

итоге, приведет к образованию π-комплекса. Появление подобного рода комплексов более вероятно в адсорбированном состоянии вследствие поляризации π-связи акриламида в силовом электрическом поле. Существование π-комплексов делает возможным инициирование полимеризации по радикальному механизму.

### Выводы

1. Исследована полимеризация акриламида в водно-гликолевых растворах, инициированная электролизом солей различных металлов. При этом показана принципиальная возможность возбуждения реакции полимеризации акриламида продуктами окисления ионов двухвалентного марганца и никеля на аноде.

2. При электролизе ацетатов скорость полимеризации акриламида существенно зависит от природы катиона. Скорость конверсии мономера убывает в рядах  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

3. Скорость конверсии акриламида при электролизе сернокислого марганца определяется составом водно-этиленгликолевого растворителя.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступила в редакцию  
29 XII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Фиошин, Ю. Б. Васильев, Е. Г. Гагинкина, Докл. АН СССР, 135, 909, 1960.
2. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б9, 667, 1967.

УДК 541.60 + 541.51 + 621.983.3 + 677.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*B. A. Лишиневский*

Холодная вытяжка является важной технологической стадией в производстве волокон и пленок из высокомолекулярных веществ. После вытяжки полимерные материалы обладают более высокими модулем упругости и прочностью на разрыв. Улучшение физико-механических свойств полимеров в вытянутом состоянии обусловлено ориентацией молекулярных цепей и, как следствие, возникновением фибриллярной структуры.

В литературе по холодной вытяжке полимеров [1—3] рассматриваются только физические изменения структуры — развертывание и ориентация макромолекул, ориентация кристаллитов, плавление и рекристаллизация кристаллитов, возникновение микротрещин или пустот и т. д. Возможность химических реакций при вытягивании полимеров не принимается во внимание. Считается, что из-за сравнительно низких температур (обычно 0—100°), малых растягивающих нагрузок ( $< 5 \text{ кГ/мм}^2$ ) и кратковременности механических воздействий химические изменения макромолекул не имеют места.

Матис и др. [4] недавно наблюдали образование свободных радикалов ( $\sim 10^{16} \text{ г}^{-1}$ ) при вытягивании волокон из полиоксамидов. Эти полимеры необычны тем, что после вытяжки при комнатной температуре они приобретают интенсивную красную окраску. Окраска и сигнал ЭПР исчезают на воздухе через  $\sim 15$  час. Разрывы химических связей при вытяжке полиоксамидов авторы объясняют жесткостью молекулярных цепей этих полимеров и наличием объемных боковых групп.

Нами найдено, что разрывы химических связей в макромолекулах в процессе вытягивания наблюдаются для многих (различных по структуре и свойствам) полимеров, которые можно деформировать холодной вытяжкой. Во всех исследованных полимерах после холодной вытяжки методом ЭПР зарегистрировано появление свободных макрорадикалов, и их концентрация растет с увеличением степени вытяжки.

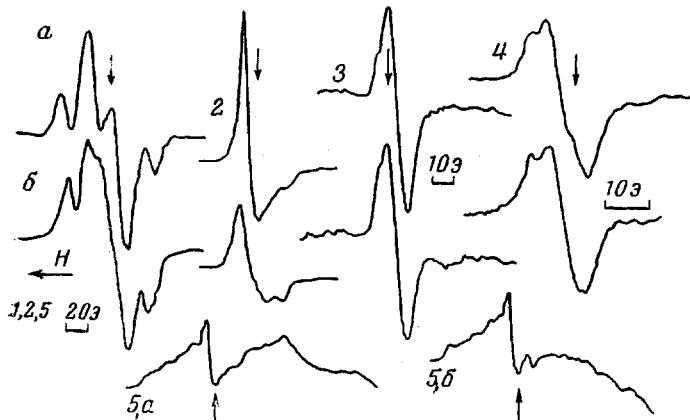


Рис. 1. Спектры ЭПР, зарегистрированные после холодной вытяжки волокон:

1 — капрон, 2 — ПВХ, 3 — ПП, 4 — фенилон, 5 — ПЭТФ; а — ось волокна (вытяжки)  $\parallel$  Н; б — ось волокна  $\perp$  Н. Стрелками отмечено положение линии ДФПГ

Были исследованы следующие полимеры: полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), поликапролактам (капрон), полизтилентерефталат (ПЭТФ), полиметафенилензофталамид (фенилон).

Для исследования использовали свежесформованные промышленные волокна с кратностью фильерной вытяжки 2—80, не подвергавшиеся ориентационной вытяжке. Пучок из 70—140 волоконец (диаметр волоконец 0,05—0,02 мм) вытягивали вручную при комнатной температуре в атмосферных условиях со скоростью 0,15—0,6 м/сек, наматывали на кварцевый капилляр или пластинку и помещали в резонатор. Спектры ЭПР записывали на стандартном радиоспектрометре РЭ1301. Первую запись спектра получали через 3—4 мин. после начала вытяжки. В качестве эталонного сигнала для определения концентрации неспаренных электронов в образцах использовали одну из линий спектра ЭПР кристалла рубина или же линию ДФПГ.

Результаты опытов сведены в таблицу. Спектры ЭПР макрорадикалов, возникающих в полимерах в процессе холодной вытяжки, приведены на рис. 1. Спектр вытянутого поликапролактама (рис. 1, кривая 1) аналогичен спектрам, наблюдаемым в  $\gamma$ -облученном полимере [5] и при сильной деформации высокоориентированных волокон капрона [6] и, согласно [5], принадлежит радикалу  $-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CH}_2 -$ . Форма линии ЭПР в вытянутом ПВХ указывает на образование перекисных макрорадикалов [8].

В капроне сигнал ЭПР исчезает через 10—15 мин. после вытяжки \*, в ПВХ — через 40—60 мин., в остальных полимерах получаются стабильные радикалы.

При вытяжке капроновых волокон, содержащих различные стабилизаторы, сразу регистрируются другие (по сравнению с образцами, не содержащими стабилизатора), устойчивые во времени спектры. Очевидно, эти

\* Нам не удалось зарегистрировать четкий спектр ЭПР при вытяжке капроновой нити диаметром 0,3 мм. Причина этого, возможно, заключается в медленном остывании такой жилки после вытяжки, вследствие чего макрорадикалы исчезают значительно быстрее, чем при вытяжке тонких волоконец.

спектры принадлежат радикалам ингибитора, образующимся при взаимодействии первичных или вторичных полимерных радикалов с молекулами стабилизатора. Метод добавки стабилизаторов, дающих неактивные радикалы, может быть использован для изучения процесса разрыва химических связей в полимерах, в которых полимерные радикалы по каким-нибудь причинам быстро погибают.

#### Результаты исследования процесса холодной вытяжки полимеров методом ЭПР

Полимер	Температура стеклования, °С [3]	Кратность вытяжки	Число неспаренных электронов/с²*		Время жизни макрорадикалов (узкий сигнал ЭПР) при комнатной температуре
			узкий сигнал ЭПР	широкий сигнал	
Полипропилен (моплен) **	—8—20	Исходный 3,2	$<10^{14}$ $3 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{19}$ $8 \cdot 10^{19}$	— Стабильны
Поликаапролактам **	45—50	Исходный 3,0	Не обнаружено $3 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{19}$ $7 \cdot 10^{19}$	10—15 мин. —
Полизтилентерефталат ***	60—70	Исходный 4,7	$<10^{14}$ $8 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{19}$ $1 \cdot 10^{20}$	Стабильны —
Поливинилхлорид	80—90	Исходный 1,6	Не обнаружен $10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{20}$ $1,7 \cdot 10^{20}$	40—60 мин. —
Полиметафениленизофтalamид	280 [7]	Исходный 1,7	$6 \cdot 10^{13}$ $10^{16}$	$7 \cdot 10^{20}$ $7 \cdot 10^{20}$	Стабильны

\* В случае узкого сигнала концентрации неспаренных электронов определены через 4 мин., в случае широкого — через 20 мин. после начала вытяжки. Поскольку природа широкого сигнала ЭПР не известна, указанные в таблице для этого случая концентрации неспаренных электронов, вычисляемые из сопоставления с параметрами стандартом, являются условными.

\*\* В капроне значительная часть макрорадикалов погибает в первые 4 мин. после вытяжки. Поэтому действительная концентрация значительно выше указанной в таблице. В случае ПП концентрация может быть занижена из-за возможной быстрой гибели макрорадикалов, находящихся после вытяжки в аморфной фазе. Вытяжка ПП при комнатной температуре в действительности является «горячей».

\*\*\* В случае ПЭТФ узкий сигнал ЭПР легче регистрируется при вытягивании слабо окрашенных в желтый цвет (частичная деструкция полимера) волокон, которые уже в исходном состоянии дают слабый сигнал ЭПР. Интересно отметить также факт, что выдержанное во времени ПЭТФ волокна в процессе вытяжки очень сильно разогреваются и «дымят», что может указывать на протекание быстрой химической реакции.

Образующиеся при вытяжке полимеров макрорадикалы ориентированы, так как спектры ЭПР зависят от положения образцов в магнитном поле (рис. 1). Наиболее сильная зависимость наблюдается для капрона и ПВХ. Одновременно эти данные косвенно указывают на то, что неспаренный электрон в макрорадикалах находится на одном из атомов внутри цепи, так как трудно ожидать какую-то преимущественную ориентацию для концевых групп.

Образование свободных макрорадикалов при низкотемпературной деформации полимеров может иметь место как за счет прямого разрыва перенапряженных (локальные перенапряжения) участков цепей, так и за счет возникновения промежуточных неравновесных состояний макромолекул [9] с последующим разрывом главной цепи или выбросом боковых атомов. Образующиеся при разрыве главной цепи активные макрорадикалы могут отрывать атомы водорода от соседних цепей, что в итоге приведет к появлению более стабильных макрорадикалов с неспаренным электроном на одном из атомов внутри основной цепи.

Наличие узких линий ЭПР, аналогичных приведенным на рис. 1, в свежесформованных исходных образцах фенилона, ПП и в некоторых образцах ПЭТФ (см. таблицу) свидетельствует о том, что свободные макрорадикалы образуются также при формировании струи или при фильерной вытяжке волокон, так как в исходных полимерах, кроме фенилона, сигнал ЭПР отсутствует. В случае фенилона слабый сигнал ЭПР регистрируется и в исходном порошкообразном полимере.

Концентрация свободных макрорадикалов в исходных фенилоновых образцах выше в волокнах с большей фильерной вытяжкой. В свежесформо-

ванных (из раствора хлористого лития в диметилформамиде) волокнах фенилона наблюдается возрастание сигнала ЭПР со временем в течение первых двух суток, причем возрастание наиболее заметно для волокон с меньшей степенью фильерной вытяжки и находящихся в натянутом состоянии. Возрастание концентрации радикалов может быть обусловлено разрывом

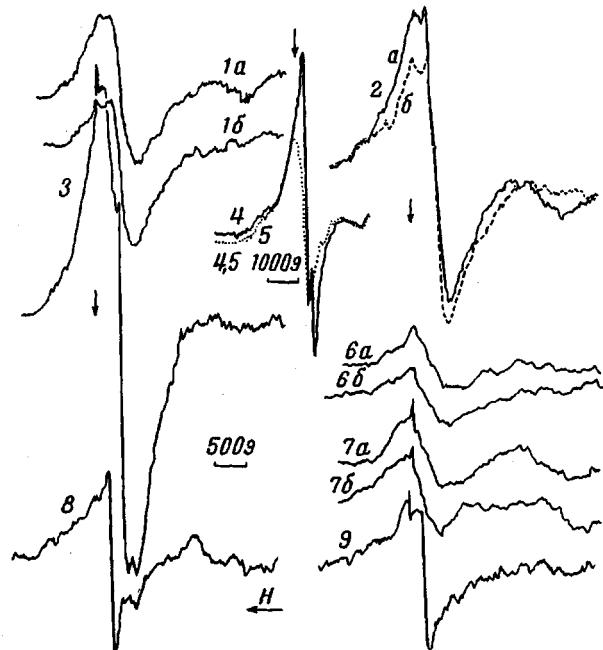


Рис. 2. Широкие линии ЭПР в исходных и вытянутых волокнах:

1 — ПЭТФ, исходное; 2 — вытянутое; 3 — то же волокно (не вытянутое) после прогрева при 95° в вакууме в течение 5 час.; 4 — ПЭТФ — волокно с интенсивным широким сигналом ЭПР в исходном состоянии (масштаб другой); 5 — то же волокно, вытянутое; 6 — ПВХ, исходное; 7 — вытянутое; 8 — ПП, исходное; 9 — вытянутое; а — ось волокна || Н; б — ось волокна ⊥ Н. Стрелками отмечено положение линий ДФПГ

химических связей при кристаллизации фенилона, облегченной остатками растворителя. После вытяжки волокон интенсивность сигнала не меняется со временем.

Кроме узких линий ЭПР свободных радикалов, в вытянутых и исходных волокнах регистрируются очень широкие линии (ферромагнитный эффект). Такие линии наблюдались ранее на биополимерах и синтетических полимерах с сопряженными связями [10] и совсем недавно при облучении мощными УФ-импульсами твердых органических веществ [11]. Аналогичные приведенным на рис. 2 широкие линии ЭПР получены для всех исследованных полимеров. Линии являются сложными и состоят из нескольких компонентов. Центральные компоненты более интенсивны в ПП и ПЭТФ (но не во всех образцах) \*. В остальных полимерах широкие сигналы получаются более размытыми, как в ПВХ (рис. 2). Как видно из рис. 2, широкие сигналы зависят от ориентации образца в магнитном поле. Вытяжка полимеров приводит, как правило, к увеличению интегральной интенсивности линий (см. таблицу). При этом наблюдается также исчезновение некоторых компонентов и появление новых. Выдерживание

\* В исходных ПЭТФ (крошка) и ПП (гранулы) широкие линии ЭПР практически отсутствуют.

невытянутых ПЭТФ-вокон при  $95^{\circ}$  в вакууме в течение 5 час. также вызывает увеличение интегральной интенсивности линии (с  $7 \cdot 10^{19}$  до  $2 \cdot 10^{20}$ ) и изменение формы спектра. При вытяжке ПЭТФ-вокон с большой интенсивностью линии ( $2 \cdot 10^{20}$ ) в исходном состоянии ее интегральная интенсивность не увеличивается, а, наоборот, уменьшается. Небольшие временные изменения формы и интенсивности широких сигналов наблюдались для свежесформованных ПП- и ПЭТФ-вокон и после их вытяжки. На широкий сигнал исходных образцов (ПЭТФ) оказывает влияние также облучение их солнечным светом. ИК-спектры исходных ПП-вокон с интенсивной широкой линией ЭПР характеризуются сильным фоном и малой интенсивностью ИК-полос. Хотя наличие в промышленных воках ферромагнитных примесей, дающих широкие линии, не вызывает сомнений, вряд ли можно объяснить все указанные выше факты только присутствием таких примесей\*. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Изложенные выше результаты и известная способность макрорадикалов вызывать в соответствующих условиях сложные вторичные (в том числе цепные) химические реакции позволяют заключить, что ориентированные путем механической деформации полимерные материалы могут претерпевать заметные химические изменения (образование шивок и разветвлений, различных кислородсодержащих продуктов, сопряженных двойных связей, деполимеризация). Изменения в строении макромолекул должны, в свою очередь, сказаться на структуре и физико-механических свойствах ориентированных полимерных материалов.

Разрывы химических связей при вытяжке полимеров и возможные вторичные реакции необходимо учитывать в производственной практике, а также при исследовании эффектов, сопутствующих холодной вытяжке (образование шейки, наблюдаемые при холодной вытяжке тепловые эффекты [1—3]), и свойств ориентированных полимеров (процессы старения, механические свойства, теплоты растворения, молекулярные веса, молекулярновесовое распределение).

Возникновение свободных макрорадикалов при вытяжке под воздействием небольших механических напряжений открывает широкие перспективы для выяснения возможностей практического использования этого эффекта (химическая прививка стабилизаторов, красителей, различных мономеров с целью получения привитых блок-сополимеров, зашивание ориентированной структуры и тем самым повышение ее термодинамической и кинетической стабильности). Для химической активации полимеров большое значение могут иметь не только разорванные, но и напряженные связи, так как они должны обладать более высокой химической активностью, чем ненапряженные.

Наряду с известными методами вытяжка может применяться как способ получения ориентированных свободных макрорадикалов [12].

В заключение выражаю благодарность Л. А. Блюменфельду и В. Б. Голубеву за ознакомление с работой и полезные советы.

## Выводы

1. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что при холодной вытяжке различных по структуре и свойствам полимеров — полипропилена, поливинилхлорида, поликапролактама, полистилен-терефталата, полиметафениленизафтalamida — рвутся химические связи и образуются ориентированные свободные макрорадикалы. В вытянутом капроне спектр ЭПР соответствует радикалу  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ , в поливинилхлориде — перекисному радикалу. Концентрация ра-

\* При объяснении природы наблюдаемых в волокнах широких линий необходимо, по-видимому, учитывать также сильную наэлектризованность волокон.

дикалов, которую измеряли через 4 мин. после вытяжки образцов, составляет  $8 \cdot 10^{14}$ — $3 \cdot 10^{16}$  г<sup>-1</sup>. Объектами исследования являлись промышленные волокна.

2. При обычных условиях в капроне спектр ЭПР исчезает через 10—15 мин. после вытяжки, в поливинилхлориде — через 40—60 мин., в остальных полимерах получаются стабильные радикалы. Стабилизированные капроновые волокна дают устойчивые во времени спектры, отличающиеся от спектра нестабилизированного волокна, которые принадлежат, очевидно, радикалам ингибиторов.

3. Для некоторых полимеров образование свободных макрорадикалов зарегистрировано также после формования струи и фильерной вытяжки волокон.

4. Кроме узких линий ЭПР свободных радикалов, в вытянутых и исходных волокнах регистрируются очень широкие линии (ферромагнитный эффект). Проверено влияние различных факторов на эти линии.

5. На основании полученных данных сделано заключение, что ориентационная вытяжка может вызывать заметные химические изменения в полимерах.

6. Наряду с известными методами вытяжка может применяться как способ получения ориентированных свободных макрорадикалов.

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
3 I 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Jäckel, *Kolloid-Z.*, **137**, 130, 1954.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 4, изд-во «Химия», 1965, стр. 608, 625.
3. Новейшие методы исследования полимеров, под редакцией Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 286, 341.
4. R. Matthes, I. Schlag, E. Schwartz, *Angew. Chemie*, **77**, 323, 1965.
5. А. И. Бродский, А. С. Фоменко и др., Докл. АН СССР, **156**, 1147, 1964.
6. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Докл. АН СССР, **159**, 303, 1964.
7. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **7**, 1592, 1965.
8. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., **2**, 891, 1960.
9. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **A9**, 136, 1967.
10. Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Шэн Пэй-гэнь, Докл. АН СССР, **124**, 1147, 1959; Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., **1**, 1647, 1959; А. А. Дулов, Успехи химии, **35**, 1853, 1966.
11. А. И. Ривкинд, Л. И. Медведев, Докл. АН СССР, **172**, 137, 1967.
12. В. А. Лишиневский, Докл. АН СССР, **182**, 596, 1968.

УДК 66.095.26

#### ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИФЕНИЛТИТАНА И ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИМЕТИЛТИТАНА В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

А. В. Рябов, В. Н. Латяева, З. А. Тихонова,  
Ю. А. Иванова, А. И. Односевцев

В настоящее время к многочисленным вариантам комплексных катализаторов полимеризации типа Циглера — Натта все чаще примыкают системы, состоящие из индивидуальных титан- или ванадийорганических соединений с различными добавками. Применение индивидуальных соединений титана часто позволяет улучшить физико-химические свойства по-