

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-

ющего минеральные частицы¹. Адсорбция на каолине из газовой фазы ряда других мономерных соединений (акриловой и метакриловой кислот и их производных, а также 4-винилпиридина) носит обратимый характер и не приводит к полимеризации. С другой стороны, адсорбция стирола на других минеральных порошках (аэросиле, силикагеле, карбонате кальция, окислах алюминия и магния) даже при относительно высокой температуре ($60-80^\circ$) также имеет обратимый характер и не приводит к образованию полимеров.

Ранее явление спонтанной полимеризации стирола, адсорбированного на каолине из газовой фазы, было нами использовано для гидрофобизации бумаги, наполненной каолином [2]. В настоящей работе приведены результаты исследования основных закономерностей этого процесса.

В основном исследование проведено на каолине Просяновского место-

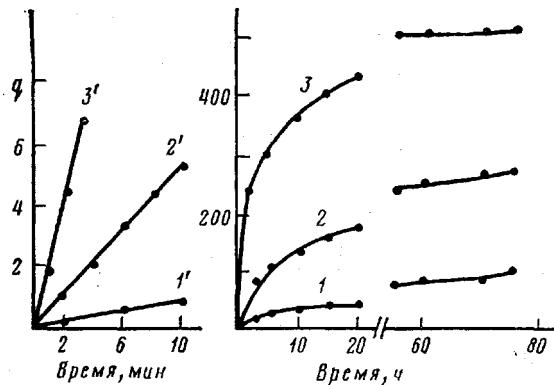


Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола на каолине при относительном давлении стирола 0,43 и температуре 40 (1), 60 (2) и 80° (3) (q – ПС к массе каолина, %); 1'-3' – начальные участки кривых в увеличенном масштабе

рождения, который был отмыт водой. Адсорбцию различных соединений и спонтанную полимеризацию стирола из газовой фазы исследовали с помощью прибора типа весов Мак-Бена.

Типичные кривые накопления ПС при различных условиях проведения процесса спонтанной полимеризации стирола на каолине приведены на рис. 1. Видно, что полимеризация протекает с заметной скоростью в течение длительного времени (более 70 ч) с образованием выше 500% ПС к массе каолина. Начальные участки кривых линейны, однако при накоплении определенного количества полимера скорость реакции замедляется. Такой характер кривых накопления может быть обусловлен двумя факторами: проявлением диффузионных затруднений при подходе мономерных молекул к активным растущим центрам на глубоких стадиях реакции и уменьшением концентрации центров, инициирующих полимеризацию, по мере протекания реакции. Однако поскольку величина «линейного» участка зависит от температуры (увеличивается с ее ростом), можно полагать, что замедление реакции полимеризации связано с диффузией молекул стирола к активным центрам, расположенным на твердой поверхности частиц каолина.

Поскольку полимеризация протекает в адсорбционных слоях, в качестве меры концентрации стирола, как и в других случаях полимеризации в адсорбционных слоях [3], нам казалось целесообразным использовать величины сорбции σ . Для оценки равновесной величины сорбции стирола

¹ Было также установлено, что каолин способен инициировать полимеризацию жидкого стирола.

(при данных условиях) были использованы изотермы адсорбции гидрированного аналога стирола — этилбензола.

На рис. 2 показана зависимость начальной скорости полимеризации стирола w от давления пара p и исходной концентрации мономера в адсорбционном слое σ . Как следует из приведенных данных, имеют место соотношения $w \sim \sigma^2$ и $w \sim p^2$.

Температурные зависимости скорости полимеризации стирола на каолине (рис. 3) были исследованы при постоянной упругости пара стирола и в условиях равенства величин начальной адсорбции стирола, оцененной, как и выше, по изотермам адсорбции этилбензола.

Температурный коэффициент реакции имеет положительное значение. Поскольку с ростом температуры концентрация мономера в адсорбцион-

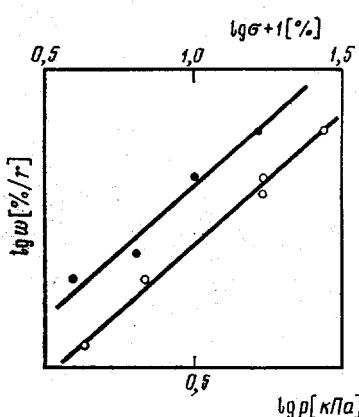


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола на каолине от величины начальной сорбции σ (1) и давления пара стирола (2) при 80°

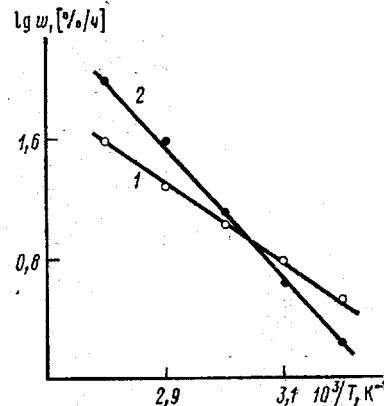


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола на каолине от температуры при постоянном давлении пара (2,13 кПа) (1) и при постоянной величине сорбции стирола ($\sigma=0,3\%$) (2)

ном слое падает, можно полагать, что доминирующее влияние на рассматриваемую реакцию оказывает температура. Действительно, эффективная энергия активации, оцененная в условиях равенства σ , составила довольно высокое значение 80 кДж/моль. Очевидно, существенный вклад в эффективную энергию активации вносит энергия активации реакции инициирования полимеризации. Это позволяет считать, что акту полимеризации предшествует взаимодействие молекул стирола с поверхностными группами каолина.

Молекулярная масса ПС, отмытого с каолина, составляет ~ 1000 .

Приведенные выше кинетические закономерности спонтанной полимеризации стирола на каолине позволяют высказать некоторые соображения о механизме этого явления.

При исследовании спонтанной полимеризации стирола на бентоните авторы работы [4] указали на катионный механизм реакции. В работе [1] не исключается возможность радикального инициирования спонтанной полимеризации свободными радикалами, находящимися в большом количестве (10^{16} г^{-1}) в природном бентоните.

В случае спонтанной полимеризации стирола на каолине инициирование спонтанной полимеризации свободными радикалами, также присутствующими в каолине, нам представляется маловероятным по следующим причинам: во-первых, трудно представить, что эти радикалы могут избирательно инициировать полимеризацию только стирола; во-вторых, ини-

цирование полимеризации радикальными центрами, находящимися непосредственно в подложке, очевидно, должно приводить хотя бы к частичному образованию привитых полимерных цепей, что не имеет место в принятых условиях опытов.

Нам кажется, что спонтанная полимеризация стирола на каолине, как и в случае полимеризации на бентоните [4], вероятно, протекает по катионному механизму. Действительно, на поверхности каолина находится значительное число как протонных, так и апротонных кислотных центров. Так же как и катионная [5], спонтанная полимеризация стирола приводит к образованию низкомолекулярного ПС. Кроме того, было установлено, что вода ингибитирует реакцию спонтанной полимеризации стирола на каолине. Вместе с тем найденное значение энергии активации полимеризации стирола на каолине существенно выше обычно наблюдаемых величин при катионной полимеризации.

Обнаруженное в настоящей работе явление может представить, на наш взгляд, интерес для модификации каолина, наиболее широко распространенного минерального наполнителя, путем формирования на его частицах полимерофильного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedlander H. Z. Organized polymerization. 1. Olefins on clay surface. — J. Polymer Sci. C, 1963, v. 4, № 4, p. 1291.
2. А. с. 624981 (СССР). Способ гидрофобизации бумаги / Данилова Д. А., Динер В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Полушкин В. А., Цетлин Б. Л. — Опубл. в Б. И., 1978, № 35, с. 85.
3. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. Радиационная прививочная полимеризация. — В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
4. Савкин А. Г., Овчаренко Ф. Д., Брык М. Т., Васильев Н. Г. Исследование взаимодействия стирола из паровой фазы с поверхностью Al-монтмориллонита. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 4, с. 884.
5. Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 201.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
2.VI.1980

УДК 541.64:539.3

ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ СУПЕРПОЗИЦИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ИЗ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОЕ

Бухина М. Ф., Паризенберг М. Д.

Для характеристики поведения эластомеров в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние кроме температуры стеклования T_c используют обычно низкотемпературный участок термомеханической кривой, т. е. измерение деформации под заданной нагрузкой (деформируемость) и температурную зависимость восстановляемости [1].

Влияние деформации сжатия и растяжения на эти параметры некристаллизующихся резин из каучуков с различной жесткостью цепи НК, СКН-40, СКФ-260 и СКТФТ-50 было показано в работе [2]. При увеличении деформации как сжатия, так и растяжения морозостойкость исследо-