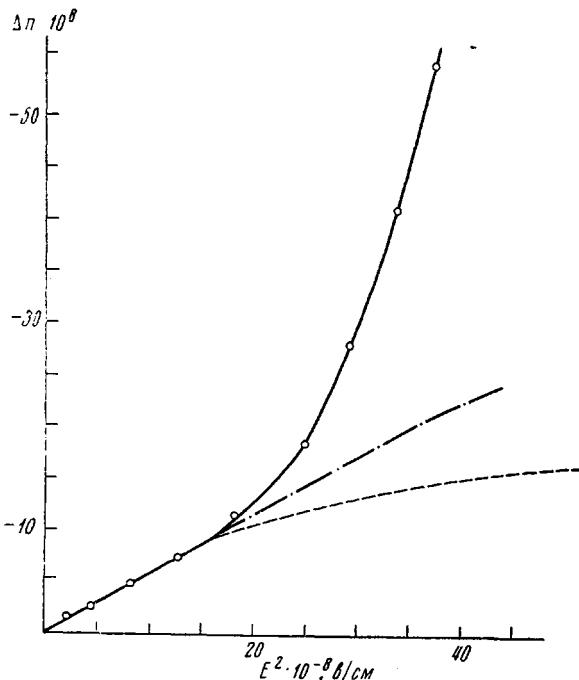


УДК 541.64 : 537.212 : 539.107

О ДЕФОРМАЦИИ ЦЕПНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании равновесных электрооптических свойств (эффект Керра) растворов лестничных полифенилсилооксанов (ПФС) в бензоле в области больших напряженностей электрического поля E ($E \approx 1 \cdot 10^5$ в/см) было обнаружено существенное отклонение от закона Керра, согласно которому величина электрического двойного лучепреломления Δn пропорциональна E^2 . В этой области полей Δn оказалось пропорционально более высокой степени E . Вышесказанное иллюстрируется экспериментальными данными рисунка, где представлена зависимость $\Delta n = f(E^2)$ для раствора лестничного ПФС в бензоле. Концентрация раствора $c = 1,49 \cdot 10^{-2}$ г/см³; молекулярный вес полимера $M_{sp} = 8,6 \cdot 10^5$.



Зависимость двойного лучепреломления от напряженности электрического поля

$\cdot 10^5$ в/см) нами было обнаружено существенное отклонение от закона Керра, согласно которому величина электрического двойного лучепреломления Δn пропорциональна E^2 . В этой области полей Δn оказалось пропорционально более высокой степени E . Вышесказанное иллюстрируется экспериментальными данными рисунка, где представлена зависимость $\Delta n = f(E^2)$ для раствора лестничного ПФС в бензоле. Концентрация раствора $c = 1,49 \cdot 10^{-2}$ г/см³; молекулярный вес полимера $M_{sp} = 8,6 \cdot 10^5$.

Отклонение зависимости $\Delta n = f(E^2)$ от линейной в сторону уменьшения эффекта (пунктирная кривая на рисунке) — явление, хорошо известное для растворов жестких макромолекул и коллоидных частиц [1, 2]. Оно вызвано тривиальным эффектом насыщения степени ориентации в сильных полях. Установленный нами вид зависимости $\Delta n = f(E^2)$ наблюдается впервые и, по нашему мнению, является следствием деформации макромолекул ПФС в электрическом поле.

Явление деформации сводится к разворачиванию цепной молекулы под действием электрического поля, что приводит к возрастанию ее эффективного дипольного момента и анизотропии поляризуемости. Обнаруженный эффект, по-видимому, является общим для всех цепных молекул, содержащих дипольные группы в основной цепи. Однако для гибкоцепных полимеров наблюдение его затруднено вследствие малой величины эффекта Керра.

Е. И. Рюмцев, Н. В. Цветкова

Поступило в редакцию
21 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. C. T. O'Konski, K. Joshioka, W. H. Orttung, J. Phys. Chem., 63, 1158, 1959.
 2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.
-

УДК 541.64 : 547.394

О РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЩАТЕЛЬНО ОСУШЕННОГО АКРИЛОНИТРИЛА

Глубокоуважаемый редактор!

Нами была изучена радиационная полимеризация тщательно осущен-
ного акрилонитрила. Акрилонитрил выдерживали над гидридом кальция,
перегоняли на насадочной колонне в вакууме и дополнительно сушили
окисью бария, прокаленной в вакууме при 300°. Осушку мономера и
загрузку реакционных ампул производили на вакуумной установке, про-
гретой в течение 25 час. при 10^{-5} м.м.

Было установлено, что в этих условиях скорость полимеризации акри-
лонитрила под действием γ -лучей при -78° на два порядка выше макси-
мальной скорости, приведенной ранее [1]. Увеличение скорости сопро-
вождается возрастанием молекулярного веса образующегося полимера
(таблица).

Полимеризация акрилонитрила под влиянием γ -лучей (20 рад/сек)

Темпера- тура, °C	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек		$M \cdot 10^{-5}$ (без до- бавки) *	Темпера- тура, °C	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек		$M \cdot 10^{-5}$ (без до- бавки)
	без добавки	в присут- ствии окиси магния			без добавки	в присут- ствии окиси магния	
-78	0,2 **	2,3 **	0,08 **	-50	21	—	—
-78	21	200	4,5	0	8,0 **	—	1,5 **
-50	1,0 **	—	—	0	21	—	2,9

* В присутствии добавки при -78° по данным работы [1] $M = 0,5 \cdot 10^5$.

** По данным работы [1].

Скорость полимеризации v тщательно осущенного акрилонитрила при -78° практически не отличается от таковой при -50 и 0° , в то время как в обычных условиях эксперимента общая энергия активации процесса радиационной полимеризации акрилонитрила в области температур $25 - -78^{\circ}$ составляет $3 - 5$ ккал/моль [2, 3].

Существенно, что если облучение тщательно осущенного акрилонитрила проводить в присутствии окиси магния, скорость полимеризации возрастает еще на порядок по сравнению со скоростью полимеризации в отсутствие окисной добавки. При этом предварительное выдерживание такого акрилонитрила над окисью магния не влияет на скорость его радиационной полимеризации.

Эти данные ставят под сомнение утверждение авторов работ [4, 5] о том, что увеличение скорости радиационной полимеризации в присут-