

Таблица 2

**Параметры процесса релаксации дипольной  
поляризации гребнеобразных полимеров в растворе**

Полимер	<i>U</i> , ккал/моль	$\tau \cdot 10^8$ , сек. (20°)
ПМА-1	6,5	0,6
ПМА-16	7,8	2,0
ПАА-18	16,5	45

нению с ПМА-1 всего лишь в 3 раза. В то же время наличие водородной связи в ПАА-18 изменяет это значение более чем на порядок и вдвое увеличивает энергию активации дипольной поляризации по сравнению с ПМА-16. Это обстоятельство совместно с данными по определению дипольных моментов АА-18 и ПАА-18 свидетельствует о значительной заторможенности (затрудненности) внутримолекулярного движения полярных групп, связанных в единую сетку посредством водородных связей, которые при использованных для исследования концентраций полимеров (1—2 вес. %) могут «завязываться» и межмолекулярно.

Институт высокомолекулярных  
соединений

Поступила в редакцию  
13 VII 1974

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Е. В. Корнеева, В. Н. Цветков, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A12, 1369, 1970.
2. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A14, 2106, 1972.
3. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A12, 1314, 1970.
4. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
5. R. Meighan, R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 503, 1964.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. S. Bass, W. Nathan, R. Meighan, R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 508, 1964.
8. Л. Веллами, ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. А. Эллиот, ИК-спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
10. Ю. Н. Чиргадзе, ИК-спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», 1965.

УДК 541(64 + 128):547.422

**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  $\alpha$ -ОКИСЕЙ  
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ  
ИОННО-КООРДИНАЦИОННОГО КАТАЛИЗАТОРА**

**С. Г. Соколова, Ю. А. Горин, Г. С. Солдатникова,  
Е. М. Анисимова**

Ранее мы сообщили о результатах изучения относительной реакционной способности некоторых непредельных моноокисей при их сополимеризации с окисью пропилена [1].

В настоящей статье приведены данные исследования относительной активности насыщенных окисей — окиси этилена (ОЭ), окиси пропилена (ОП), окиси trimетилэтилена (ОТМЭ) при сополимеризации с эпихлоргидрином (ЭХГ) и в реакции гомополимеризации на комбинированном катализаторе триэтилалюминий : диэтиловый эфир : вода : ацетилацетон с мольным соотношением компонентов 1 : 2,5 : 0,75 : 0,5 соответственно.

Очистку и осушку ОЭ, ОП и ОТМЭ проводили, как в работе [1]; эпихлоргидрин, а также толуол марки ч.д.а. сушили цеолитом и переиспаряли в сосуд Шленка. ЭХГ имел т. кип.  $118^\circ$ ,  $d_4^{20} 1,18$ ; толуол: т. кип.  $110^\circ$ ,  $d_4^{20} 0,866$ . Мономеры и растворитель были хроматографически чистыми.

Сополимеризацию, а также гомополимеризацию мономеров осуществляли в растворе в толуоле по методике [1]. Все операции проводили в атмосфере сухого аргона. Состав сополимеров устанавливали по содержанию в них хлора [2].

На рис. 1 представлены кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси. Характер кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что ОЭ и ОП активнее ЭХГ. В процессе сополимеризации

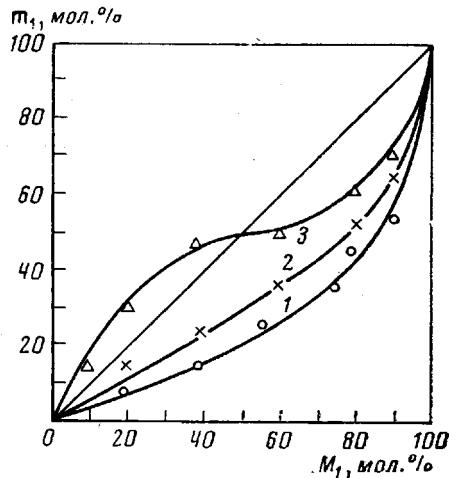


Рис. 1. Изменение состава сополимеров в зависимости от состава исходной смеси: 1 — ОЭ, 2 — ОП, 3 — ОТМЭ ( $M_1$  и  $m_1$  — содержание ЭХГ в исходной смеси и в сополимере соответственно)

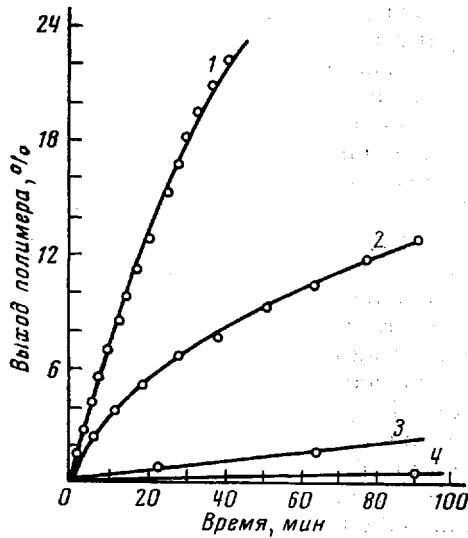


Рис. 2. Зависимость выхода гомополимеров в процессе полимеризации в толуоле: 1 — ОЭ, 2 — ОП, 3 — ЭХГ, 4 — ОТМЭ. (Концентрация мономеров 0,014 моль/л,  $35^\circ$ , количество  $\text{Et}_3\text{Al}$  в катализаторе 0,5 мол. %).

ЭХГ и ОТМЭ (кривая 3) при изменении состава исходной смеси меняется характер чередования звеньев ЭХГ и ОТМЭ в сополимере. В таблице приведены значения констант сополимеризации для указанных пар мономеров (расчитаны по Файнеману и Россу) и данные по относительной реакционной способности мономеров  $1/r$ . По активности при сополимеризации окиси можно расположить в следующий ряд: ОЭ  $>$  ОП  $>$  ОТМЭ  $>$  ЭХГ.

Константы сополимеризации ЭХГ ( $M_1$ ) с ОЭ, ОП, ОТМЭ

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$
ОЭ	$0,045 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,50$	22,0
ОП	$0,11 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,70$	9,1
ОТМЭ	$0,22 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$	4,5

При переходе от ОЭ к ОТМЭ меняется заместитель, что сразу же вследствие индуктивного эффекта оказывается на степени нуклеофильности кислорода, при этом одновременно изменяются и стерические условия. Совокупность их влияния будет определять активность мономеров. Степень

нуклеофильности кислорода окиси оценивали по значению основности, связанной с величиной сдвига полосы [3].

Окись	ОЭ	ОП	ЭХГ	ОТМЭ
Величина сдвига $\Delta v$ , см <sup>-1</sup>	72±3	77±3	46±3	90±3

Как мы видим, корреляции величины  $\Delta v$  с активностью окисей при сополимеризации не наблюдается. Мономеры по увеличению размера заместителя располагаются в ряд: ОЭ < ОП < ЭХГ < ОТМЭ.

При сопоставлении этого ряда активности при сополимеризации с вышеуказанным видно, что корреляция также отсутствует, но все же в ряду активности заметно проявление влияния стерического и полярного факторов.

В работе [4] была получена хорошая корреляция активности мономеров от полярного и стерического влияния заместителей (в качестве катализатора использован стерически мало затрудненный продукт реакции диэтилцинка с водой). Отсутствие корреляции в нашей работе следует объяснить, по-видимому, дополнительным стерическим влиянием сложной структуры использованного катализатора. При сополимеризации конкурируют полярный фактор и стерический, который, в свою очередь, складывается из двух составляющих — влияния заместителей в цикле окиси и в катализаторе; в зависимости от условий предпочтение может отдаться либо одному, либо другому. Об этом же свидетельствует и наблюдаемое изменение характера чередования звеньев для смесей ЭХГ с ОТМЭ (рис. 1, кривая 3): при больших концентрациях ОТМЭ в исходной смеси увеличивается влияние стерического фактора, ограничивающего доступ частиц ОТМЭ к активному центру катализатора, вследствие чего содержание звеньев ЭХГ в сополимере возрастает; при уменьшении концентрации ОТМЭ в исходной смеси (<50%) преобладающее значение при координации мономера приобретает полярный фактор, и состав сополимеров сравнительно с составом исходной смеси обогащается звеньями ОТМЭ, имеющей большую основность, чем ЭХГ.

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие процесс гомополимеризации окисей. Как видно, окиси по активности располагаются в ряд, соответствующий уменьшению размера заместителя: ОЭ > ОП > ЭХГ > ОТМЭ. На основании данных рис. 2, по кинетическому уравнению первого порядка \* по стационарным участкам кинетических кривых, были вычислены константы скорости гомополимеризации ОЭ, ОП, ЭХГ и ОТМЭ, которые убывают по мере увеличения размера заместителя.

Окись	ОЭ	ОП	ЭХГ	ОТМЭ
$k \cdot 10^4$ , мин <sup>-1</sup>	35,1	10,6	1,55	0,5

Из сопоставления рядов этих данных с рядом активности при сополимеризации можно сделать вывод, что в последнем наблюдается проявление влияния как стерического, так и полярного эффектов, в то же время в ряду активности при гомополимеризации проявляется влияние только стерического фактора.

Существует мнение, что константы сополимеризации, на основании которых получен ряд активности при сополимеризации, характеризуют первую стадию реакции роста цепи — стадию координации [5] и тогда полученный ряд определяет относительную активность мономеров на этой стадии. Скорость гомополимеризации связана с протеканием обеих стадий — координации и внедрения и, следовательно, ряд активности при гомополимеризации характеризует активность мономеров по суммарной скорости

\* Изучение процесса полимеризации окисей показало, что он подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по мономеру.

протекания этих стадий. Судя по тому, что в этом ряду проявляется влияние только стерического фактора, который в большей мере действует на второй стадии, можно считать, что стадия внедрения является лимитирующей и определяющей скорость гомополимеризации в целом.

Выражаем глубокую благодарность В. А. Беляеву за предоставление окиси триметилэтилена.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
18 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, Г. С. Солововникова, А. К. Пантелейева, Высокомолек. соед., B17, 135, 1975.
2. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.
3. Г. Н. Горшкова, З. Б. Баринова, В. Т. Александров, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
4. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. М. Хомутова, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
5. Д. Фуркува, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 177, 259.

УДК 541.64:539.3

### ПАДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ СДВИГА И ПЛОТНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ЕГО ОРИЕНТАЦИИ

*И. И. Перепечко, О. В. Старцев*

Изучая вязкоупругие свойства ПТФЭ с различной кратностью вытяжки, мы обнаружили, что с ростом ориентации уменьшается скорость звука и динамический модуль упругости. В то же время известно, что у всех кристаллических полимеров эти параметры возрастают при ориентации [1]. Например, в изотропных образцах полиэтилена плотности  $0,952 \text{ г/см}^3$  на частоте  $220 \text{ герц}$  скорость продольных звуковых волн  $c_l$  при комнатной температуре составляет  $1,54 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$ , а при одноосной деформации образцов (степень вытяжки — 10) скорость звука достигает значения  $3,5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$ . Напротив, у изотропного исходного образца ПТФЭ при комнатной температуре  $c_l = 8,0 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$  ( $f = 220 \text{ герц}$ ), а в образце, растянутом в 4 раза,  $c_l = 6,5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$ . При этом модуль Юнга уменьшился соответственно от  $1,4 \cdot 10^{10}$  до  $0,78 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$ . Еще большее изменение обнаружено для динамического модуля сдвига  $G'$ . Если в исходном изотропном ПТФЭ  $G' = 5,5 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2$ , то в образце, вытянутом в 4 раза,  $G' = 0,78 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2$ . Таким образом, оказалось, что при увеличении кратности вытяжки ПТФЭ его динамический модуль сдвига уменьшается в несколько раз.

В качестве исходных образцов были выбраны лопатки ПТФЭ длиной 80 и толщиной 2,7 мм. Вытяжку ПТФЭ проводили при комнатной температуре на разрывной машине со скоростью движения зажимов 500 мм/мин. Динамический модуль сдвига измеряли методом свободных крутильных колебаний [1] на частоте  $\sim 1 \text{ герц}$ . Одновременно была измерена плотность исследованных образцов. Оказалось, что с ростом кратности вытяжки плотность ПТФЭ монотонно уменьшается. Например, при вытяжке ПТФЭ в 2 раза его плотность понижается на 10%.

Для выяснения причин такого сильного падения динамического модуля сдвига и плотности были проведены температурные измерения  $G'$  с помощью крутильного маятника в интервале температур  $-196-100^\circ$ . Результаты измерений представлены на рисунке. На нем кривая 1 описы-