

Некоторые данные по полимеризации циклопентена на системе WCl_6 – олигодиенильные производные кремния приведены в таблице. Процесс полимеризации циклопентена с раскрытием цикла является равновесным. Равновесную концентрацию мономера в процессе *цис*-полимеризации циклопентена рассчитывали по данным работы [2]. В опытах 1–3 использовали олигоизопренильные производные, в опытах 4–6 – олигобутадиенильные. Олигодиениллитий при их синтезе получали в следующих условиях: опыт 1 – температура -30° , смесь гексан – ТГФ, содержащая

Полимеризация циклопентена (ЦП) на системе WCl_6 – олигодиенильные производные кремния

Опыт, №	Мольные отношения		Исходная концентрация ЦП, моль/л	Продолжительность полимеризации, ч	Выход полимера, % от равновесного
	ЦП : W	Si : W			
1	500	3	7,4	4	63
2	500	3	7,3	4	61
3	1000	2	6,4	4,5	55
4	500	4	6,5	2	100
5	500	4	6,8	3	40
6	500	4	7,0	1,5	74

10 об. % ТГФ, опыты 2, 3 – соответственно 0° и 50%, опыт 4 – -30° , 50%, опыт 5 (сравнительный) – 20° , растворитель – гексан. В опыте 6 использовано кремнийорганическое соединение, синтезированное из *втор*-бутиллития, бутадиена и диметилдихлорсилана в мольном отношении 2:2:1 в гексане при комнатной температуре.

Приведенные данные показывают принципиальную возможность синтеза олигодиенильных производных кремния, которые могут служить компонентом катализитической системы для получения *цис*-полипентенамира.

ЛИТЕРАТУРА

- Долгоплоск Б. А., Орешкин И. А., Кершенбаум И. Л., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Голенко Т. Г. А. с. 468505 СССР // Б. И. 1976, № 43.
- Маковецкий К. Л., Редькина Л. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 1. С. 143.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
27.VI.1986

УДК 541.64:539.3:539.124.6

**АНИГИЛЯЦИЯ ПОЗИТРОНОВ В НЕНАГРУЖЕННОМ
И НАГРУЖЕННОМ КАПРОНОВОМ ВОЛОКНЕ**

**Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бардышев И. И.,
Бартенева А. Г.**

Метод аннигиляции позитронов широко используют для исследования атомно-электронной структуры вещества. В основе метода лежит способность позитронов как античастиц аннигилировать с электронами окружающей среды, испуская жесткие аннигиляционные гамма-кванты. При этом основные характеристики процесса аннигиляции – форма кривой

угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов и время жизни позитронов целиком определяются видом волновой функции электрона и электронной плотностью в месте нахождения позитрона, поэтому характеристики аннигиляции чувствительны к изменениям микроструктуры вещества [1–3].

Особенностью процесса аннигиляции позитронов в полимерных материалах является то, что часть позитронов до аннигиляции может образовывать связанную систему позитрон – электрон – так называемый атом позитрония Ps [1, 3]. Образовавшиеся Ps за время их жизни в полимере (~ 2 нс) диффундируют в полимере на расстояние ~ 100 нм. В процессе диффузии Ps могут вступать во взаимодействие с химически активными центрами среды и с неоднородностями структуры, в частности Ps захватывается ультрапорами молекулярного размера (радиусом $0,1\text{--}1$ нм), составляющими свободный объем полимера. Захват Ps такими микропустотами приводит к увеличению среднего времени жизни Ps и появлению в кривых угловой корреляции так называемой узкой компоненты, связанной с аннигиляцией локализованных в свободном объеме атомов $n\text{-Ps}$. Форма узкого компонента определяется размером микропустот (дырок), а его интенсивность связана с концентрацией микропустот [3]. Разработана модель захвата атомов Ps , позволяющая исходя из формы узкого компонента и его интенсивности рассчитывать средний радиус микропустот – ловушек Ps и их концентрацию в полимере [4, 5]. Таким образом, метод аннигиляции позитронов позволяет получить информацию об одной из важнейших характеристик полимеров, определяющей их физико-механические свойства – свободном объеме и его изменениях под действием различных факторов.

Цель данной работы – изучение структурных изменений, происходящих в волокнах капрона под действием механической нагрузки.

Исследовали комплексную капроновую нить, состоящую из 12 волокон толщиной 25 мкм и степенью вытяжки равной четырем; нить изготовлена на Черниговском ПО «Химволокно». Структуру волокна капрона изучали как в исходном нагруженном состоянии, так и в напряженном состоянии под действием механической растягивающей нагрузки (200 МПа).

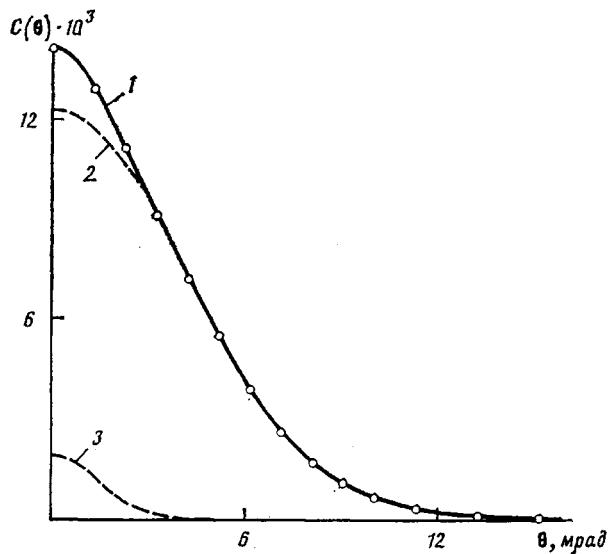
Исследование структурных изменений в капроновых волокнах проводили на установке с плоскощелевой геометрией, имеющей угловое разрешение 0,8 мрад. Источником позитронов служил изотоп ^{22}Na активностью 10^8 Бк. При такой активности величина радиационных эффектов пренебрежимо мала, так что используемый метод является неразрушающим. Средняя энергия позитронов 0,3 МэВ. Глубина проникновения позитронов в вещество 0,1–0,2 мм [1]. Счет в максимуме кривых угловой корреляции равен $2 \cdot 10^4$ имп. Фон случайных совпадений не превышал 0,5% от счета в пике. Измерения проводили при $20\text{--}22^\circ$. Экспериментальные кривые обрабатывали на ЭВМ.

Узкий компонент выделяли из экспериментальных кривых путем вычитания широкого компонента, связанного с аннигиляцией квазиволобных позитронов и «pick-off» аннигиляции атомов $o\text{-Ps}$ в матрице полимера [3]. Форму широкого компонента описывали, как принято, гауссовой кривой, параметры которой рассчитывали путем спшивания гауссианы с экспериментальной кривой в области углов $\theta > 5$ мрад, где вкладом узкого компонента можно пренебречь. Определяли полуширину W_N (ширину на половине высоты) узкого компонента и его интенсивность I_N (отношение площади узкого компонента к суммарной площади кривой) и полуширину полной кривой W .

На рисунке приведен пример экспериментальных данных: кривая угловой корреляции для капронового волокна в исходном состоянии после вычета фона, слаженная полиномом девятой степени, рассчитана путем спшивания с «хвостом» кривой угловой корреляции широкой (гауссиана) и узкой компонент.

В таблице приведены характеристики аннигиляции для капронового волокна в исходном ненагруженном состоянии, а также под действием растягивающего напряжения 200 МПа и после длительной выдержки образца под указанной нагрузкой (35 сут).

Для получения количественной информации о микроструктуре исследуемых полимерных волокон применяли модель захвата [5], описывающую процессы диффузии и захвата атомов n -Ps ультрамикропустотами сферической формы. Для определения среднего радиуса микропустот



Кривая угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов в ненагруженных капроновых волокнах: 1 – экспериментальная кривая; 2 – широкий компонент, 3 – узкий

использовали соотношение между W_N и радиусом сферической поры — ловушки атомов n -Ps [6]

$$R_V = c W_N^{-1}, \quad (1)$$

где R_V — радиус поры, нм; W_N — полуширина узкого компонента, мрад; константа $c=1,66$.

Применение модели захвата к атомам n -Ps дает следующее соотношение между I_N и концентрацией сферических ультрапор n_V [5]:

$$n_V = \frac{\lambda_p I_N}{4\pi D R_V (P/4 - I_N)}, \quad (2)$$

где P — вероятность образования позитрония; D — коэффициент диффузии Ps; λ_p — скорость аннигиляции атомов n -Ps.

Аннигиляционные характеристики капронового волокна

Материал и условия испытаний	W	W_N	I_N	$R_V, \text{ нм}$	$n_V \cdot 10^{-30, \text{ см}^{-3}}$	V_f
	мрад					
Капроновое волокно без нагрузки	$8,61 \pm 0,05$	$3,62 \pm 0,05$	$0,053 \pm 0,005$	$0,46 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,02$
Волокно под нагрузкой 200 МПа	8,63	3,16	0,041	0,52	1,7	0,10
Волокно под нагрузкой 200 МПа в течение 35 сут	8,79	3,35	0,034	0,49	1,3	0,06

Для количественных расчетов использовали следующие значения констант, входящих в уравнение (2) $\lambda_p = 1/\tau_p = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$; $D = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$; $P = 0,26$ [1, 7].

Рассчитав R_v и концентрацию ультрапор по формулам (1) и (2), можно получить величину свободного объема как совокупность ультрапор молекулярного размера в структуре полимера

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R_v^3 n_v \quad (3)$$

В результате проведенных исследований обнаружено, что в напряженных волокнах капрона R_v увеличивается по сравнению с ненапряженным состоянием и резко уменьшается их концентрация (таблица), что приводит к уменьшению величины свободного объема полимера (от 14 до 10%). Длительная выдержка напряженных образцов приводит к уменьшению среднего радиуса ультрапор и дальнейшему уменьшению их концентрации. Свободный объем при выдержке уменьшается до 6%.

По данным электронной микроскопии [8], в капроновом волокне имеются субмикропоры, возникающие при формировании волокна на боковых и концевых стыках между фибрillами и микрофибрillами. При нагружении волокна в процессе деформации эти субмикропустоты могут закрываться, а свободный объем уменьшаться. Одновременно методами малоуглового рентгеновского рассеяния [9] и электронной микроскопии [8] было обнаружено, что под действием нагрузки в волокнах капрона возникают микропоры в виде субмикротрецин. Раскрытие субмикротреции гораздо меньше ее диаметра и составляет 0,5–1,0 нм. Образование субмикротреций под действием нагрузки происходит преимущественно в аморфных областях микрофибрill путем разрыва проходных цепей. В результате оказывается, что существование в нагруженном волокне двух типов субмикропор, один из которых исчезают, а другие возникают при деформации, приводит в итоге к снижению общего числа микропор, что отражается в уменьшении концентрации n_v ультрапор – ловушек атомов Ps (таблица).

Известно, что субмикротреции представляют собой дискообразные полости с диаметром, равным поперечному размеру микрофибрillы (10–20 нм). Высота субмикротреции гораздо меньше чем диаметр и равна 0,5–1,0 нм. В отличие от малоуглового рентгеновского метода, которым определяется длина субмикротреций, метод аннигиляции позитронов чувствителен к микропустотам гораздо меньших размеров, характерных, например, для раскрытия субмикротреции. Это объясняется тем, что Ps имеет радиус ~0,1 нм и поэтому оптимальные размеры микропустот, которые «чувствует» Ps, несколько больше и составляют ~1 нм.

При длительной выдержке под напряжением в образце происходят процессы релаксации, вследствие которых исчезают («залечиваются») возникшие под действием нагрузки субмикротреции и упорядочивается структура полимера. Эти процессы приводят к дальнейшему уменьшению свободного объема образца. Изучение зависимости концентрации микропор от времени выдержки образца под нагрузкой позволило рассчитать соответствующее время релаксации, которое оказывается равным ~10⁷ с. Эта величина соответствует характерному времени процесса химической релаксации напряжения в полимерах [10]. Следовательно, процесс появления ультрамикропор в напряженном волокне сопровождается разрывом и рекомбинацией химических связей, а затем «залечиванием» их в процессе длительной релаксации напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968. 250 с.
2. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., 1974. 240 с.
3. Варисов А. З., Кузнецов Н. Н., Прокопьев Е. П., Филиппов А. И. // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 10. С. 1892.
4. Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. № 1. Р. 1.
5. Чугунова Н. Ф., Старцев В. М., Бартенев Г. М., Барышев И. И., Скворцов А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1944.
6. Hernandez J. P., Choi S. J. // Phys. Rev. 1969. V. 188. № 18. Р. 340.
7. Chuang S. Y., Tao S. J., Wilkenfeld J. M. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 2. Р. 737.
8. Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бартенева А. Г., Чалых А. Е. /Физико-химическая механика материалов. 1985. Т. 21. № 6. С. 70.
9. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, 1978. 294 с.
10. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 290 с.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1986

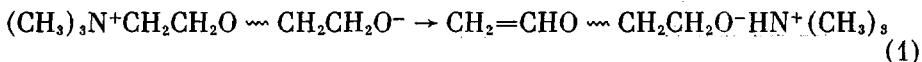
Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

УДК 541.64:547.422

СИНТЕЗ МАКРОМОНЕРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИМЕТИЛАМИНА

Казанский К. С., Птицына Н. В.

Третичные амины (ТА) – эффективные катализаторы анионной полимеризации некоторых гетероциклов. В ряде случаев инициирование происходит нуклеофильной атакой амина с раскрытием цикла и образованием цвиттер-ионных активных центров [1–3]. Четвертичные аммониевые ионы в условиях полимеризации нестабильны и распадаются, что приводит к появлению ненасыщенности. Распад происходит, видимо, по механизму Гофмана, и, поскольку полимерная цепь является единственным заместителем при азоте, способным к β -элиминированию, реакция приводит к макромолекулам с концевыми двойными связями



Их можно рассматривать как макромолекулярные мономеры (макромономеры), привлекающие в последнее время особое внимание [4, 5].

Настоящая работа посвящена анализу возможностей синтеза макромономеров ПЭО таким путем.

Триметиламин (ТМА), выделенный из солянокислого раствора реакцией со щелочью, дважды конденсировали на щелочь и испаряли в емкости вакуумной установки. Затем ТМА трижды выдерживали над натрием, каждый раз конденсируя на свежую порцию металла, и в заключительной стадии обрабатывали толуилидендиизоцианатом (при $\sim 3,6^\circ$). Такая очистка гарантирует удаление всех протонсодержащих примесей, в том числе первичных и вторичных аминов. Окись этилена (ОЭ) с государственным Знаком качества многократно конденсировали на свежий Ca_2H . Используемая ОЭ имела влажность не более 0,005%.

Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах, которые предварительно вакуумировали до 10^{-4} мм рт. ст. при нагревании стенок пламенем горелки. ОЭ и ТМА дозировали по давлению из мерных объемов. После завершения полимеризации и вакуумирования реакционной массы от непрореагировавших ОЭ и ТМА выход ПЭО определяли по весу, а полимер трижды переосаждали из изопропилового спирта при охлаждении до 5°.