ОЭА 7-1 с 20% диметилформамида; 4 — ТГМ-3 (диметакрилат триэтиленгликоля) без растворителя (по работе [1])

энергии активации процесса от глубины превращения, приближаясь к таковому для гликолевых ОЭА с гибким сложноэфирным блоком (рис. 4).

При проведении полимеризации типичного гликолевого ОЭА МГФ-9 (α, ω -метакрил-бис-(триэтиленгликоль)фталата) в присутствии диметилформамида повышения начальной скорости не наблюдалось.

Аномальное поведение цетаэритритовых ОЭА (низкая начальная скорость полимеризации и повышение ее при разбавлении ОЭА низковязким растворителем) является следствием кинетической стабилизации части двойных связей в исходном олигомере вследствие стерических затруднений, вызванных разветвленностью и значительной ассоциацией молекул ОЭА. В таких ассоциатах исключается упаковка молекул, благоприятствующая сближению реакционных групп, как это наблюдалось для мономеров анизодиаметричной структуры [7, 8].

Ограниченнная подвижность отдельных молекул ассоциированного разветвленного олигомера (типа ОЭА 7-1 и др.) уменьшает доступность двойных связей. В этом случае высокая вязкость системы в отличие от α, ω -диметакриловых олигоэфиров [2, 3] не благоприятствует полимеризации, а затраты энергии на диссоциацию ассоциатов завышает значения E_{eff} (ср. кривые 1 и 4, рис. 4).

Введение растворителей приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия ОЭА и благоприятствует разрушению ассоциативных «заготовок», а следовательно и полимеризации олигомера (см. рис. 1, 3).

При оценке действия растворителя на более глубоких стадиях превращения следует учитывать как диссоциацию ассоциатов и повышение подвижности молекул олигомера, так и пластифицирующее действие растворителя на полимер, повышающее подвижность реакционных групп, «подвешенных» к трехмерному каркасу.

Основываясь на сказанном, легко уяснить причину резкого повышения эффективности действия растворителей с ростом их полярности (см. рис. 2), так как при этом достигается более полная диссоциация ассоциатов полярных молекул.

Таким образом, в данной работе мы встречаем случай, когда в олигомере реализуется кинетически невыгодная структура ассоциатов, в отличие от кинетически выгодных «заготовок», описанных в работах [7, 8].

Авторы выражают благодарность Г. В. Королеву за интерес, проявленный к этой работе.

Выводы

Термометрическим методом исследована полимеризация α,ω -тритметакрил-бис-(пентаэритрит)адипината в присутствии растворителей. Показано, что начальная скорость полимеризации полифункциональных разветвленных олигоэфиракрилатов не подчиняется общей закономерности зависимости начальной скорости от вязкости, повышаясь при разбавлении растворителем, менее вязким, чем олигоэфиракрилат, причем наибольший эффект вызывают растворители с высокими значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости. В присутствии растворителей изменяется характер зависимости энергии активации процесса полимеризации пентаэритритовых олигоэфиракрилатов от глубины превращения, приближаясь к таковому для гликоловых олигоэфиракрилатов с гибким сложноэфирным блоком.

Поступила в редакцию
18 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, Г. В. Королев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1967, вып. 1, стр. 153.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967; Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
3. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
4. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, И. Г. Сумин, Т. С. Козлова, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, 1964, вып. 1, стр. 105.
5. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
6. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
7. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
8. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.

УДК 66.095.26:(661.728.36 + 678.744)-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Н. И. Гарбуз, Г. С. Михайлов, Р. Г. Жбанков,
Р. М. Лившиц*

В последнее время внимание исследователей привлекает применение методов модификации древесины, разработанных для синтеза привитых сополимеров целлюлозы [1, 2]. Проведение подобных исследований, кроме очевидной практической значимости, представляет и существенный теоретический интерес, так как древесный комплекс наряду с целлюлозой со-