

Таблица 3

Инициирование при сополимеризации ВП и ВПД с ВИМ в этиловом спирте, 60°

Исходное соотношение ЕП:ВИМ, мол. %	$w \cdot 10^4$, моль/л·сек	$k_{II} \cdot 10^4$	$k_{II} \cdot 10^5$	$v_{IN} \cdot 10^5$, моль/л·сек	Исходное соотношение ВПД: ВИМ, мол. %	$w \cdot 10^4$, моль/л·сек	$k_{II} \cdot 10^4$	$k_{II} \cdot 10^5$	$v_{IN} \cdot 10^5$, моль/л·сек
		л/моль·сек	л/моль·сек				л/моль·сек	л/моль·сек	
90:10	4,34	5,69	22,7	4,43	70,5:29,5	7,15	4,45	24,9	3,48
70:30	3,56	5,34	21,4	3,72	49:51	4,5	3,98	22,3	2,7
49:51	2,79	5,21	20,8	2,9	28:72	2,62	3,49	19,6	2,0
					14:86	1,67	3,53	19,8	1,4
Среднее		5,41	21,66				3,86	21,64	

Как видно из табл. 3, для данных систем мономеров при полимеризации в этиловом спирте наблюдается зависимость скоростей инициирования от состава мономерной смеси.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Klotz, M. L. Lyndrup, Biopolymers, 6, 1405, 1417, 1968.
2. Г. Г. Скворцова, А. И. Скушинская, Е. С. Домнина, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., А19, 2091, 1977.
3. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, Е. С. Домнина, Химия гетероциклич. соед., 6, 1070, 1969.
4. А. И. Скушинская, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Высокомолек. соед., Б19, 372, 1977.
5. А. Д. Абкин, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1951.
6. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПРОЦЕСС ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА

Гумен Р. Г., Тарасов А. М., Лебединская М. Л.,
Золотницкий М. Д.

Ориентация полимеров зависит от условий их вытяжки и может быть с достаточной точностью охарактеризована величиной двойного лучепреломления Δn [1, 2]. Для аморфных полимеров установлено, что степень ориентации однозначно связана со степенью вытяжки λ при условии, что температура и скорость ее остаются постоянными. Ориентация аморфных полимеров определяет и уровень внутренних напряжений независимо от температуры вытяжки [3].

Представлялось интересным провести сравнительное исследование процессов ориентации полимера в аморфном и кристаллическом состояниях с учетом того, что в последнем случае реализуется более сложная структура.

Исследования проводили на пленках поликарбоната с $M=115\,000$, полученных из раствора в метиленхлориде. Кристаллизацию осуществляли ведением процесса испарения в присутствии жидких кристаллизующих добавок. Пленки толщиной 20 μm ориентировали на лабораторной валковой машине, конструкция которой позволяет воспроизводить процессы вытяжки, реализуемые при производстве полимерных пленок. Степень кристалличности оценивали на дифрактометре УРС-50

в монохроматическом излучении и рассчитывали по методу Германса-Вайдингера [4]. Молекулярную ориентацию оценивали по величине двулучепреломления Δn [5]. Внутренние напряжения в ориентированной пленке исследовали методом изометрического нагрева [6].

Результаты исследования двулучепреломления Δn аморфных и кристаллических поликарбонатных пленок, вытянутых в интервале 120–200° до различной степени λ , представлены на рис. 1. Зависимости $\Delta n - \lambda$ для всех указанных пленок описываются прямыми, исходящими из начала координат. С ростом температуры вытяжки $T_{\text{выт}}$ наклон прямых к оси абсцисс уменьшается, что свидетельствует о понижении степени ориентации при повышении температуры. В случае аморфного поликарбоната температура вытяжки оказывает более существенное влияние на процесс ориентации. Так, при ориентации аморфного поликарбоната изменение

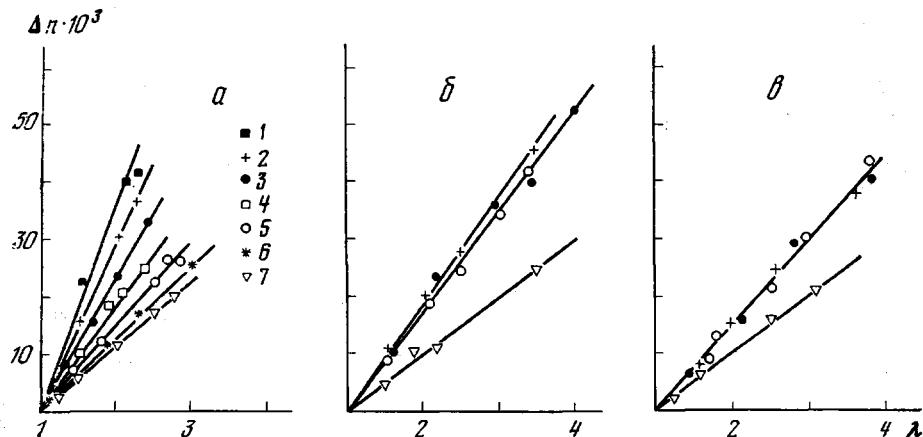


Рис. 1. Зависимость ориентации Δn от степени вытяжки λ для аморфной пленки (α), для пленки с кристалличностью 20% (β) и 35% (γ) при температурах ориентации: 120 (1), 140 (2), 160 (3), 170 (4), 180 (5), 190 (6), 200° (7)

температуры вытяжки от 140 до 180° понижает угол наклона прямых почти на 20°. Кристаллизация поликарбоната, при которой подвижность макромолекул ограничена вследствие образования более сложных структурных элементов, резко уменьшает роль температуры вытяжки в процессе молекулярной ориентации. У пленки с кристалличностью 20% изменение угла наклона в координатах $\Delta n - \lambda$ в том же интервале температур составляет только 2°. У более кристаллической пленки угол наклона прямых $\Delta n - \lambda$ в интервале температур от 140 до 180°, т. е. в области между температурами стеклования и плавления, практически не зависит от температуры. Резкое понижение ориентации кристаллических пленок наблюдается выше температуры плавления ($T_{\text{пл}}=190^\circ$), когда вытяжка сопровождается аморфизацией поликарбоната (рис. 1, б, г).

Более наглядно влияние кристалличности на процесс ориентации прослеживается по данным рис. 2, где представлена зависимость $\Delta n - \lambda$ для аморфного поликарбоната и поликарбоната с разной степенью упорядоченности, ориентированного при одной и той же температуре (160°). Из сравнения прямых рис. 2 видно, что угол их наклона в этом случае свидетельствует об уменьшении числа ориентированных межкристаллитных цепей, которые вносят вклад в общее значение Δn при вытяжке.

Зависимость внутренних напряжений от ориентации поликарбонатных пленок при различных температурах (120–200°) представлена на рис. 3. Величины максимальных напряжений в поликарбонате в аморфном состоянии находятся в прямой пропорциональной зависимости от Δn и не зависят от температуры вытяжки (рис. 3, а).

В отличие от аморфных пленок на максимальные значения внутренних напряжений в кристаллических пленках влияет температура их вытяжки (рис. 3, б). Чем ниже температура, тем больше внутренние напряжения при равной степени ориентации Δn . Закристаллизованная и вытя-

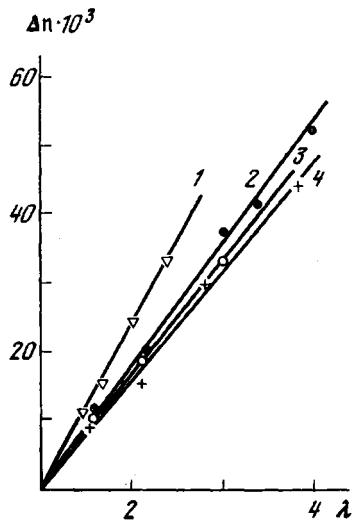


Рис. 2. Влияние кристалличности поликарбонатных пленок на характер зависимости $\Delta n - \lambda$; температура ориентации 160°; кристалличность, %: 0 (1), 20 (2), 25 (3), 35 (4)

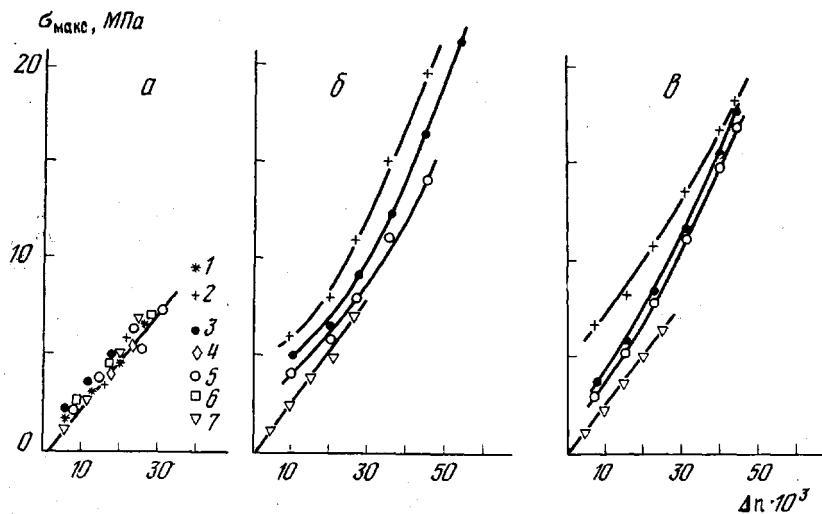


Рис. 3. Зависимость максимальных напряжений σ_{\max} , возникающих в поликарбонатной пленке при вытяжке, от величины ориентации Δn для аморфной пленки (а) и для пленки с кристалличностью 20 (б) и 35% (в) при температурах ориентации: 120 (1), 140 (2), 160 (3), 170 (4), 180 (5), 190 (6), 200° (7)

нутая при 200° пленка имеет зависимость, аналогичную аморфной. Сравнение графиков на рис. 3, б и 3, в свидетельствует о том, что с повышением кристалличности поликарбоната при прочих равных условиях ($\Delta n, T_{выт}$) наблюдается увеличение внутренних напряжений.

Таким образом, установлена роль кристалличности поликарбоната в процессе одноосной ориентации пленок. Определено влияние кристалличности и температуры вытяжки на уровень максимальных внутренних напряжений, формирующихся в ориентированной пленке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1967, 455.
2. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, А. Д. Гарбарова, Механика полимеров, 1967, 1048.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, под ред. С. Ф. Френкеля, «Химия», 1976, стр. 187, 191.
4. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1963.
5. Е. И. Эдельштейн, Сб. Исследования по упругости и пластичности, Изд-во МГУ, 1963, стр. 153.
6. Г. Н. Афанасьев, М. И. Бессонов, Л. А. Вольф, А. И. Мес, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 37, 1349, 1964.

УДК 541.64:547.321

ГОМОГЕННАЯ СТАДИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Левашев В. Н., Маркевич А. М.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, подтверждающие высказанное ранее [1] предположение о существовании двух стадий роста фторалкильного радикала при полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) — гомогенной и гетерогенной.

Реакцию проводили в водном растворе при концентрациях ТФЭ порядка 10^{-5} – 10^{-4} моль/л. Инициирование осуществляли фотолизом персульфата калия стабилизированной ртутной лампой ПРК-2М. Концентрация инициатора составляла $1,5\cdot10^{-3}$ моль/л. Опыты проводили при 18°. Высокое значение константы эффективности перемешивания [2], равное $9,6\cdot10^{-2}$ сек⁻¹, обеспечивало постоянство концентрации растворенного ТФЭ, близкой к насыщению. Это позволило для определения действующей концентрации ТФЭ в растворе пользоваться данными работы [3]. Кинетику процесса контролировали по изменению давления над водным раствором. Методика эксперимента описана в работе [4]. В работе применяли: ТФЭ (чистота не менее 99,7%), персульфат калия марки ч.д.а. после двойной перекристаллизации в дистилляте.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1, на котором отчетливо видны два участка кинетической кривой 1. Первый — линейный участок — соответствует постоянной скорости, второй — нелинейный участок кривой — отвечает увеличению скорости реакции. С увеличением концентрации мономера продолжительность линейного участка сокращается (кривая 2), тогда как с уменьшением концентрации ТФЭ продолжительность линейного участка растет, а при концентрации ТФЭ ниже $0,8\cdot10^{-4}$ моль/л ускорение процесса вообще не наблюдается (кривая 3). Прекращение инициирования в любой момент времени, отвечающий линейному участку кривой (например, в точке А) приводит к мгновенной остановке процесса. Если же прекратить инициирование на более поздней стадии (точка В), то всегда наблюдается постполимеризация, что характерно для гетерогенной полимеризации ТФЭ. Масштаб постполимеризации зависит от глубины процесса [5]. Если же на стадиях постполимеризации вновь включить инициирование, то реакция продолжается с высокой скоростью, как и в момент прекращения инициирования.

Приведенные экспериментальные данные дают возможность сделать заключение, что выбранные условия опытов позволили увидеть две стадии реакции — гомогенную, которая отвечает линейному участку кривой, и сле-