

Из соотношений (7) и (8) максимально допустимая скорость полимеризации определится в виде

$$\left(\frac{dq}{dt} \right)_{\max} \leq (x \cdot 10^{-2}) \frac{6\lambda}{r^2} \frac{RT^2}{E} \quad (9)$$

Принимая, что

$$w_{\text{ст}} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dq}{dt}$$

для выражений (5) и (9) окончательно получим

$$w \leq \frac{\alpha n^2}{r^2} [M]_0 \quad (5')$$

$$w \leq (x \cdot 10^{-2}) \frac{6\lambda}{r^2} \frac{RT^2}{EQ} \quad (9')$$

Анализ выражений (5'), (9') свидетельствует о том, что при реальных значениях коэффициента теплопроводности в зависимости от величины радиуса частичек необходимо воспользоваться обеими оценками.

При значениях [5] $E=50$ кДж/моль, $\lambda=4,18 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К, $Q=104,5$ кДж/моль, $T_0=310^\circ$ и при разных α графическое изображение выражений (5') и (9') приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что кривые 2 и 3 зависимости скорости реакции от радиуса частичек, полученные по выражениям (5') и (9'), могут пересекаться, при этом координаты точки пересечения зависят от значения коэффициента теплоотдачи. Поэтому скорость реакции, обеспечивающую однородное температурно-конверсионное поле в порах наполнителя для конкретного значения α , выбирали в соответствии с нижней ветвью кривых (например, для $\alpha=0,418$ Вт/м²·К сплошная часть кривых 2 и 3), полученных по выражениям (5') и (9').

ЛИТЕРАТУРА

1. Маричевский И. И., Спектор Б. В. В сб.: Тепло- и массоперенос/Под ред. Лыкова А. В. и Смольского Б. М. М.-Л.: Энергия, 1966, т. 7, с. 82.
2. Крупа А. А. Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол. Киев: Вища школа, 1978.
3. Юшков П. П. Функции Бесселя и их применение к задачам об охлаждении цилиндра. Минск: Изд-во АН БССР, 1962.
4. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
5. Agasaryan A. A., Belov G. P., Davtyan S. P., Eritsyan M. L. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 8, p. 549.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.XII.1980

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ «САНДВИЧ»-ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

Шалаби С.Э.¹, Габриелян Г. А., Роговин З. А.

Синтез привитых сополимеров поликапроамида (ПКА) является одним из наиболее перспективных методов химической модификации ПКА, позволяющего получить на основе этого доступного полимера волокна,

¹ Национальный научный центр АРЕ (Каир, Докки, Текстильный отдел).

пленки и т. д. и другие изделия, обладающие новыми цennыми свойствами.

Возможности привитой сополимеризации как метода модификации ПКА могут быть существенно расширены при осуществлении последовательной прививки двух различных типов виниловых мономеров, т. е. при синтезе «сандвич»-полимеров на основе ПКА. В этом случае можно получить материалы, обладающие комплексом ценных свойств.

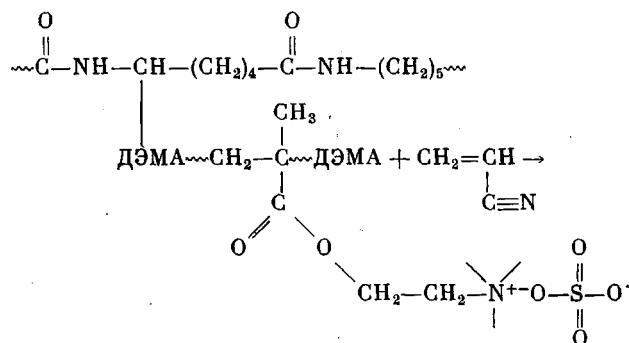
В литературе описаны многочисленные методы получения привитых сополимеров на основе ПКА [1]. Для синтеза привитых «сандвич»-полимеров ПКА наибольший интерес могут представлять привитые сополимеры ПКА с карбоцепными полимерами, содержащими функциональные группы, позволяющие инициировать реакцию привитой полимеризации второго мономера. В этом отношении существенный интерес представляет привитое ПКА-волокно с полидиметиламиноэтилметакрилатом (ПДЭМА), содержащее четвертичные аммониевые группы и обладающее повышенной гидрофильностью [2]. Использование в качестве второго мономера акрилонитрила (АН) для прививки позволит значительно повысить светостойкость этого волокна.

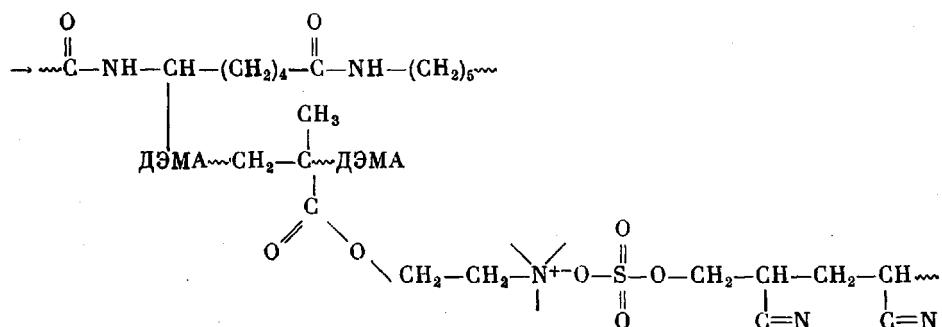
Цель настоящей работы — исследование возможности прививки поликарилонитрила на привитых сополимерах поликарбамида с ПДЭМА, содержащих четвертичные аммониевые группы, и получения привитых «сандвич»-сополимеров полiamида.

В качестве исходного материала использовали модифицированный ПКА, содержащий 1-2% четвертичных аммониевых групп. Количество привитого ПАН выражали в процентах от массы исходного полимера.

Прививку проводили по следующей схеме: навеску волокна обрабатывали 1%-ным водным раствором $K_2S_2O_8$ при 20–25° в течение 10–15 мин. Обработанное волокно промывали водой и затем обрабатывали 7%-ным водным раствором АН. По окончании реакции волокно промывали водой и высушивали до постоянного веса при 80–90°.

Ранее было показано [3], что при осуществлении реакции привитой сополимеризации некоторых виниловых мономеров с привитыми сополимерами ПКА и полиметилвинилпиридина (ПМВП), содержащими небольшое количество четвертичных аммониевых групп, путем обработки раствором $K_2S_2O_8$, процесс прививки протекает без образования гомополимера. Можно предположить, что образование макрорадикала, инициирующего реакцию привитой полимеризации, протекает путем передачи цепи на полимер от ион-радикала $SO_4^{.-}$ или в результате инициирования ион-радикалом $SO_4^{.-}$, связанным с аммониевыми группами модифицированного ПКА. В этом случае реакцию образования привитого «сандвич»-сополимера можно представить следующей схемой:





Было исследовано влияние различных факторов (концентрации акрилонитрила и персульфата калия, продолжительности и температуры реакции и pH среды) на выход привитого ПАН.

На рис. 1 приведены данные, характеризующие зависимость скорости реакции прививки от концентрации АН. Как и следовало ожидать, с увели-

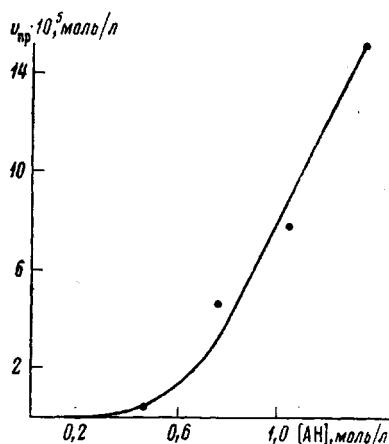


Рис. 1. Зависимость скорости прививки $v_{\text{пр}}$ от концентрации акрилонитрила. $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 96,22 \cdot 10^{-5}$ моль/л; продолжительность реакции 15 мин; 80° ; модуль 100

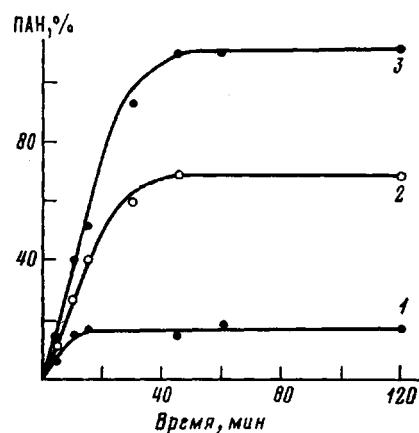
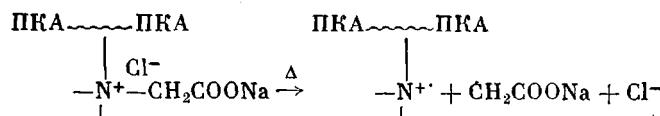


Рис. 2. Зависимость количества привитого ПАН от продолжительности реакции. $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] \cdot 10^{-5} = 5,18$ (1); $10,37$ (2); $20,00$ моль/л (3); $[\text{АН}] = 1,37$ моль/л; 80° ; модуль 100

чением концентрации мономера в реакционной смеси скорость реакции прививки повышается, особенно при повышении концентрации АН до 1,37 моль/л. Характер полученной зависимости свидетельствует о том, что скорость реакции привитой полимеризации АН в принятых нами условиях не подчиняется классическому уравнению кинетики полимеризации АН. Действительно, рассчитанный нами порядок скорости реакции в зависимости от концентрации АН оказался равным 2,2.

Отклонение от линейной зависимости и повышенное значение порядка скорости реакции прививки по мономеру можно объяснить протеканием обрыва цепи с участием первичных радикалов. Это предположение подтверждается тем, что обрыв цепи по бимолекулярному механизму затруднен вследствие протекания реакции в гетерогенных условиях [4]. Возможно также, что в реакции обрыва цепи участвуют радикалы, образующиеся в результате частичного разложения четвертичных аммониевых групп по схеме



Возможность разложения четвертичных аммониевых групп с образованием радикалов, инициирующих реакцию полимеризации виниловых мономеров, была показана в работе [5]. Поэтому можно было ожидать, что при прививке АН к ПКА, содержащему четвертичные аммониевые группы, в присутствии $K_2S_2O_8$ порядок скорости реакции привитой полимеризации по инициатору должен иметь завышенное значение. Оказалось, что порядок скорости реакции по инициатору, рассчитанный на основании зависимости выхода привитого ПАН от продолжительности реакции прививки

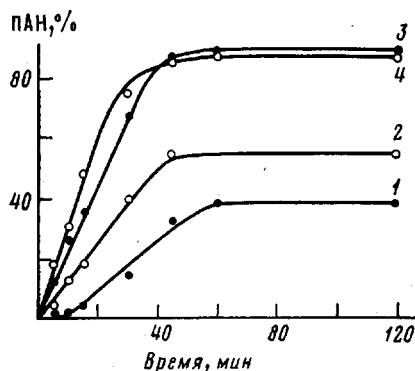


Рис. 3. Зависимость количества привитого ПАН от продолжительности реакции при 65 (1), 70 (2), 80 (3) и 90° (4); $[AH]=1,06$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=96,22 \cdot 10^{-5}$ моль/л; модуль 100

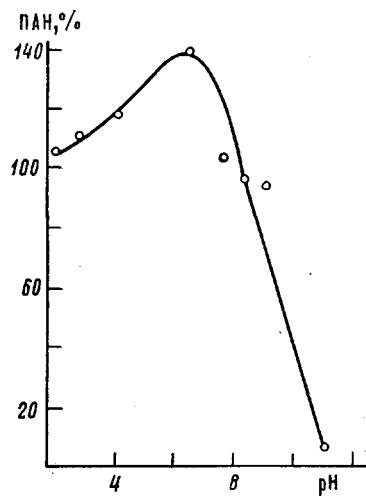
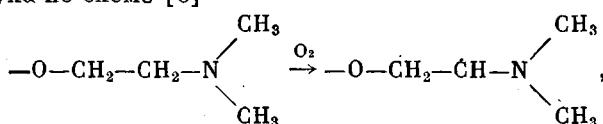


Рис. 4. Зависимость количества привитого ПАН от pH. $[AH]=1,37$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=96,22 \cdot 10^{-5}$ моль/л; продолжительность реакции 60 мин; 80°; модуль 100

при различной концентрации $K_2S_2O_8$ (рис. 2), равен 0,8. Это отклонение от значения порядка скорости реакции по инициатору, характерному для большинства виниловых мономеров (0,5), дополнительно подтверждает тот факт, что обрыв цепи происходит не только путем рекомбинации двух макрорадикалов, но и, по-видимому, в результате взаимодействия полимерного радикала с фрагментами инициатора (SO_4^{2-}), не связанными с макромолекулой ПКА, и (или) с радикалами, образовавшимися при частичном разложении четвертичных аммониевых групп. Кроме того, поскольку на поверхности исходного привитого ПКА с ПДЭМА содержатся свободные диметиламиноэтильные группы, способные легко окисляться кислородом воздуха по схеме [6]



можно предположить, что обрыв цепи также частично происходит в результате передачи цепи на полимер.

Характерной особенностью реакции привитой полимеризации АН к ПКА, содержащему четвертичные аммониевые группы, в присутствии $K_2S_2O_8$ является то, что процесс полимеризации АН при температуре ниже 65° не происходит. При 65° реакция прививки протекает с индукционным периодом ~15 мин и отсутствует в случае проведения реакции при более высоких температурах.

На основании кинетических кривых, полученных при 70, 80 и 90° (рис. 3), была определена энергия активации реакции прививки АН и ПКА; она оказалась равной 41,9 кДж/моль.

Исследование влияния pH реакционной среды на количество привитого ПАН (рис. 4) показало, что максимальный выход привитого полимера достигается при значении pH 6,5 (pH среды, создаваемое раствором АН). При изменении pH реакционной среды как в сторону уменьшения (до pH 2), так и увеличения (до pH 11) количество привитого полимера снижается. Уменьшение выхода привитого ПАН при увеличении значения pH до 11 обусловлено резким понижением скорости полимеризации и активности АН в щелочной среде [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muchin B. A., Andričenko Ju. D., Družinina T. V., Gabrieljan G. A., Rogovin Z. A.* Faserforsch. und Textiltechn., 1976, B, 27, № 6, S. 277.
2. *Желтобрюхов В. Ф., Эфрос А. В., Андриченко Ю. Д., Коршунов М. А., Дружинина Т. В., Роговин З. А.* Химич. волокна, 1978, № 6, с. 47.
3. Габриелян Г. А., Чернухина А. И., Роговин З. А. А. с. 840051 (СССР) – Опубл. в Б. И., 1981, № 23.
4. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 370.
5. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Джалилов А. Т. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2643.
6. Плисс Е. М., Александров А. А., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 6, с. 1441.
7. Заботин К. П., Троицкий Б. Б. Тр. по химии и химич. технология, 1967, вып. 1, с. 82.

Московский текстильный институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
19.XII.1980

УДК 541.64:539.124

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИУРЕТАНАХ

*Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.,
Ольховиков О. А.*

Электронные процессы в низкомолекулярных соединениях, в частности в некристаллических, сравнительно подробно изучены [1, 2]. Проводилось рассмотрение подобных процессов и в некоторых высокомолекулярных соединениях [3, 4], в результате которого выяснилась справедливость основных представлений зонной теории применительно к ним [3, 5].

Оценка ширины запрещенной зоны с использованием различных приближений возможна в рамках теоретического рассмотрения [6]. Но современное состояние теории таково, что методы расчета энергетического спектра системы взаимодействующих молекул далеки от завершения [7]. Поэтому наряду с теоретическими оценками оказываются полезными результаты экспериментальных исследований.

Особенности энергетического спектра электронов в пленках и блочных образцах полиуретана (ПУ) на различных стадиях уретанообразования, возможность вклада электронных процессов в механизм электропроводности, термоэлектрические и другие явления с участием электронов для ПУ мало изучены. Поэтому задача настоящей работы сводилась к экспериментальному исследованию некоторых электронных процессов в ПУ на основе электрофизических и оптических измерений.

Выбор методов исследования был сделан в соответствии с известными работами по изучению электронных процессов в некристаллических твердых телах [1]. Однако оказалось, что применение электронного парамагнитного резонанса и измерений ЭДС Холла к ПУ затруднительно, посколь-