

3. Kamachi M., Liaw J., Nozakura S. Solvent Effects on Radical polymerisation of Vinyl Acetate.— Polymer J., 1979, v. 11, № 12, p. 921.
4. Senogles E., Thomas R. Polymerization Kinetics of N-vinylpyrrolidone.— J. Polymer Sci.: Polymer Symp. Ed., 1975, № 49, p. 203.
5. Карапутадзе Т. М., Шумской В. И., Кирш Ю. Э. Влияние природы растворителей на радикальную полимеризацию N-винилпирролидона.— Высокомолек. соед. А, т. 20, № 8, с. 1854.
6. Гордон А., Форд А. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 541.
7. Rothschild W. S. Binding of Hydrogen Donors by Peptide Groups of Lactams.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8676.
8. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 279.
9. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975, с. 295.
10. Агасандян В. А., Тросман Э. А., Багдасарьян Х. С., Литманович А. Д. Определение абсолютных констант скоростей роста и обрыва цепей при полимеризации N-винилпирролидона.— Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 9, с. 1580.
11. Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Карапутадзе Т. М., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. П. Определение абсолютных значений констант скорости роста и обрыва цепи при полимеризации винилпирролидона в водном растворе методом врачающегося сектора.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 420.
12. Теддер Дж. Реакционная способность свободных радикалов.— В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 645.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологий кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
23.V.1980

УДК 541.64:539.199

ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ПОЛИАМИДЕ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ГИБКОСТЬЮ ЦЕПИ

Шаблыгин М. В., Пахомов П. М.

Развитие технологии получения полимерных волокон с повышенными физико-механическими характеристиками, в частности полиамидных волокон, заставило глубже изучить закономерности кристаллизационно-ориентационных явлений, сопровождающих процесс переработки полимера в волокно. Известно большое число работ [1], посвященных процессам ориентационной вытяжки алифатических полiamидов и в большинстве случаев поликаапропамида (ПКА). В настоящее время предложено несколько механизмов деформации гибкоцепных полимеров при их вытягивании [2, 3], однако требуется дополнительная работа по расширению круга полимерных систем для доказательства того или иного механизма ориентационного упрочнения в применении к данному классу полимера. Данная работа посвящена изучению процесса ориентации ПКА, а также сополимера на его основе, содержащего в цепи жесткие 1,4-циклогексановые звенья [4] ¹.

Гомополимер ПКА с $M_w=20\,000$ перерабатывали в волокно из расплава. Ориентационное вытягивание волокон осуществляли на промышленном стенде. Сополимеры формировали из сернокислотных растворов в водно-глицериновую ванну [4]. Исследования проводили методом поляризационной ИК-спектроскопии (на приборе UR-20), который с успехом применяется для характеристики структурно-химических изме-

¹ Авторы благодарят А. В. Волохину за предоставленные образцы сополиамидных волокон и интерес к выполняемой работе.

нений в ПКА-волокнах [5, 6].

Значения экстинкции определяли как

$$K \cdot N = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3d} = \frac{D}{d},$$

где D_{\parallel} , D_{\perp} — оптические плотности исследуемой полосы поглощения для двух поляризаций ИК-света, d — диаметр волокна, N — доля данного гомополимера в составе сополимера. ИК-спектры волокон получены иммерсионным методом [5].

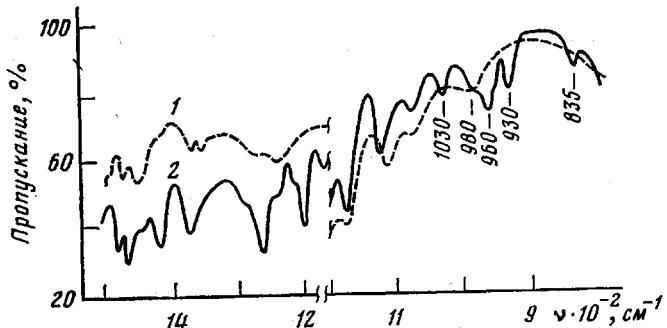


Рис. 1. ИК-спектр расплава (1) и пленки ПКА, закристаллизованной в уксусной кислоте (2). Толщина пленки $d=6 \text{ мкм}$ (левые части спектра) и $d=20 \text{ мкм}$ (правые части спектра)

В таблице приведены данные об отнесении ряда структурно-чувствительных полос поглощения ПКА и поли-1,4-циклогексанамида (ПЦГА), используемых в настоящей работе, которые получены для линейных олигоамидов $[-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n-]_n$, где $n=1, 2, 3, 4$ [4].

На рис. 1 приведены ИК-спектры пленок ПКА со значительно отличающейся упорядоченностью в виде его расплава и закристаллизованного образца, полученного из раствора ПКА в муравьиной кислоте. Большая разница в спектрах определяется различным содержанием поворотных

Отнесение конформационно-чувствительных полос в ПКА и ПЦГА

$\sigma, \text{ см}^{-1}$	Тип колебания	Фаза	Конформация	Поляризация
ПКА				
445	σ_{CCC}	Кристаллическая α - и γ -модификации	Транс-зигзаг $(\text{CH}_2)_5$ сегмента	π
580	Амид VI	Кристаллическая α -модификация	Транс-зигзаг $[(\text{CH}_2)_5\text{CONH}]_n$ ($n \geq 1$)	σ
625	Амид VI	Кристаллическая γ -модификация	Плоскость CONH-группы повернута на 30° относительно плоскости вытянутого $(\text{CH}_2)_5$ -сегмента	σ
835	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Кристаллическая α -модификация	Транс-зигзаг ($n \geq 2$)	σ
930	Амид IV	То же	Транс-зигзаг ($n > 3$)	π
960	Амид IV	»	Транс-зигзаг ($n \geq 3$)	σ
980	Амид IV	Аморфная	Свернутый конформер/наличие G -изомеров в $[(\text{CH}_2)_5\text{CONH}]$ сегменте за счет поворота относительно связей CH_2-CH_2 ; $\text{CO}-\text{CH}_2$; $\text{NH}-\text{CH}_2$	σ
1030	Амид IV	Кристаллическая α -модификация	Транс-зигзаг сегмента ($n > 3$)	σ
ПЦГА				
908	—	Структурно-нечувствительная	Форма «кресло-ванна» циклогексанового кольца	σ
948	Амид IV	Кристаллическая форма	Форма «кресла» циклогексанового кольца	π

изомеров свернутых (*гош*-форма) и вытянутых (*транс*-форма) сегментах метиленовых и амид-метиленовых группировок. Наличие таких конформеров обусловлено аморфизацией полимера или кристаллизацией его цепей в определенную форму кристаллической решетки (α - или γ -модификация).

На рис. 2 приведены участки ИК-поляризационных спектров полiamидных волокон. Обращает на себя внимание факт аморфизации невытянутого ПКА волокна (интенсивность полосы 980 см^{-1} даже выше, чем для закаленной в жидким азоте пленки полiamида). Воздействие механи-

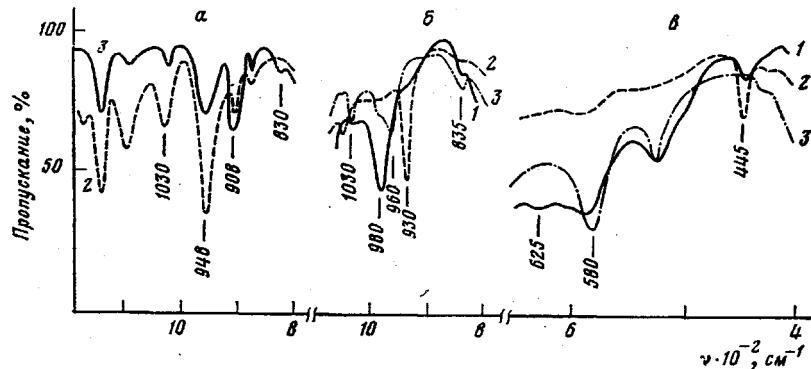


Рис. 2. ИК-спектр ПЦГА невытянутых волокон (1) (α), ПКА (β, γ) и поляризационные спектры вытянутых в 4 раза волокон при 180° (2, 3):
2 – параллельная, 3 – перпендикулярная поляризация света

ческих усилий при вытяжках приводит к значительным структурным перестройкам (рис. 3). Процесс вытяжки сопровождается уменьшением концентрации свернутых изомеров и увеличением содержания вытянутых форм, обеспечивающих формирование α - и γ -модификацию упорядоченного расположения цепей ПКА. Подобные зависимости имеют место для ПЭ и ПЭТФ [3], для которых с увеличением деформации линейно уменьшается содержание свернутых *гош*-изомеров и увеличивается число изомеров в *транс*-форме для метиленового участка цепи. Увеличение температуры, при которой осуществляется ориентационное вытягивание ПКА, ведет к обогащению конформационного набора полимера выпрямленными *транс*-сегментами цепей. Кроме того, при этом создаются благоприятные условия для увеличения кратности вытяжки с $\lambda=3,5$ ($t=20^\circ$) до $\lambda=5$ ($t=180^\circ$). Последнее может быть связано с достижением предельной концентрации молекулярных разрывов, которая для более низких температур наблюдается при меньших кратностях вытяжек [6].

Известный факт существования неустойчивой промежуточной γ -формы в ПКА [7] находит свое подтверждение и при спектральных измерениях. С увеличением кратности вытяжки при низких температурах происходит монотонное уменьшение конформации цепей, обеспечивающих кристаллизацию в γ -форме. Повышение температуры до 180° приводит к некоторому росту содержания этой конформации (до $\lambda=2$), затем к уменьшению ее количества практически до нуля при $\lambda=4$.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при деформации алифатических полiamидов, так же как для ПЭ и ПЭТФ, в макромолекулах полимера происходят поворотно-изомерные перестройки (*гош*-*транс*-переходы). При этом концентрация *транс*-сегментов в α -форме ПКА при его вытягивании растет как за счет «развала» γ -модификации, так и вследствие *гош*-*транс*-переходов в аморфных областях поли-

амида. Таким образом, опыты с ПКА являются еще одним доказательством общности поворотно-изомерного механизма деформирования гибкоцепных полимеров. Отличительной особенностью деформационного поведения ПКА и ПЭТФ, по сравнению с ПЭ, является более интенсивное протекание конформационных переходов [3]. Действительно, при одной и той же кратности вытяжки число гош-транс-переходов в ПКА и ПЭТФ в ~2 раза больше, чем в ПЭ.

Наличие в основной цепи ПЭТФ жесткого терефталатного фрагмента, а также водородных связей между амидными группировками соседних цепей в ПКА, приводит к изменению термодинамической (равновесной)

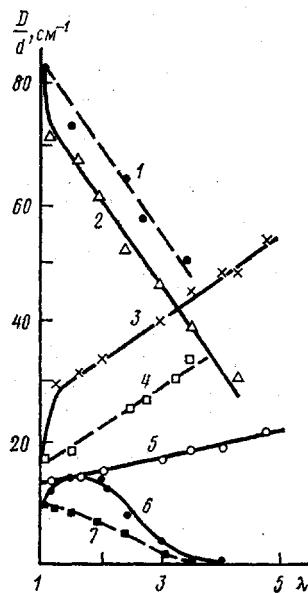


Рис. 3

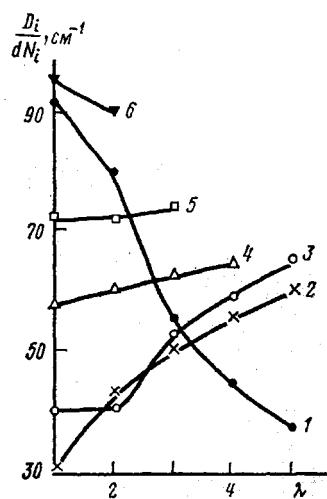


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания конформеров в ПКА в зависимости от кратности вытяжки при температуре 20° (1, 4, 7) и 180° (2, 3, 5, 6): 1, 2 – 980; 3, 4 – 930; 5 – 445 и 6, 7 – 625 см⁻¹.

Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности ряда структурочувствительных полос поглощения сополиамидов от кратности вытяжки при температуре 220°: 1 – 980; 2 – 930, 3–6 – 948 см⁻¹; 1–3 – ПКА 50%, 4 – ПКА 20%, 5 – ПКА 10%, 6 – ПЦГА (d – диаметр волокна, N – доля данного компонента в сополимере)

и кинетической гибкости макромолекул [8]. Это, в свою очередь, вызывает заторможенность движения гибких метиленовых звеньев; данное число конформационных перестроек и степень ориентационного порядка могут быть достигнуты при меньших кратностях вытяжки (сравнивая с ПЭ). В этом смысле представляет интерес установить взаимосвязь между жесткостью цепей макромолекул и характером проведения ориентационного процесса.

Для алифатических полiamидов степень жесткости можно менять исходным (до вытяжки) содержанием участков макромолекул с выпрямленными фрагментами транс-метиленовой цепочки, а также введением более жестких фрагментов в основную цепь, например циклогексанамидных колец. Значение сегмента Куна для полициклогексанамида (ПЦГА), по данным Цветкова [9], составляет величину выше 200 Å, что на порядок превышает соответствующее значение для ПКА. Постепенно заменяя

гибкоцепные метиленовые звенья более жесткими циклогексановыми кольцами, можно проследить за изменением характера поворотно-изомерных переходов в процессе ориентационной вытяжки (рис. 4). При эквимольном содержании в сополимере с увеличением кратности вытяжки в его гибкоцепных участках, как и для случая гомополимера ПКА, резко уменьшается доля свернутых изомеров (полоса 980 см^{-1}), возрастает содержание транс-фрагментов (полоса 930 см^{-1}), а также возрастает содержание упорядоченных участков циклогексанамидных звеньев (полоса 948 см^{-1}). Увеличение жесткости цепей сополимера приводит к затруднению изомерных переходов, а для соотношения звеньев 1:9 процесс ориентации становится неэффективным, поскольку содержание вытянутых изомеров не меняется или даже уменьшается с вытяжкой.

Поляризационные измерения анизотропии ИК-поглощения выявили зависимость эффективности ориентационных явлений от первоначальной

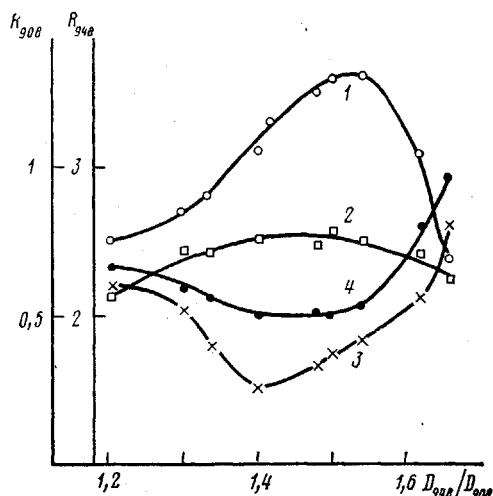


Рис. 5. Связь между ориентацией волокон на основе ПКА : ЦПГА (2 : 8) данной кратности вытяжки и степенью предварительной упорядоченности: 1, 2 — дихроизм (криSTALLической полосы 948 см^{-1} , 3, 4 — дихроизм полосы, отвечающей ориентации всех цепей полимера (908 см^{-1}); 1, 3 — кратность вытяжки 500%; 2, 4 — кратность 300%

упорядоченности в полиамиде. На рис. 5 приведена зависимость величины дихроизма R_{\parallel} и относительной интенсивности полосы 948 см^{-1} , отвечающей содержанию упорядоченных участков ПЦГА [4]. Степень предварительной упорядоченности изменялась в широких пределах условиями осаждения волокон из сополимера с соотношением компонентов ПКА: ПЦГА как 2:8. Ориентацию оценивали при определенной кратности вытяжки раздельно для упорядоченных участков и для всех цепей полимера (948 и 908 см^{-1}). Можно видеть, что существует некоторое оптимальное значение предварительной упорядоченности, при которой ориентация максимальна. Для неупорядоченных участков оптимальная ориентация достигалась при меньшем предварительном порядке, чем для упорядоченных участков, где для достижения максимальной ориентации требуется более улучшенный предварительный порядок в полиамидных цепях. Наблюдаемые явления могут быть объяснены тем, что с увеличением степени кристалличности (т. е. и жесткости) невытянутой системы эффективность ориентации возрастает до некоторого предела, затем при «перекристаллизации» повышенная жесткость системы не позволяет создать условия для проведения процесса эффективной ориентации.

Таким образом, для гибкоцепных алифатических полиамидов процесс ориентационной вытяжки характеризуется поворотно-изомерным механизмом перехода из свернутых форм в вытянутые конформации молекулярных цепей. Увеличение жесткости системы в начале повышает эффективность ориентации, затем с обеднением набора свернутых конформеров

в цепях возрастают значения потенциальных барьеров процессов перехода из свернутых в вытянутые формы макромолекул, и эффективность ориентации резко падает. Для проведения процессов ориентации полiamидных систем с жесткими цепями необходимы другие технологические приемы, в частности перевод полимера в жидкокристаллическое состояние в растворах или при температурных обработках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И., Носов М. П., Волохина А. В. Полiamидные волокна. М.: Химия, 1976.
2. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 295.
3. Новак И. И., Цобкало Е. С., Пахомов П. М., Корсуков В. Е., Изменение конформационного набора при удлинении гибкоцепных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 17.
4. Волохина А. В., Шаблыгин М. В., Баграмянц Б. А., Горбачева В. О., Кудрявцев Г. И., Михайлов Н. В. К вопросу о строении продуктов сополимеризации лактама гексагидро-*п*-аминонензойной кислоты и *ε*-капролактама.— Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, с. 331.
5. Хакимова А., Шаблыгин М. В., Михайлов Н. В. Спектроскопическое исследование полiamидных волокон, структурированных формальдегидом.— Химич. волокна, 1969, № 2, с. 25.
6. Пахомов П. М., Пантаев В. А., Шаблыгин М. В. Роль молекулярных разрывов в ориентационном вытягивании полимеров.— Химич. волокна, 1979, № 2, с. 32.
7. Parker J. P., Lindenmeier P. H. On the crystal structure of Nylon-6. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 3, p. 821. Dalo B., Coppola G., Pallesi B. Studies of Crystalline form of Nylon-6, by X-ray and IR-spectrophotometry.— Polymer, 1974, v. 15, № 3, p. 130.
8. Пахомов П. М., Новак И. И., Шаблыгин М. В., Алешина Н. А. Определение энергии активации конформационных переходов в полимерах, Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, вып. 2, с. 319.
9. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Калмыкова В. Д., Лукашева Н. В. Оптическая анизотропия и жесткость молекул полициклогексанамида.— Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 118.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
23.V.1980

УДК 541.64:547.538.141

СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, АДСОРБИРОВАННОГО НА КАОЛИНЕ

Динер В. А., Полушкин В. А., Власов А. В.,
Лапин В. В., Петлин Б. Л.

В литературе [1] описана спонтанная полимеризация бутадиена, 2-бутина, 4-винилпиридина и стирола, адсорбированных на бентоните, который широко известен как катализатор реакций полимеризации. В то же время данные о самопроизвольной полимеризации на каолине отсутствуют.

Нами было обнаружено, что при адсорбции на каолине из газовой фазы стирола уже при комнатной температуре происходит спонтанная полимеризация последнего с образованием полимера, равномерно обволакива-