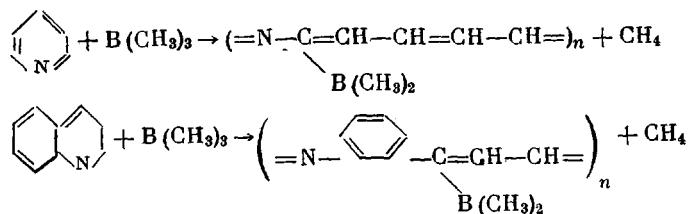


даются также полосы 1320, 1370, 2930 и  $2960\text{ cm}^{-1}$ , характеризующие колебания метильных групп.

На основании полученных данных можно заключить, что полимеризация протекает с раскрытием гетероциклов и образованием полимеров с системой сопряженных кратных связей; последнее подтверждается и ЭПР-спектрами



Положение группы  $\text{B}(\text{CH}_3)_2$  указано условно.

В обычных условиях пиридин и хинолин образуют комплексы с trimetilborom. Можно было бы предположить, что образование метана в реакции благоприятно влияет на изменение свободной энергии при полимеризации. Однако, по-видимому, в условиях реакции комплексы существенно диссоциированы и, следовательно, определяющим все же является активирующее влияние координационно-ненасыщенного бордиметильного заместителя.

Поступило в редакцию  
14 IV 1969

*Б. И. Тихомиров, Р. Ф. Смирнов,  
А. И. Якубчик*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Вестник АН СССР, 1968, № 1, стр. 41.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C4, 1009, 1964.
3. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, В. Я. Рогова, Л. Н. Михайлова, З. В. Королева, Авт. свид. СССР 250570; Бюлл. изобретений, 1967, № 2, 88.
4. Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Л. Н. Михайлова, Р. Ф. Смирнов, Высокомолек. соед., Б10, 12, 1968.

УДК 66.095.26:678.01:54:678.745

#### О ЯВЛЕНИИ «ЗАСТИВАНИЯ» И «ОЖИВАНИЯ» ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО АКРИЛОНИТРИЛА

*Глубокоуважаемый редактор!*

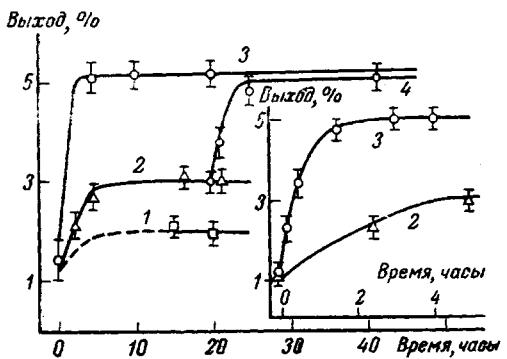
Как известно [1, 2], выход полимера при пост-полимеризации облученной  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  низкотемпературной полиморфной модификации акрилонитрила — АН (П) растет во времени, достигая за несколько часов предельного значения, характерного для данной температуры.

АН запаивали в тонкостенные стеклянные капилляры и в специальном калориметре получали кристаллическую модификацию АН (П), свободную от метастабильных состояний [2]. Облученные при  $77^\circ\text{K}$   $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  дозой в 5  $M\text{rad}$  образцы АН (П) выдерживали определенные промежутки времени в термостатах при трех фиксированных температурах —

120, 143 и 156° К. Затем капилляры переносили в воду при комнатной температуре и после плавления АН (разогрев от 77 до 300° К происходил за 10–12 сек.) определяли выход полимера весовым путем и молекулярный вес полимера вискозиметрически. Как видно из приведенного рисунка, выход полимера достигает предельного значения, величина которого растет с повышением температуры.

Сопоставление выходов и молекулярных весов полимера показало, что число полимерных молекул по ходу всего процесса пост-полимеризации при данной температуре остается практически постоянным, т. е. пост-полимеризация сводится к росту длины полимерных цепей, инициированных созданными предварительным облучением активными центрами. Таким образом, достижение предельного выхода полимера при каждой данной температуре связано с достижением некоторой средней длины полимерной цепи. Возникает вопрос, с чем же связано возрастание выхода полимера: с повышением температуры пост-полимеризации, с высвобождением из ловушек новых роста полимерных цепей, «зато способных к «оживанию»?

Приведенные здесь эксперименты подтверждают справедливость именно этой картины застывания и оживания полимерных цепей. После 15–20 час. (время, достаточное для достижения предельного выхода) выдерживания облученных образцов АН (П) при 143° К их быстро переносили в термостат с температурой 156° К и выдерживали там определенные промежутки времени (см. рисунок). Такая процедура приводила к постоянноному повышению выхода полимера с  $3,0 \pm 0,4\%$  (предельный выход для 143° К) до  $5,0 \pm 0,4\%$  (предельный выход для 156° К), причем средняя длина полимерной цепи соответственно увеличивалась от  $530 \pm 50$  до  $1100 \pm 100$  мономерных звеньев. Легко видеть, что число полимерных молекул осталось при этом практически неизменным\*. Застывание и оживание полимерной цепи удалось наблюдать также и непосредственно по измерению тепловыделения с помощью диатермического калориметра. По-видимому, при росте полимерной цепи в кристаллической матрице накапливаются столь значительные нарушения, что вблизи активного центра растущей цепи появляются «пустоты», т. е. в какой-то момент времени близ конца растущей цепи уже не оказывается молекул мономера. С повышением же температуры увеличение подвижности молекул мономера или сегментов полимерных цепей обеспечивает возможность возобновления роста полимерной цепи. Подобное явление отсутствует в случае жидкофазной полимеризации при малых степенях превращения и характерно лишь для полимеризации в твердом мономере.



Кинетические кривые пост-полимеризации АН (П). Облучение  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  при 77° К доза 5 Мрад. Образцы АН (П) выдерживали при: 1 – 120, 2 – 143, 3 – 156° К; 4 – образцы выдерживали 20 час. при 143° К, быстро переносили в термостат с температурой 156° и выдерживали при этой температуре

активных центров или с возобновлением «стывших» ранее на определенной длине. Приведенные здесь эксперименты подтверждают справедливость именно этой картины застывания и оживания полимерных цепей. После 15–20 час. (время, достаточное для достижения предельного выхода) выдерживания облученных образцов АН (П) при 143° К их быстро переносили в термостат с температурой 156° К и выдерживали там определенные промежутки времени (см. рисунок). Такая процедура приводила к постоянному повышению выхода полимера с  $3,0 \pm 0,4\%$  (предельный выход для 143° К) до  $5,0 \pm 0,4\%$  (предельный выход для 156° К), причем средняя длина полимерной цепи соответственно увеличивалась от  $530 \pm 50$  до  $1100 \pm 100$  мономерных звеньев. Легко видеть, что число полимерных молекул осталось при этом практически неизменным\*. Застывание и оживание полимерной цепи удалось наблюдать также и непосредственно по измерению тепловыделения с помощью диатермического калориметра. По-видимому, при росте полимерной цепи в кристаллической матрице накапливаются столь значительные нарушения, что вблизи активного центра растущей цепи появляются «пустоты», т. е. в какой-то момент времени близ конца растущей цепи уже не оказывается молекул мономера. С повышением же температуры увеличение подвижности молекул мономера или сегментов полимерных цепей обеспечивает возможность возобновления роста полимерной цепи. Подобное явление отсутствует в случае жидкофазной полимеризации при малых степенях превращения и характерно лишь для полимеризации в твердом мономере.

Поступило в редакцию  
22 IV 1969

A. M. Каплан, D. P. Кирюхин,  
I. M. Баркалов, B. I. Гольданский

\* Этот вывод сделан в предположении неизменности молекулярно-весового распределения в ходе процесса. Изменение распределения при таких низких степенях превращения маловероятно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Amag, Theses, Paris, 1961.
2. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. Н. Гольданский,  
Калориметрическое исследование полиморфных превращений и радиационной  
пост-полимеризации твердого тела, препринт, Филиал ин-та химической физики,  
1969.

УДК 678.(742+746)-13:678.01:53

## ВЛИЯНИЕ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПРИВИВКИ ПОЛИСТИРОЛА НА ПОЛИЭТИЛЕН

*Глубокоуважаемый редактор!*

Нами обнаружено, что прививка полистирола (ПС) к полиэтилену (ПЭ) резко уменьшает диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) материала, причем это уменьшение много больше, чем это должно быть по закону аддитивности  $\epsilon$  [1].

Прививку проводили к промышленной пленке ПЭ по методике [2]; измерение  $\epsilon$  проводили на частоте  $10^3$  Гц на приборе МЛЕ-1. Электроды наносили распылением серебра в вакууме. Результаты измерения приведены в таблице.

Материал	Суммарная толщина образцов, мк	$\epsilon$
Пленка ПЭ, исходная	160	3,3
Пленка ПС	20	2,5—2,7
ПЭ с 18% привитого ПС	180	2,6
ПЭ с 47% привитого ПС	240	1,8
ПЭ с 47% привитого ПС после прессования при 170°	70	2,3
Модельный образец, состоящий из исходной пленки ПЭ, спрессованной с двумя плен- ками ПС (толщина 20 мк) при 170°	160	2,7

Из таблицы видно, что материал с 47% привитого ПС имеет аномально низкую величину  $\epsilon$ , равную 1,8, однако после прессования образца при 170° последняя увеличивается до 2,3. Это свидетельствует о том, что привитый ПС находится в пористом, разрыхленном состоянии, что приводит к уменьшению суммарной плотности материала и, следовательно, к уменьшению  $\epsilon$ . В контрольном опыте с модельным образцом величина  $\epsilon = 2,7$  практически подчиняется закону аддитивности и лежит в пределах между 2,5 и 3,3.

Таким образом, измерение  $\epsilon$  привитых материалов позволяет сделать определенные выводы о состоянии привитой фазы полимера, что представляет практический интерес при исследовании, например адгезионных явлений, так как очевидно, что увеличение эффективной поверхности привитых материалов должно положительно сказываться на адгезионной прочности склеек. Кроме того, такие материалы с пониженной диэлектрической проницаемостью могут найти применение в некоторых областях радиотехники.

Поступило в редакцию  
25 IV 1969

*Е. П. Данилов, В. К. Матвеев*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физика диэлектриков, под ред. А. Ф. Вальтера, ГТТИ, 1932.
2. А. И. Курilenko, Е. П. Данилов, В. Л. Карпов, Сб. Синтез, модификация и переработка полиолефинов, Баку, 1967, стр. 71.