

элементы которого направлены ортогонально или под некоторым углом к оси волокна) [16]. Измерения относительной оптической плотности полосы поглощения 1343 см^{-1} в спектрах исходного образца волокон, зарегистрированных при разных глубинах проникновения излучения в образец, указывают на различие в степени упорядоченности приповерхностных слоев разной толщины. Так, если в слое толщиной 0,5 мкм эта величина составляет 1,30, то в слое толщиной $\sim 0,9$ мкм она меньше и равна 1,21.

ЛИТЕРАТУРА

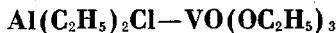
1. Эмануэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2624.
2. Заиков Г. Е., Разумовский С. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 513.
3. Вурзель Ф. Б. В кн.: Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1977, с. 5.
4. Rakowski W., Okoniewski M., Bartos K., Zawadski J. Melland Textilber., 1982, B, 63, № 4, S. 307.
5. Simionescu C. I., Macoveanu M. M., Olaru N. Acta Polymerica, 1979, B, 30, № 5, S. 241.
6. Митченко Ю. И., Чеголя А. С., Тарасова А. Г., Крылова В. В., Фенин В. А., Кукушкина С. А. III Междунар. симп. по хим. волокнам.— Калинин, 1981, с. 190 (Препринт / ВНИИСВ).
7. Jasuda H., Marsh H. C., Brandt S., Reilly C. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 4, p. 991.
8. Leclercq B., Sotton M., Baszkin A. Polymer, 1977, v. 18, № 7, p. 675.
9. Васильев С. С., Стенюшин А. П., Родз С. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 379.
10. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 336 с.
11. Липин Ю. В., Meerzon С. Л., Мякишева Л. С., Шульман М. А. Подготовка поверхности полимерных пленок перед вакуумной металлизацией. Рига: Латвийский НИИ текстильной пром-сти, 1980. 40 с.
12. Стасьев Н. И., Головачев В. И., Гусев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2291.
13. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976, 472 с.
14. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 592 с.
15. Padhye M. R., Bhat N. V., Mittal P. K. Text. Res. J., 1976, v. 46, № 7, p. 502.
16. Безрук Л. И., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1905.

Литовский научно-исследовательский
институт текстильной промышленности

Поступила в редакцию
20.IV.1983

УДК 541.64 : 547 (313.2+256.2)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ЭФИРАМИ КИСЛОТ АКРИЛОВОГО РЯДА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ



*Иванчев С. С., Спевак Л. Л., Иванчева Н. И.,
Хайкин С. Я.*

Изучение сополимеризации этилена с акрилонитрилом, акриловой кислотой и ее α -алкилзамещенными, а также с метакрилатом калия [1-4] на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ показало, что активность полярных виниловых мономеров (ПВМ) повышается с уменьшением стабильности эквимольных комплексов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}\cdot\text{ПВМ}$, в виде которых ПВМ вводились в сополимеризацию, и с увеличением электроотрицательности двойной связи ПВМ. В дополнение к изученному ряду ПВМ представлялось интересным исследовать сополимеризацию этилена со сложными эфирами α -алкилзамещенных акриловых кислот и сопоставить полученные результаты с особенностями взаимодействия указанных ПВМ с алюминийорганическими соединениями. Необходимость такого исследования объясняется еще и тем, что эфиры по сравнению с кислотами обладают большей электронной плотностью на двойной связи и в отличие

от последних в основном образуют с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ це химические соединения, а комплексы донорно-акцепторного типа [5–7].

В качестве эфиров кислот акрилового ряда в настоящей работе были использованы метилметакрилат, этиловый эфир этилакриловой кислоты (ЭЭАК), метиловый эфир пропилакриловой кислоты (МПАК) и метиловый эфир бутилакриловой кислоты (МБАК)¹.

Методика проведения сополимеризации и приготовления комплексов ПВМ с алюминийорганическими соединениями описаны в работах [2–4]. ИК-спектры сополимеров этилена с ПВМ снимали на спектрофотометре IR-4250 фирмы «Beckman» в диапазоне 600–4000 cm^{-1} . Образцы для съемок готовили горячим прессованием (275°) под давлением в виде пленки толщиной 500 мкм. Для исследования взаимодействия ПВМ с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в гептане использовали ИК-спектрофотометр в области 600–2000 cm^{-1} . Исследования проводили в жидкостной кювете с окошками из КВг в атмосфере аргона при комнатной температуре. Толщина слоя для всех измерений 0,06 мм.

Из представленных на рис. 1 кинетических кривых поглощения этилена при его сополимеризации с эфирами α -алкилзамещенных акриловых кислот видно, что, так же как и в случае кислот [4], увеличение длины

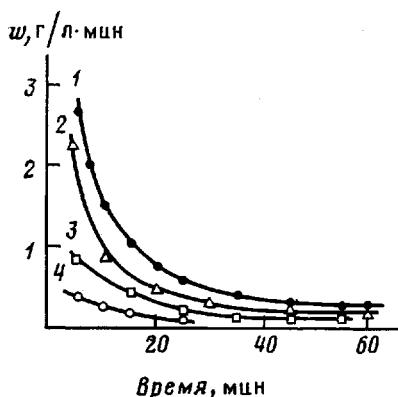


Рис. 1

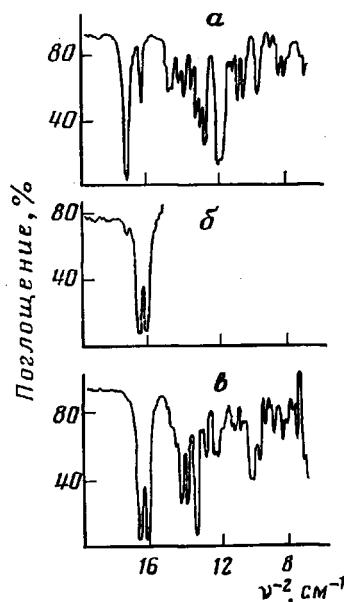


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации этилена с метилметакрилатом (1), ЭЭАК (2), МПАК (3) и МБАК (4). $[\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] = 0,3 \text{ г/л}; \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{ПВМ} = 1 : 1 \text{ моль/моль}; [\text{ПВМ}] = 75 \text{ ммоль/л; гептан; } 0,1 \text{ МПа, } 30^\circ$

Рис. 2. ИК-спектры ЭЭАК (а) и его эквимольных комплексов с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ через 5 мин после смешения реагентов (б), через 15 мин (в). $[\text{ЭЭАК}] = 0,5 \text{ моль/л}$ в гептане

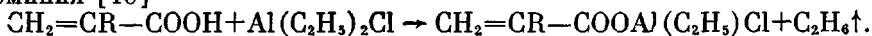
алкильного радикала при двойной связи ПВМ приводит к снижению скорости сополимеризации. Уже наличие радикала $-\text{C}_4\text{H}_9$, при атоме углерода ПВМ ингибирует процесс до такой степени, что делает невозможным проведение его в течение длительного времени (рис. 1, кривая 4). Возникновение стерических препятствий для внедрения α -олефина по связи Me–C с увеличением объема заместителя при C=C-связи ПВМ, по всей вероятности, указывает на то, что сополимеризация α -олефинов с ПВМ на комплексных металлоорганических катализаторах протекает по координацион-

¹ Мономеры были синтезированы во Львовском политехническом институте И. И. Ячинским и идентифицированы методом ИК-спектроскопии.

ному механизму. Следует отметить, что авторами работы [8] не обнаружено влияние структуры акрилового мономера на скорость сополимеризации с 4-метилпентеном в присутствии катализитических систем VOCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Кроме того, в работе [8] были получены не истинные сополимеры, а смесь гомополимеров различной степени стереорегулярности, поэтому был сделан вывод о невозможности осуществления анионно-координационного механизма при полимеризации ненасыщенных эфиров на катализаторах Циглера — Натта. По-видимому, расхождение в результатах связано с различным порядком загрузки компонентов реакции [9], а именно с приготовлением катализитического комплекса в присутствии закомплексованного ПВМ, что способствует его входению в координационную сферу металла переменной валентности, или отдельной с последующим введением акрилового мономера [8].

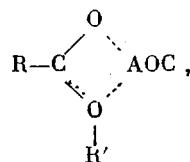
Из сопоставления кривых поглощения этилена при его сополимеризации с непредельными карбоновыми кислотами [4] и их эфирами (рис. 1) видно, что скорость сополимеризации с эфирами значительно ниже, чем с соответствующими кислотами. Низкая активность непредельных сложных эфиров в анионно-координационной сополимеризации связана с особенностями их взаимодействия с алюминийорганическими соединениями, а именно либо с участием $\text{C}=\text{C}$ -связи в комплексообразовании, либо с изменением электронной структуры исходного мономера.

Акриловые мономеры, содержащие в функциональной группе лабильный атом водорода, реагируют с алюминийорганическими соединениями с элиминированием алкана и образованием соответствующих акрилатов алюминия [10]

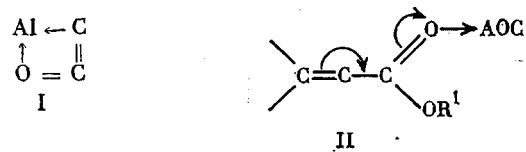


Рассматриваемое взаимодействие не приводит к существенному изменению электронной плотности $\text{C}=\text{C}$ -связи, на что указывает отсутствие сдвига характеристической полосы поглощения двойной связи в ИК-спектрах акриловых кислот и продуктов их реакции с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ [2, 4].

Для выяснения особенностей взаимодействия сложных эфиров акриловых кислот с алюминийорганическими соединениями нами подробно рассмотрены ИК-спектры ЭЭАК и его эквимольного комплекса с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, полоса поглощения карбонильной группы ЭЭАК в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ смещается в длинноволновую область ($\Delta\nu=80 \text{ см}^{-1}$), а полоса поглощения эфирной связи 1180 см^{-1} — в сторону более высоких частот ($\nu=1325 \text{ см}^{-1}$). Такое взаимное сближение частот поглощения карбонильной и эфирной групп может указывать на образование псевдохелатных структур типа



где АОС — алюминийорганическое соединение. В свою очередь, смещение частоты поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связи в сторону меньших частот ($\Delta\nu=20 \text{ см}^{-1}$) может быть вызвано как участием двойной связи в образовании комплекса (I), так и некоторой поляризацией последней со сдвигом электронного облака по направлению к электроноакцептору (II)



Возрастание интенсивности рассматриваемой полосы поглощения объясняется нарушением симметрии двойной связи. Аналогичные результаты были получены в работе [11] при изучении взаимодействия ММА с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Поскольку непосредственное участие двойной связи в образовании комплексов типа хелатов сопровождается более значительным сдвигом полосы поглощения ($\Delta\nu=60-80 \text{ см}^{-1}$) [12], по всей вероятности, следует отдать предпочтение структуре II.

Таким образом, при комплексовании алюминийорганических соединений со сложными эфирами акриловых кислот происходит поляризация двойной связи со сдвигом электронного облака по направлению к акцептору электронов — алкилу алюминия.

Согласно данным, приведенным в таблице, частота валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ иенаасыщенной этильной группы акриловых мономеров, полукачественно оцененная параметром e Алфрея и Прайса, тем выше, чем больше плотность электронного облака на связи $\text{C}=\text{C}$ для данной группы соединений может приближенно рассматриваться как характеристика электроотрицательности винильной группы. Понижение частоты колебания винильной группы при взаимодействии сложных эфиров непредельных карбоновых кислот с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ позволяет сделать вывод, что полярный фактор e эквимольных комплексов указанных соединений находится в пределах от +1,2 (акрилонитрил) до +0,77 акриловая кислота. Это согласуется с результатами по выходу сополимеров этилена с ПВМ на катализической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, приведенными в таблице.

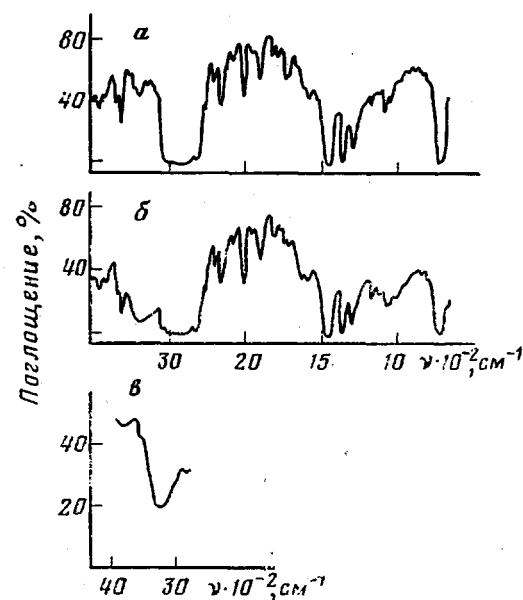
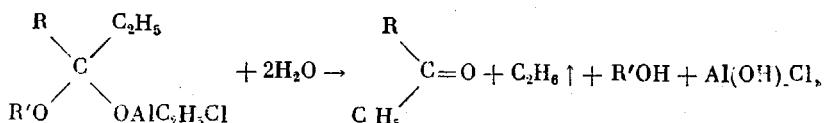
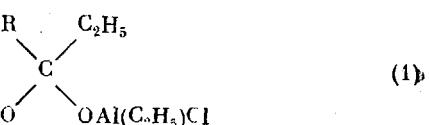


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров этилена с МБАК при введении его в сополимеризацию в мольном соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{МБАК}=1:1$ (а) и 2:1 (б); в — дифференциальный спектр б относительно спектра а в области $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

взаимодействии сложных эфиров с алюминийорганическими соединениями наблюдаются реакции присоединения, гидролиз продуктов которых при эквимольном взаимодействии реагентов дает кетоны



Влияние электроотрицательности двойной связи ПВМ и их комплексов с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ на выход сополимеров этилена с ПВМ
 (Растворитель гептан; 0,1 МПа; 30°; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)

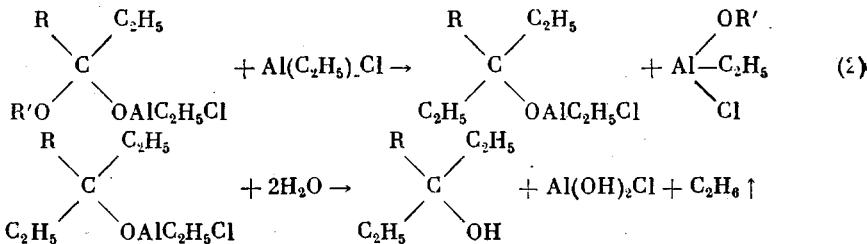
ПВМ	e^*	** $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, см^{-1}	** $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, (ПВМ · АОС), см^{-1}	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Выход сопо- лимера г/гV·ч	Литера- тура
Акрилонитрил	1,2	1615	1615	<5	800	[1]
Акриловая кислота	0,77	1635	1635	<5	3000	[2]
ЭЭАК	—	1635	1615	20	1000–1500	
Алкилзамещенная	0,6	1640	1640	<5	6000–10 000	[4]
Акриловая кислота	0,65					
Метилметакрилат	0,4	1645	1630	15	1715	
Метакрилат калия	-1,1 ***	1655	1655	<5	11 000	[3]

* Приведены по Янгу [13].

** Раствор в гептане или суспензия в вазелиновом масле.

*** Ориентировочное значение e , по данным для метакрилата натрия ($e = -1,18$) [13].

а при двухкратном избытке раствора алюминийорганического соединения в спирте



Вследствие протекания реакций (1) и (2) в ИК-спектрах сополимеров, промытых 10%-ным спиртовым раствором соляной кислоты, ацетоном и водой, при использовании в качестве сомономера эквимольного комплекса алюминийорганического соединения с эфиром кислоты акрилового ряда помимо валентных колебаний эфирных групп 1740 см^{-1} наблюдаются характеристические полосы поглощения кетона 1720 см^{-1} (рис. 3, а), а при двухкратном избытке алюминийорганического соединения — полоса гидроксильных групп 3350 см^{-1} (рис. 3б).

Суммарное количество эфиров в макромолекулах полиэтилена с учетом различных форм практически равно содержанию карбоксильных групп в полимере при сополимеризации этилена с акриловыми кислотами и составляет 0,3–2,0 мол. %.

Таким образом, исследование сополимеризации этилена со сложными эфирами акриловых кислот на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, показало, что для оценки перспективности использования акрилового соединения в качестве сомономера в анионно-координационной сополимеризации с α -олефинами кроме влияния стерических факторов и электроотрицательности двойной связи $\text{C}=\text{C}$ исходного мономера необходимо учитывать изменение ее полярности при взаимодействии с алюминийорганическим соединением. Изучение структуры сополимеров этилена со сложными эфирами акриловых кислот указало на возможность вхождения ПВМ в макроцепь в виде различных соединений с металлоорганической компонентой катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванчева Н. И., Архипова З. В., Хайкин С. Я., Карапашова Н. П. Пласт. массы, 1976, № 12, с. 16.
- Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Хайкин С. Я., Григорьев В. А. Пласт. массы, 1978, № 7, с. 23.
- Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Хайкин С. Я., Смольянова О. В. В кн.: Научн. тр. ОНПО «Пластполимер», Л., 1980, с. 71.

4. *Spiewak L. L., Iwanschev S. S., Iwanscheva N. I., Chajkin S. J., Grigorev W. A.* Plast und Kautchuk, 1982, № 1, S. 12.
5. Дубинина Л. М., Америк В. В., Кренцель Б. А., Петрова В. В., Кошевник А. Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, с. 2667.
6. Дубинина Л. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1981, 147 с.
7. Пасынкович С. Успехи химии, 1972, т. 16, № 7, с. 1208.
8. Cheellini Emo, Nocci Roberto, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 493.
9. Помогайло А. Д., Байшиганов Е., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1981, 23, № 1, с. 220.
10. Matsumura K., Fukumoto O. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 2, p. 471.
11. Конн Е. П., Михайловичева О. С., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2653.
12. Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Словохотова Н. А. Ж. общ. химии, 1967, № 37, с. 303.
13. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 615 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.IV.1983

УДК 541.64 : 539.3

ОБ ОРИЕНТАЦИОННОМ УПРОЧНЕНИИ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Зуев Ю. С.

Роль молекулярной ориентации в изменении прочности подробно исследована для жестких полимеров [1, 2]. Возможность применения общих представлений о молекулярной ориентации к эластомерам подтверждается качественным различием их сопротивления разрушению при предельном растяжении (т. е. при сильном развитии молекулярной ориентации) и при ограниченных или малых деформациях, когда молекулярная ориентация практически отсутствует [3]. Вместе с тем исследование анизотропных с закрепленной ориентированной структурой резин, а также исследование прочностных свойств изотропных резин при разной степени растяжения позволило обнаружить новое явление — их всестороннее упрочнение при одноосном растяжении [3, 4]. Оно заключается в том, что во многих случаях у ряда одноосноориентированных резин прочностные свойства возрастают как параллельно, так и перпендикулярно направлению ориентации.

Этот эффект наблюдался при определении сопротивления разрезанию одноосно-растянутых резин (до 30–200%) из СКЭП, СКБ, фторкаучука, бутил-каучука (увеличение времени до разрезания τ при постоянной нагрузке P по сравнению с нерастянутым образцом до 10 раз) [4]; резиновых смесей из нитрильного каучука СКН-40М (увеличение в 3–4 раза) [5]; сопротивления многократным деформациям резин из СКН-26 (в 1,5–2 раза) [6]; разрывной прочности резин из НК и бутадиен-стирольного каучука (в 1,5–2 раза) [7]; сопротивления истиранию по сетке резин из наирита + СКН-18, из СКН-40 (в 10 раз) [6]. Рост сопротивления разрезанию резин вдоль направления ориентации сопровождался увеличением усилий поперечного сжатия растянутого образца [8]. Кроме того, наблюдалось изменение других свойств, связанных с прочностью: снижение температуры хрупкости анизотропной резины из ДСТ-30 на 10–40° [3], возрастание вязкости однооснорастянутых смесей из СКН-40М (в 2–3 раза) [5] и замедление релаксационных процессов в резинах из этого каучука [9].

У жестких полимеров, в соответствии с теорией [1], прочность вдоль направления ориентации возрастает, а прочность перпендикулярно направлению ориентации уменьшается. Возможной причиной такого различия между эластичными и жесткими полимерами может быть возрастание