

А. В. ВЛАСОВ, Л. И. МАЛАХОВА, Н. В. МИХАЙЛОВ, Б. Л. ЦЕТЛИН

**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НА ВЕЛИЧИНУ СУММАРНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА
РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 VI 1971)

Как было показано ранее, рост новых полимерных цепей в условиях радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы происходит на поверхности подложки в слое адсорбированных на ней молекул мономера (¹⁻³). Суммарная энергия активации процесса при полимеризации на минеральных поверхностях, а также в некоторых случаях полимеризации на вытянутых синтетических волокнах (полимеризация стирола на полиэтиленовом волокне), составляет обычную для радиационной полимеризации величину 5—7 ккал/моль. В других же случаях полимеризации виниловых мономеров на вытянутых синтетических волокнах энергия активации имеет аномально большую величину порядка 10—12 ккал/моль (полимеризация акрилонитрила на полиамидном и полиэтиленовом волокнах, полимеризация акриловой кислоты на полипропиленовом волокне). Независимо показано, что полимеризация акрилонитрила и акриловой кислоты из газовой фазы на вытянутых волокнах имеет ориентированный характер, в то время как стирол при полимеризации в таких же условиях ориентированных структур не образует (⁴). Естественно было предположить, что различие в энергиях активации полимеризации в этих двух случаях связано с наличием или отсутствием эффекта ориентированной полимеризации.

С целью проверки этого предположения в настоящей работе определены значения суммарной энергии активации процесса радиационной полимеризации из газовой фазы акрилонитрила, акриловой кислоты и стирола на подложках разного типа: с одной стороны, на вытянутых полиэтиленовом и полипропиленовом волокнах и, с другой стороны, на дисперсных порошках из этих же полимеров (в последнем случае образование ориентированных структур исключено). Суммарную энергию активации, как и ранее, определяли при постоянной концентрации мономера в сорбционном слое, составляющей рабочую концентрацию мономера. Скорости прививочной полимеризации измеряли в температурном интервале 30—80°С по методике, описанной в (³).

Установлено, что зависимость скорости прививочной полимеризации от температуры во всех исследованных системах подчиняется уравнению Аррениуса. Значения суммарной энергии активации процесса, вычисленные по графикам $\lg v - 1/T$, сведены в табл. 1. Рассмотрение полученных экспериментальных результатов показывает, что при полимеризации акрилонитрила и акриловой кислоты на полимерных порошках энергия активации процесса существенно ниже, чем при их полимеризации на вытянутых волокнах, и отвечает обычным значениям энергии активации при радикальной полимеризации виниловых мономеров в гомогенных условиях в жидких средах. В то же время, в случае полимеризации стирола энергия активации процесса составляет почти одну и ту

же величину как при полимеризации на вытянутом волокне, так и при полимеризации на порошке. Таким образом, полученные данные подтверждают предположение о влиянии эффекта ориентированной полимеризации на величину суммарной энергии активации процесса радиационной полимеризации из газовой фазы на полимерных подложках.

Ранее были высказаны соображения о вероятной природе эффекта упорядоченной полимеризации (*). В соответствии с этими представлениями, адсорбция молекул мономера на вытянутых подложках

Таблица 1

Зависимость суммарной энергии активации (ккал/моль) радиационной полимеризации виниловых мономеров из газовой фазы от типа подложки

Подложка	Мономер	На волокне	На порошке
Полиэтилен	Акрилонитрил	11	7
Полипропилен	Акриловая кислота	11	6
Полиэтилен	Стирол	7	6

происходит преимущественно в межфибриллярных каналах, имеющих на поверхности таких подложек, и если образующаяся полимерная цепь может принять конформацию линейного зигзага (это относится, в частности, к макромолекулам полиакрилонитрила и полиакриловой кислоты), она растет вдоль такого канала («бороздки»), что и приводит к ориентированному характеру полимеризации. В тех же случаях, когда полимерная цепь принимает более сложную конформацию закрученной спирали, она в процессе своего роста вынуждена выходить за пределы межфибриллярных каналов, теряя вследствие этого определенное направление роста. Теплота адсорбции молекул мономера в межфибриллярных каналах превышает, очевидно, теплоту их адсорбции на открытых участках волокна. Такая повышенная теплота адсорбции в межфибриллярных каналах и сказывается, по-видимому, на величине энергии активации элементарной реакции роста цепей, так как адсорбированные молекулы мономера перед встречей и взаимодействием с растущей полимерной цепью должны мигрировать вдоль канала.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1971

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., 10А, № 12, 2611 (1968). ² Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова и др., Высокомолек. соед., 9А, 1829 (1967). ³ А. В. Власов, Н. В. Михайлов и др., Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 139. ⁴ А. В. Власов, Л. И. Малахова и др., ДАН, 184, № 4, 843 (1969).