

Таблица 4

Зависимость скорости сополимеризации МА с ВБЭ от природы растворителей (без инициатора)

Растворитель	ϵ [9]	Ионизационный потенциал (ϕ_e [10])	Общая скорость, %/мин
Хлороформ	4,70	11,42	0,767
Дихлорэтан	10,4	11,2	0,251
Диоксан	2,21	9,13	0,177
Толуол	2,38	8,82	0,172
Анизол	4,3	8,22	0,065
Ацетонитрил	37,5	12,22	0,065
Диметилформамид	36,7	9,12	0

Введение в систему таких растворителей, как диоксан, толуол, анизол, образующих донорно-акцепторные комплексы с МА [1, 12], приводит к уменьшению концентрации комплекса мономеров и к снижению скорости образования сополимера. С другой стороны, образование донорно-акцепторного комплекса сопровождается изменением распределения электронной плотности реагирующих молекул и их дипольных моментов, следовательно, увеличение диэлектрической проницаемости ϵ среды смещает равновесие в реакции комплексообразования в сторону диссоциации комплекса и приводит к уменьшению общей скорости сополимеризации (табл. 4). Из полученных данных следует, что в таких растворителях, как диметилформамид, образование чередующегося сополимера не наблюдается как в отсутствие инициатора, так и при термическом инициировании ДАК.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
25 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, А. В. Калабина, Г. В. Ратовский, В. Л. Белобродов, Высокомолек. соед., **B17**, 828, 1975.
2. T. Eishun, T. Tsugikazu, S. Hideo, Makromolek. Chem., **151**, 245, 1972.
3. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963.
4. P. R. Tidwell, J. Polymer Sci., **A3**, 369, 1965.
5. А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, Г. А. Калабин, Б. И. Истомин, Н. Н. Чипанина, Т. Л. Петрова, В. В. Баиров, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, № 1, 1972.
6. Г. И. Дерябина, Кандидатская диссертация, Иркутский гос. ун-т, 1975.
7. Y. Matsubara, P. R. Kavi, M. Yoshihara, T. Maeshima, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 3127, 1971.
8. M. L. Hallensieben, Makromolek. Chem., **142**, 303, 1971.
9. Х. Райхардт, Растворители в органической химии, «Химия», 1973, стр. 137.
10. В. Веселов, Успехи фотоники, 1969, № 1, стр. 3.
11. С. Н. Новиков, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **A12**, 1751, 1970.
12. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3776, 1953.

УДК 541.64:539.3

**ВОЗРАСТАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ
ПРИ ИЗОМЕТРИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТЫМ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ**

**Поликарпов А. П., Круль Л. П., Осипенко И. Ф.,
Куриленко А. И.**

Полиакрилонитрил, привитый к цепям ПЭ, способен образовывать ориентированные структуры при вытяжке изотропных привитых материалов в условиях, когда они находятся в высокомодулярном состоянии под действием нагревания или растворителя [1, 2], при этом повышение степени ориентации цепей ПАН способствует возрастанию прочности мате-

риалов [1]. В настоящей работе показана возможность существенного увеличения степени ориентации макромолекул ПАН в одноосно вытянутых привитых пленках ПЭ путем отжига их в изотермическом состоянии, достигаемом фиксированием образцов в зажимах, расстояние между которыми в опыте остается постоянным.

Опыты проводили с пленками ПЭ низкой плотности марки А производства Борисовского завода «Полимиз» (базовая марка 10812-020, молекулярная масса ПЭ 2·10⁴, толщина пленок 90 мкм). Радиационную жидкокристаллическую прививку акрилонитрила в пленках ПЭ проводили по описанной ранее методике [3], содержание привитого полиакрилонитрила ΔP выражали в процентах от массы ПЭ. Привитые пленки вытягивали при температуре $T_B=135-145^\circ$ до кратности вытяжки $\lambda=4,0-5,5$, используя метод локального нагревания образца [4]. Изотермический отжиг вытянутых привитых пленок вели при 130° в течение 15 мин. Степень ориентации ПЭ и ПАН в привитых пленках оценивали по величине дихроичного отношения R соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах: 2245 см⁻¹ для ПАН (валентные колебания группы C≡N) и 720 см⁻¹ для ПЭ (вращательные колебания группы CH₂). ИК-спектры привитых пленок снимали на спектрофотометре UR-20 с селеновым поляризатором. Результаты измерений приведены в таблице.

Условия получения и характеристики ориентации пленок ПЭ с привитым ПАН

Образец, %	Условия прививки		ΔP , %	T_B , °C	λ	R_{720}	$(R_{720})_{T^{**}}$	R_{2245}	$(R_{2245})_{T^{**}}$
	с ПАН, %	поза, M _{prod}							
1 *	30	1,0	44	135	5,5	2,67	2,54(1,25)	1,58	1,65(1,24)
2 *	30	0,5	55	135	4,0	2,98	2,25	1,21	1,33
3	70	1,0	145	145	4,0	3,68	3,34	2,25	3,81

* Толщина исходной пленки 50 мкм.

** Величины R_{720} и R_{2245} после изотермического отжига (в скобках приведены значения R_{720} и R_{2245} после отжига пленки в свободном состоянии).

Как видно из таблицы, вытяжка привитых пленок при температуре, превышающей температуру плавления ПЭ низкой плотности (110°), сопровождается ориентацией обоих полимеров — ПЭ и ПАН, причем наблюдаемые значения R_{720} и R_{2245} отвечают величинам $\lambda=5-8$ и $1,5-4$ соответственно.

При изотермическом отжиге ориентированных привитых пленок величина R_{720} понижается всего на 5–25%, в то время как R_{2245} увеличивается на 5–70%. Таким образом, изотермический отжиг вытянутых пленок сопровождается незначительной дезориентацией ПЭ и увеличением ориентации макромолекул ПАН. Степень увеличения ориентации ПАН при отжиге тем выше, чем больше ΔP . Так, при $\Delta P=44, 55, 145\%$ величина R_{2245} при изотермическом отжиге возрастает соответственно на 4, 10, 70%. Наиболее существенное увеличение степени ориентации ПАН наблюдается в образце 3 с максимальным содержанием привитого ПАН (R_{2245} меняется от 2,25 до 3,81).

Обнаруженное в настоящей работе значительное увеличение R_{2245} при изотермическом отжиге ориентированных пленок ПЭ с привитым ПАН, отвечающее, согласно литературным данным [5, 6], увеличению кратности вытяжки ПАН от 4–5 до 16–17 и более, можно объяснить, принимая во внимание природу внутренних напряжений, возникающих при изотермическом отжиге ориентированных полимеров и обусловленных энтропийной упругостью размороженных ориентированных структур [7].

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что возрастание степени ориентации ПАН имеет место только при изотермическом отжиге и не наблюдается при отжиге в свободном состоянии. Как было показано [8], при изотермическом отжиге в ориентированных полимерных материалах развиваются внутренние напряжения, величина которых определяется

густотой пространственной сетки и степенью ориентации отрезков макромолекул между ее узлами [9]. В ориентированных привитых материалах функции узлов сетки могут выполнять частицы микрофазы привитого полимера — привитые структуры [10, 11], в связи с чем при увеличении содержания привитого полимера возрастает концентрация узлов сетки. Кроме того, при этом увеличивается степень ориентации отрезков цепей основного полимера между узлами сетки (таблица), что приводит к увеличению внутренних напряжений при изометрическом отжиге [7]. Под влиянием внутренних напряжений привитые структуры вытягиваются в направлении оси вытяжки [12]. При достаточно больших значениях ΔP и λ , варьируя температуру изометрического отжига ориентированных пленок ПЭ с привитым ПАН, вероятно, можно достичь высокой ориентации любого из входящих в состав материала полимеров — ПЭ и ПАН. Однако при отжиге при 130° ПЭ находится в вязкотекучем состоянии, а ПАН — в высокоэластическом (температура стеклования ПАН [13] в зависимости от ММ составляет $86\text{--}96^\circ$), поэтому усилия, возникающие при изометрическом отжиге привитых пленок, принимает на себя ПАН, в результате чего ориентация макромолекул его увеличивается.

Изученное нами увеличение ориентации макромолекул ПАН при изометрическом отжиге ориентированных пленок ПЭ с привитым ПАН может представлять интерес при разработке способов упрочнения привитых пленок ПЭ.

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
31 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Высокомолек. соед., A17, 1005, 1975.
2. А. И. Куриленко, В. Н. Калинин, Л. П. Круль, Л. Г. Кот, Высокомолек. соед., A16, 98, 1974.
3. И. Ф. Осиненко, А. П. Поликарпов, В. И. Мартинович, Г. Д. Зайцева, В. А. Бойко, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 1977, № 1, 34.
4. Е. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Химич. волокна, 1966, № 1, 29.
5. Р. Эбенден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 22.
6. Г. Д. Литовченко, Ж. прикл. спектроскопии 18, 1070, 1973.
7. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 207, 401, 1972.
8. J. F. Rudd, R. D. Andrews, J. Appl. Phys., 29, 1421, 1958.
9. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1966, 163.
10. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., B14, 243, 1972.
11. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН БССР, 16, 324, 1972.
12. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. И. Герасимов, Ю. А. Зубов, В. С. Щирец, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2712, 1976.
13. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 43.

УДК 541.64:547 (313+256)

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ $VO(OCH_3)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$

Карандашова Н. П., Шагилова А. В., Заплетняк В. М.

Изучение закономерностей полимеризации этилена на гомогенной катализитической системе на основе $VO(OCH_3)_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ показало ее высокую катализитическую активность. Для этой катализитической системы характерна ярко выраженная нестационарность процесса с весьма высоким значением скорости сразу после образования катализитического комплекса и последующим быстрым падением ее в результате дезактивации активных центров [1, 2].