

Выводы

1. Показано, что природа нейтрализующих агентов и противоионов оказывает сильное влияние на кинетику полимеризации метакрилат-аниона в широком интервале рН.

2. Предполагается, что адсорбция противоионов на концах растущих макрорадикалов приводит к резкому увеличению вероятности продолжения цепи.

3. Наблюдаемые различия в кинетике полимеризации при использовании различных противоионов и нейтрализующих агентов, вероятно, обусловлены различиями в их адсорбционной способности.

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

Поступила в редакцию
27 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, G. Blauer, Bull. Research Council, Israel, **1**, 138, 1951; Trans. Faraday Soc., **47**, 1360, 1951.
2. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., **9**, 282, 1952.
3. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4221, 1953.
4. G. Blauer, J. Polymer Sci., **11**, 189, 1953.
5. G. Blauer, Trans. Faraday Soc., **56**, 606, 1960.
6. G. M. Guzman, V. Bartolone, Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), Ser., B, **59**, 435, 1963.

УДК 678.01:54:678.675

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Н. В. Михайлов, В. Я. Ефремов, А. П. Лисицын

Известно [1, 2], что полиамидные волокна в атмосфере кислорода или воздуха подвержены процессам окисления.

При относительно невысоких температурах и небольшом давлении кислорода окисление полиамидов протекает с заметным периодом индукции. Однако характер зависимости периода индукции от давления кислорода и температуры до настоящего времени остается невыясненным, хотя этот вопрос заслуживает пристального внимания в свете решения задач устойчивости химических волокон в процессе их хранения и эксплуатации.

В связи с этим в настоящей работе исследовалась зависимость периода индукции поглощения кислорода волокнами на основе поли- ϵ -капроамида при различных температурах и давлениях кислорода.

Экспериментальная часть

Методика. Для преодоления трудностей, связанных с недостаточной чувствительностью существующих ныне методов исследования окислительных процессов, в особенности при низких температурах, нами была разработана и изготовлена кинетическая установка, которая отличается от описанных в литературе [1, 3, 4] более высокой чувствительностью. Схема установки представлена на рис. 1. Капилляр 1 со шкалой и с баллончиком 2, в котором помещена капля ртути 3, может поворачиваться на шлифе 4. К стеклянной трубке 5 припаивают ампулу 6 с исследуемым образцом 7.

Для исключения влияния колебаний температуры окружающего воздуха капилляр и связанная с ним система соединительных трубок помещены в термостат 8. Электропечь 9 снабжена вентилятором 10, насыженным на ось электродвигателя 11. Вследствие принудительной конвекции градиент температуры по высоте нагревателя практически отсутствует.

При термостатировании и вакуумировании исследуемого образца капилляр с баллончиком занимает положение, представленное на рисунке, а после того, как температура установится и в систему подан кислород, капилляр поворачивают на 180° , и капля ртути перетекает в капилляр. В процессе поглощения кислорода давление в ампуле уменьшается и ртуть перемещается по капилляру. Для предотвращения выброса ртути в ампулу капилляр снабжен баллончиком 12. Изменяя диаметр капилляра, можно повышать или уменьшать чувствительность установки.

На установке была проведена серия опытов, где в качестве образца исследовалось серийное кордное поликарбонатное волокно с № м-34,5.

Волокно отмывали от замасливателя в четыреххлористом углероде и эфире в течение 5 мин., а затем от мономера и олигомеров в кипящей воде в течение 4 час. со сменой воды через каждый час.

Результаты эксперимента и обсуждение

Кинетические кривые поглощения кислорода для изотермических условий (150°) при различных начальных концентрациях кислорода представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, повышение давления приводит

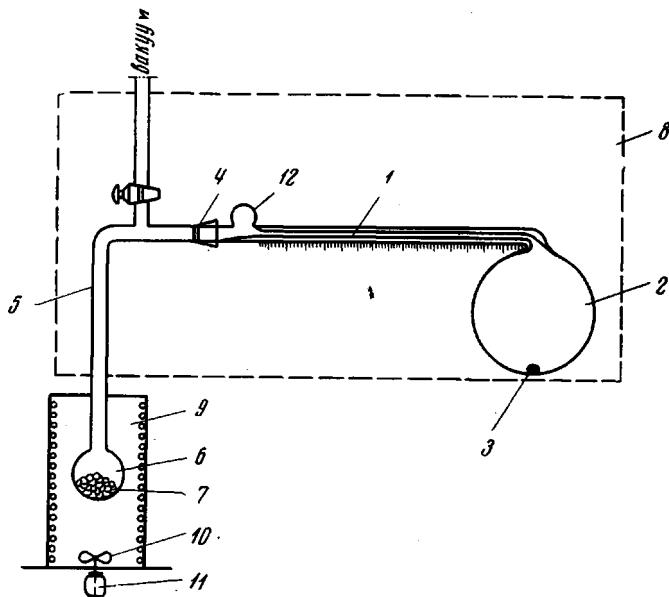


Рис. 1. Схема кинетической установки. Пояснения см. в тексте

к существенному изменению характера протекания реакции: скорости окисления, характеризуемые производными кривых поглощения кислорода, значительно меньше при низких давлениях кислорода.

С увеличением давления резко уменьшается и период индукции реакции окисления.

На рис. 3 приведена логарифмическая зависимость периода индукции, определяемого временем достижения количества поглощенного кислорода, равного $5 \cdot 10^{-7}$ моль/г волокна, от давления кислорода.

Графически эта зависимость представляет прямую линию и может быть выражена уравнением:

$$\tau = Be^{-aP_{O_2}} \quad (1)$$

Постоянны a и B , найденные по наклону прямой и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, равны соответственно 7,36 и $4,6 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, зависимость τ от P_{O_2} (мм рт. ст.) может быть описана эмпирической формулой:

$$\tau = 7,36 e^{-4,6 \cdot 10^{-3} P_{O_2}}, \quad (2)$$

где τ — часы.

На период индукции поглощения кислорода также сильно влияет температура.

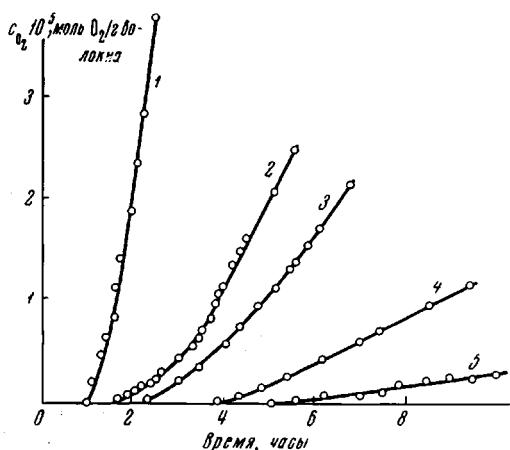


Рис. 2

Рис. 2. Количество поглощенного кислорода поли- ϵ -капроамидным волокном при 150° и давлении кислорода (мм рт. ст.):
1 — 700; 2 — 600; 3 — 500, 4 — 400, 5 — 365

Рис. 3. Зависимость периода индукции (τ) от давления кислорода при термоокислительной деструкции поли- ϵ -капроамидного волокна при 150°.

На рис. 4 приведены кинетические кривые поглощения кислорода при различных температурах и первоначальном давлении 700 мм рт. ст. Из рисунка видно, что для более высоких температур характерны более высокие скорости поглощения кислорода и небольшие индукционные периоды.

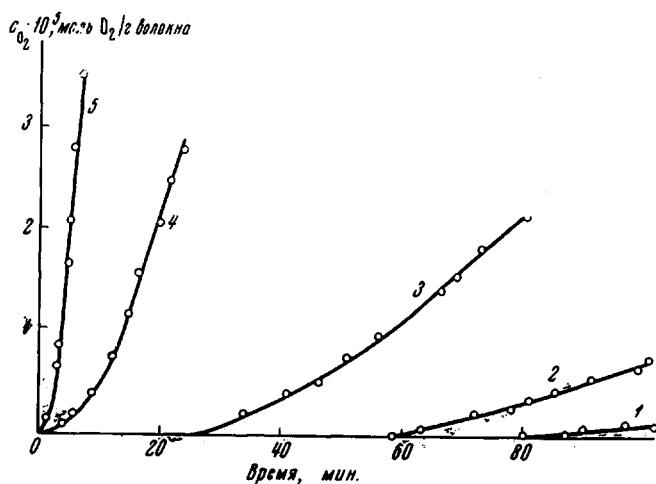


Рис. 4. Зависимость количества поглощенного кислорода от продолжительности термоокислительной деструкции поли- ϵ -капроамидного волокна при различных температурах и первоначальном давлении кислорода 700 мм рт. ст.

1 — 140, 2 — 150, 3 — 160, 4 — 170, 5 — 180°

При исследовании зависимости периода индукции от температуры нами установлено, что период индукции резко уменьшается с повышением температуры. Так, период индукции при 140, 150, 160 и 170° равен

соответственно 100, 55, 25 и 2 мин. При температурах выше 175—180° процесс окисления практически протекает без периода индукции, что согласуется с литературными данными [2].

Отсутствие периода индукции при температурах выше 175—180°, по-видимому, обусловлено переходом полимера в область вязкоэластического состояния. Увеличение подвижности полимерных цепей приводит в процессе цепного окисления полимера к резкому возрастанию скорости образования промежуточного продукта, ответственного за разветвление и тем самым уменьшает период индукции поглощения кислорода практически до нуля.

Таким образом, можно полагать, что структура полимера оказывает существенное влияние на скорость окисления поли- ϵ -капронамида.

Выводы

1. Предложена высокочувствительная установка для изучения процессов окисления полимеров.
2. Изучено влияние температуры и давления кислорода на период индукции окисления поли- ϵ -капронамидных волокон.
3. Показано, что зависимость периода индукции от давления кислорода может быть выражена формулой: $\tau = Be^{-aP_{O_2}}$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
28 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
2. И. И. Левантовская, М. Я. Язвикова, М. К. Доброхотова, Б. М. Kovarская, К. Н. Власова, Пласт. массы, 1963, № 3, 19.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
4. М. Б. Нейман, Е. М. Kovarская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРГИДРАТА 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

P. K. Гавурина, B. G. Каркозов, O. Ю. Выборнов

В настоящее время внимание многих исследователей привлекают процессы сополимеризации с участием мономеров, содержащих ионогенные группы. Как показано в ряде работ [1—4], поведение таких мономеров существенно зависит от степени их диссоциации, тесно связанной со свойствами растворителя, в котором проводится сополимеризация.

Данная работа посвящена изучению сополимеризации хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридина (ХГ-МВП) со стиролом и метилметакрилатом в растворителях с различной ионизирующей способностью.

Экспериментальная часть

Материалы. ХГ-МВП получали и очищали по методике [5]. Стирол, метилметакрилат (ММА) и растворители очищали обычными методами; их константы совпадали с литературными.