

ЛИТЕРАТУРА

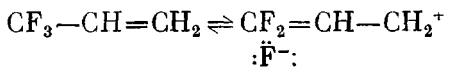
1. J. C. Moore, K. H. Altgelt, Ch. IV in] Polymer Fractionation, Cantow M. J. R. Ed. Academic Press, N. Y., 1967.
2. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Д. Д. Новиков, Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, изд-во «Мир», 1968.
3. H. Determan, Gel Chromatography: Gel Filtration, Gel Permeation, Molecular Sieves, Springer Verlag N. Y., 1968.
4. L. H. Tung, J. Appl. Polymer Sci., 10, 375, 1966.
5. A. E. Hamielec, W. H. Ray, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1319, 1969.
6. Е. В. Иоффе, Рефрактометрические методы в химии, Госхимиздат, 1960, стр. 107.

УДК 541.64:547(313.2 + 412.62)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ТРИФТОРПРОПИЛЕНОМ

Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусалимский

Сведения о сополимеризации этилена с фторсодержащими мономерами носят в основном патентный характер [1]. Сообщается о сополимеризации этилена с тетрафторэтиленом [2], винилфторидом [3]. Представляет интерес сополимеризация этилена с фторпроизводными пропилена. Известны сополимеры этилена с 3,3,3-трифторпропиленом (ТФП) [4] и гексафторпропиленом [5]. Указанные сомономеры сами полимеризуются с большим трудом. Для ТФП известны в основном жидкые низкомолекулярные продукты [6, 7], и только при давлении выше 1250 *атм* Салливену и др. [8] удалось получить твердый политрифторпропилен. Низкая реакционноспособность ТФП объясняется поляризацией двойной связи электроотрицательной группой CF_3 [9]



Исходя из трудностей при гомополимеризации, можно было ожидать, что фторпроизводные пропилена должны иметь при сополимеризации малую склонность к вхождению в полимер. Однако, как показывают результаты работы по сополимеризации этилена с перфторолефинами [9], получены сополимеры, содержащие более 50% перфторолефина. Исследована [10] микроструктура сополимеров этилена с ТФП методом ИК-спектроскопии и установлено наличие аномальных присоединений («хвост к хвосту») ТФП к этилену.

Мы изучали радикальную сополимеризацию этилена с ТФП под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70° в интервале давлений 300—1500 *атм* и гомополимеризацию ТФП. Методика проведения экспериментов по сополимеризации описана ранее [11, 12]. Полимеризацию ТФП проводили по той же методике, только давление создавалось мономером с помощью мультиплликатора.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые для сополимеризации этилена с ТФП при давлениях 900—1500 *атм* и различном составе исходной мономерной смеси представлены на рис. 1. В данном случае наблюдается постоянство скорости сополимеризации при конверсии до 10%. Начальная скорость сополимеризации увеличивается с ростом давления (рис. 2), причем лога-

рифм скорости изменяется с давлением линейно. Известно, что влияние давления на скорость реакций является суммарным эффектом увеличения концентраций реагентов и изменения константы скорости с давлением. В нашем случае основную роль играет, очевидно, второй фактор, и повышение скорости реакции следует рассматривать в свете теории переход-

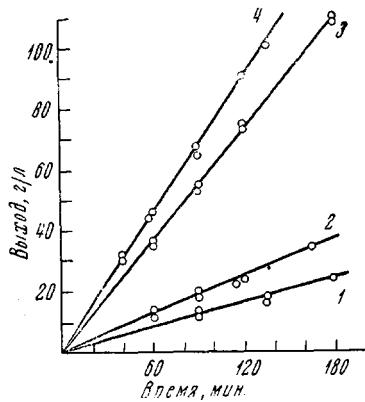


Рис. 1

Рис. 1. Скорость сополимеризации этилена с ТФП при 70° (концентрация бензола 0,5 моль/л)

Давление, атм: 1, 2 — 900, 3 — 1250, 4 — 1500; концентрация инициатора, моль/л: 1, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$; 3, 4 — $2,5 \cdot 10^{-3}$; содержание ТФП в исходной смеси, мол. %: 1 — 40,2—45,2; 2 — 20,8—21,2; 3 — 29,1—29,5; 4 — 6,9—7,3

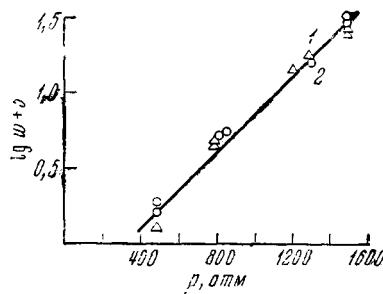


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации этилена с ТФП от давления при 70°. Концентрация (моль/л): инициатора — $2,5 \cdot 10^{-3}$, бензола — 0,5. Содержание ТФП в исходной смеси: 4—8 (1) и 15—19 мол. % (2)

ного состояния. Это подтверждается наблюдающейся при сополимеризации линейностью изменения логарифма скорости с давлением, как того требует уравнение Вант-Гоффа

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^+}{RT},$$

выражающее зависимость константы скорости реакции от давления (k — константа скорости реакции, ΔV^+ — изменение объема, сопровождающее образование 1 моля активированного комплекса из исходных веществ, p — давление). Кроме того, концентрация мономеров в изученном интервале давлений меняется незначительно: увеличение давления с 500 до 1500 атм повышает концентрацию мономеров с 23,4—24,2 до 28,7—30,3 моль/л.

Зависимость начальной скорости сополимеризации от соотношения мономеров изучена при двух давлениях — 900 и 1200 атм. Результаты приведены на рис. 3. Сравнительно узкий интервал по составу исходной мономерной смеси обусловлен тем, что применявшаяся методика проведения экспериментов, когда давление создается этиленом, не позволяла получать при заданных давлениях содержание ТФП выше определенного предела. Осуществить гомополимеризацию ТФП удалось лишь при давлении 1250 атм. Однако и при этом давлении скорость полимеризации очень мала — $5,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек (концентрация инициатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 70°). Приведенные результаты показывают, что скорость сополимеризации при всех соотношениях мономеров выше скорости полимеризации ТФП. Такой характер зависимости скорости реакции от соотношения мономеров отличается от аналогичной зависимости, определенной нами в системе этилен — винилхлорид [11]. Различия в ходе кривых обуслов-

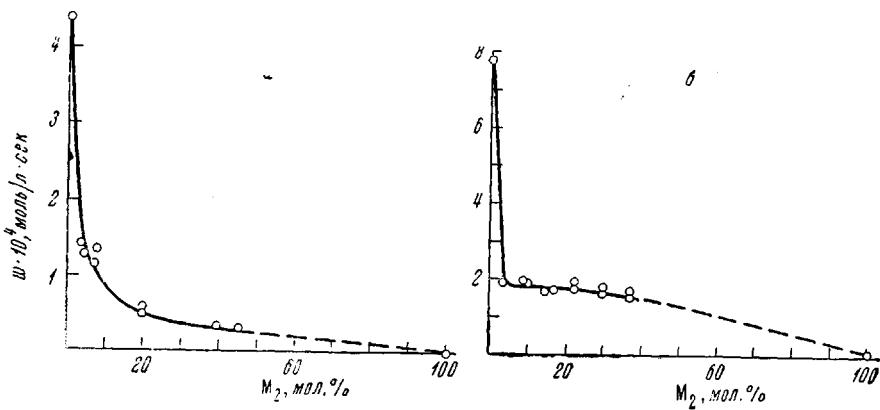


Рис. 3. Зависимость начальной скорости сополимеризации этилена с ТФП (M_2) от соотношения мономеров при 70° (концентрация бензола 0,5 моль/л)
Концентрация инициатора: а — $5 \cdot 10^{-3}$, б — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; давление: а — 900, б — 1250 атм

лены, по-видимому, различиями в относительных активностях мономеров — относительные активности в системе этилен — винилхлорид [M_2] имеют значения: $r_1 = 0,16 \pm 0,01$; $r_2 = 1,85 \pm 0,09$, тогда как в системе этилен — ТФП [M_2] $r_1 = 0,18 \pm 0,04$; $r_2 = 0,8 \pm 0,4$ (при 300 атм). Значения относительных активностей для пары этилен — ТФП рассчитаны по методу Файнмана — Росса [13] на основании приведенной на рис. 4 зависимости состава сополимера от состава исходной смеси. Исследование этой зависимости при различных давлениях 300 и 1250 атм показало, что относительные активности практически не меняются с давлением. При 1250 атм $r_1 = 0,18 \pm 0,05$; $r_2 = 0,9 \pm 0,5$. Выше указывалось, что повышение давления в указанном интервале приводит к увеличению скорости сополимеризации. Из постоянства значений r_1 и r_2 при разных давлениях следует, что повышение давления вызывает одинаковое увеличение констант скоростей роста цепи k_{11} и k_{12} , а также k_{22} и k_{21} . Следовательно, в этом случае объемы активации для тех же реакций равны между собой, т. е. $\Delta V_{12}^{\neq} = \Delta V_{11}^{\neq}$ и $\Delta V_{21}^{\neq} = \Delta V_{22}^{\neq}$.

Выводы

- Исследована кинетика радикальной сополимеризации этилена с 3,3,3-трифторпропиленом при 70° в интервале давлений 300—1500 атм.
- Определены относительные активности мономеров и показана их независимость от давления.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

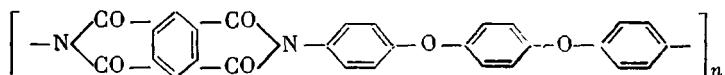
1. Polythene, ed. by A. Renfrew, P. Morgan, N. Y., 1960; Copolymerization, ed. by G. E. Hamm, New-York, London, 1964.
 2. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
 3. R. D. Burkhardt, N. Zutty, J. Polymer Sci., A1, 1132, 1963.
 4. H. Schroeder, Пат. США 2484530, 1949.
 5. H. Roedel, Пат. США 2497323, 1950.
 6. D. Denison, A. Goldschmidt, Пат. США 2549580, 1951.
 7. A. Goldschmidt, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2940, 1951.
 8. E. Sullivan, E. Wise, F. R. Reding, Пат. США 3110705, 1963.
 9. R. M. Adams, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 9, 481, 1952.
 10. А. Л. Гольденберг, М. А. Литвинова, Ф. И. Дунтов, Высокомолек. соед., А9, 2553, 1967.
 11. Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусланский, Высокомолек. соед., 7, 1075, 1965.
 12. Ф. И. Дунтов, А. Л. Гольденберг, М. А. Литвинова, Б. Л. Ерусланский, Высокомолекл. соед., А9, 1920, 1967.
 13. M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
-

УДК 539(3 + 2):541.64

НЕЛИНЕЙНАЯ УПРУГОСТЬ И СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

M. И. Бессонов, А. П. Рудаков

Настоящая работа является продолжением исследований [1, 2] закономерностей изменения динамического модуля упругости полимеров при их деформировании. В ней излагаются результаты изучения этого эффекта с помощью той же методики для ориентированных полимеров: аморфных — полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) и кристаллических — поливинилового спирта (ПВС) и полииамида ПФГ строения



Измерения проводили на ориентированных пленках и моноволокнах.

Результаты и их обсуждение

В работе [2] показано, что для изотропных твердых полимеров абсолютное значение динамического модуля упругости E в области малых деформаций растяжения ε изменяется, как

$$E = E_0 + B\varepsilon, \quad (1)$$

где E_0 — начальное значение модуля (модуль Юнга). B — коэффициент, характеризующий нелинейно-упругий эффект ($B < 0$). Отношение B/E_0 не зависит от температуры и может быть связано с числом γ Грюнайзена. Эффект объясняется ангармонизмом межмолекулярных потенциалов.

При больших деформациях ($\varepsilon \geq 3-4\%$) после перехода через предел вынужденной эластичности, когда устойчивость «межмолекулярной» решетки [3] нарушается, модуль упругости при увеличении деформации возрастает.

Оказалось, что такие же явления наблюдаются и для ориентированных аморфных полимеров. Это видно, например, из рис. 1, где приведена диаграмма растяжения и зависимость $E = E(\varepsilon)$ для образца ПС, предвари-