

в клетках с практически неподвижными стенками с малыми амплитудными отклонениями частиц от положения равновесия.

Сложный вид зависимости $\tau_k(T)^{-1}$ может быть объяснен изменениями физического состояния полимера, приводящими к изменению частотных и амплитудных характеристик движения зонда в матрице. Делать какие-то выводы относительно влияния структуры полимера на характер движения считаем пока нецелесообразным. Характеристики движения зонда, видимо, настолько чувствительны к малейшим изменениям структуры полимера, что часто даже незначительные в обычном понимании изменения в методике синтеза полимера приводят к совершенно различным зависимостям $\tau_k(T)^{-1}$. На рис. 1 приведены данные зависимости для полимера ПФ-З, полученные на разных партиях образцов (кривые 2, 4). Эти зависимости не похожи друг на друга, несмотря на то, что ПФ имеют одну и ту же структуру. Вероятно, решающее значение на характер движения частиц в слоях ПФ оказывают наличие разнозвездности, дефектности и других возможных нарушений в структуре полимера и степень совмещения этих нарушений со спиновым зондом.

Авторы благодарят В. В. Коршака и М. М. Теплякова за предоставление образцов ПФ и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олейник А. В., Каракина Л. Н., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 48.
2. Треушников В. М., Кудрявцева Т. В., Олейник А. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 830.
3. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 620.
4. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976, с. 210.
5. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1967, с. 498.
6. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Свободные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 408.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
22.III.1982

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Штанчаков А. Ш., Сергеев В. Г., Барановский В. Ю.,
Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.,
Кабанов В. А.

Недавно [1] было показано, что низкомолекулярные вещества, введенные в пористую структуру полимера, возникающую при его растяжении в активных жидких фазах, кристаллизуются с образованием упорядоченных текстур. Такие упорядоченные фазы обладают необычными теплофизическими свойствами [2], видимо, благодаря их особому состоянию, связанному с высокой дисперсностью и упорядоченностью. Описанным выше способом удается ввести в полимеры самые разнообразные органические и неорганические вещества, в том числе и мономеры [3].

Можно ожидать, что упорядоченный мономер способен полимеризоваться в полимерной матрице, как например, при полимеризации мономеров в канальных комплексах [4], в результате чего возникает возможность получения полимерных композиций. Данная работа посвящена изу-

чению возможностей введения мономеров в полимеры в процессе их растяжения в жидкой среде и последующей их твердофазной полимеризации в полимерной матрице.

В работе использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 25 мкм и кристаллического ПТФЭ толщиной 25 мкм, а также пленки высокой плотности, полученные экструзией из расплава. Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 5×15 мм вдоль направления экструзии. Полученные образцы растягивали с помощью ручных подвижных зажимов (ПЭТФ) и с помощью динамометра со скоростью 9 мм/мин в растворах акриламида. В работе использовали акриламид фирмы «Reanal». Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью установки УРС-55, ИК-спектры получали на приборе ИКС-22.

На рис. 1 представлены рентгенограммы, полученные от образцов ПЭТФ, деформированных в 60%-ном водном растворе акриламида и вы-

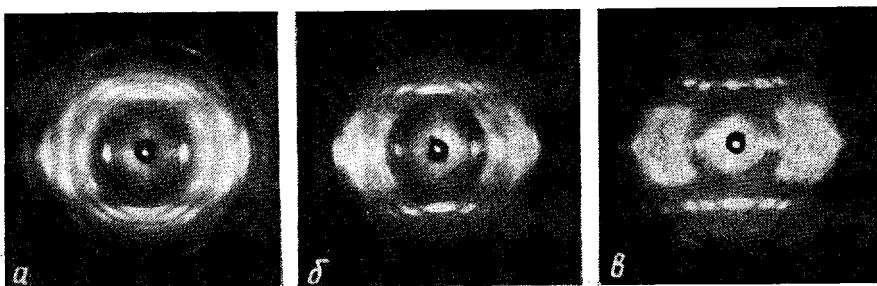


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, деформированных в водном 60%-ном растворе акриламида на 100 (а), 200 (б), 400% (с)

сушенных после растяжения при комнатной температуре с фиксированными размерами. Хорошо видно, что полученные полимерные пленки содержат упорядоченную фазу акриламида. Этот результат полностью подтверждает результат работы [1] об упорядоченной кристаллизации низкомолекулярных веществ в пористой структуре полимера, подвергнутого холодной вытяжке в жидкой среде. Вместе с тем из рис. 1 следует, что степень упорядоченности акриламида в полимерной матрице заметно зависит от величины предварительной ее деформации в растворе акриламида. Хорошо видно, что при низких степенях растяжения (100%) рефлексы акриламида несколько размыты, что свидетельствует о значительной разупорядоченности его кристаллитов; степень порядка заметно возрастает с увеличением величины вытяжки и при больших значениях деформации (400%) все рефлексы акриламида располагаются по слоевым линиям. Параллельно на рентгенограммах с увеличением степени вытяжки наряду с рефлексами от кристаллической структуры акриламида все отчетливее проявляются рефлексы самого ПЭТФ вследствие процесса его кристаллизации, впервые описанного в работе [5].

Обнаруженный эффект можно объяснить тем обстоятельством, что в процессе растяжения в жидкой среде происходит значительная эволюция пористой структуры полимера, в пустотах которой протекает кристаллизация акриламида. Подробнее этот процесс был рассмотрен ранее [6], здесь напомним лишь, что на первых этапах деформации ПЭТФ (до 150%) происходит образование сравнительно широких пор, а при дальнейшем растягивании происходит коллапс структуры с образованием очень узких асимметричных пор, хорошо ориентированных друг относительно друга. Видимо, этим обстоятельством и обусловлена описанная выше зависимость степени упорядоченности акриламида от степени вытяжки полимера.

Дальнейшее исследование было посвящено изучению возможности полимеризации акриламида в матрице ПЭТФ. Оказалось, что все рефлек-

сы акриламида исчезают на рентгенограммах (рис. 1) после выдерживания образцов ПЭТФ на воздухе при комнатной температуре в течение 3 суток. В то же время по результатам микроанализа такие образцы содержат 2,5 вес.% азота, что соответствует 12,5% содержанию полиакриламида. Исчезновение рефлексов объясняется, видимо, аморфизацией введенной фазы (полиакриламид, как известно [7], аморфный полимер).

Полученный результат позволяет сделать вывод о возможности полимеризации акриламида в твердой упорядоченной фазе, находящейся в полимерной матрице.

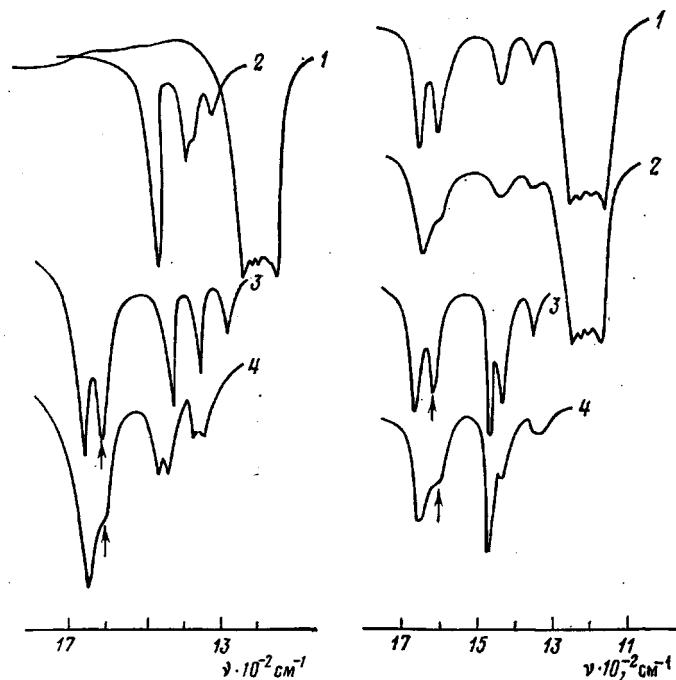


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры пленок исходных ПТФЭ (1) и ПЭ высокой плотности (2), мономера акриламида (3) и полиакриламида, полученного радиальной полимеризацией (4)

Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры пленок ПТФЭ (1, 2) и ПЭ высокой плотности (3, 4), подвергнутых холодной вытяжке в контакте с 40%-ным раствором акриламида в *n*-пропаноле: 1, 3 – пленки сразу после вытяжки; 2, 4 – пленки, выдержаные после деформации в течение 20 мин при 70°

Для получения прямого доказательства полимеризации акриламида в полимерной матрице, использовали метод ИК-спектроскопии. Однако система ПЭТФ – акриламид–полиакриламид оказывается неудобной для такого исследования: в ИК-спектрах наблюдается наложение характеристических полос компонентов, что затрудняет регистрацию изменений, происходящих в процессе полимеризации. В связи с этим для ИК-спектрологического исследования были взяты полистилен ПЭ (рис. 2, кривая 1) и ПТФЭ (кривая 2), собственные полосы поглощения которых не накладываются на полосы поглощения акриламида (кривая 3) и полиакриламида (кривая 4).

Следует отметить, что акриламид, введенный в матрицу ПЭ, образует кристаллиты, однако соответствующие рефлексы на рентгенограмме несколько размыты, что свидетельствует о значительном разупорядочении кристаллических доменов мономера.

Из сравнения кривых 3 и 4 (рис. 2) видно, что по полосе 1620 см⁻¹, (указана стрелкой), характерной для валентных колебаний. —C=C—, можно судить о превращении мономера в полимер.

На рис. 3 представлены спектры ПТФЭ и ПЭ, подвергнутых холодной вытяжке в контакте с 40%-ным раствором акриламида в *n*-пропаноле (кривые 1 и 3 соответственно), и спектры этих же полимеров, выдержаных после деформации в течение 20 мин при 70° в исходном растворе (кривые 2 и 4).

Факт полимеризации удалось подтвердить и другим способом. Введенный в полимеры акриламид удавалось количественно отмыть с помощью ацетона. В то же время нерастворимый в ацетоне полиакриламид при такой процедуре не вымывается.

Описанным выше методом в матрицу ПТФЭ удается включить 1 вес.% , а в матрицу ПЭ ~10 вес.% полиакриламид.

Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности введения в пористую структуру полимеров акриламида и его последующей полимеризации непосредственно в полимерной матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 483.
2. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 243.
3. Лапшин В. П., Штанчагев А. Ш., Ефимов А. В., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Вестн. МГУ, Химия (Рукопись депонирована в ВИНТИ № 1217-81 от 19 марта 1981 г.).
4. Кабанов В. А. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 583.
5. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 1, с. 37.
6. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, с. 2727.
7. Ростовский Е. Н., Новичкова Л. М. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 1, с. 30.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.III.1982

УДК 541.64:539.199

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ДИАМАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

Федотов С. И., Зеленев Ю. В. Федотов И. П.

В данной работе методом крутильных весов Кришнана измерена диамагнитная анизотропия полиамидного волокна (капрона) с различной степенью вытяжки (погрешность данного метода до 0,1%) и показано, что анализ кривых такого рода представляет дополнительную информацию о факторе ориентации волокон.

Исследования диамагнитной анизотропии, проведенные с нитями ПЭТФ (лавсан) различной степени растяжения, показали [1], что между анизотропией и степенью растяжения, т. е. различными отношениями длин нити после и до растяжения, существует линейная связь до степени растяжения 3,0. При этом увеличение анизотропии сравнительно невелико (10^{-6} — $6 \cdot 10^{-6}$). При степени растяжения $\sim 4,0$ диамагнитная анизотропия начина-