

На рис. 3 представлена зависимость  $w_x$  от произведения  $p_0 \cdot q_0$  при постоянной начальной концентрации изоцианата ( $m_0$ ) и глубине превращения 50%.

Произведение констант  $kK_i$  составляет для исследованного нами случая 3,48. Возможно, что процесс тримеризации изоцианатов является разновидностью анионной полимеризации, протекающей под влиянием ионной пары, т. е. в соответствии с представлениями, развиваляемыми Шварцем для случая полимеризации виниловых мономеров органическими соединениями щелочных металлов [8].

Следует отметить, что хотя по схеме Бейхмана замыкание изоциануратного цикла с отщеплением катализатора наиболее вероятно на стадии тригера, в принципе возможны и другие варианты, например частичное образование димера или линейного полимера. Во всяком случае описано получение линейных полимеров изоцианатов под влиянием литийорганических соединений, что, по-видимому, достаточно близко к рассматриваемому случаю [9].

### Выходы

Проведено кинетическое изучение реакции тримеризации полидиендиизоцианатов под влиянием пары третичный амин — окись олефина. Процесс соответствует квазимономолекулярной реакции до глубины превращения 70—90 %. Скорость тримеризации прямо пропорциональна произведению начальных концентраций третичного амина и окиси олефина.

Высказано предположение, что реакция тримеризации является особым случаем анионной полимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
24 X 1968 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. I. H. Saunders, K. C. Frish, Polyurethanes, N — L, 1963, p. 1.
2. B. D. Beitchman, Пат. США 3 179 628; Chem. Abstrs., 59, 1963, 1965.
3. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шибакова, Авт. свид. СССР, № 224060, 1964, Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
4. Л. И. Корпусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии 5, 125, 1966.
5. B. D. Beitchman, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 5, 35, 1966.
6. E. S. Naggcott, Brit. Plastics, 26, 120, 1953.
7. A. M. Eastham, Canad. J. Chem., 29, 575, 1951; 29, 585, 1951.
8. M. Szwarc, I. Smid, Химия и технол. полимеров, 5, 3, 1965.
9. G. Natta et al., Makromolek. Chem., 56, 200, 1962.

УДК 678.01:53

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРОВ К КИСЛОРОДУ И ИХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ

**И. А. Захаров, Т. В. Шакина, В. Б. Алексовский**

Исследование кислородопроницаемости полимеров представляет известный теоретический интерес, ибо эта характеристика играет определяющую роль в кинетике фото- и термоокислительных процессов в полимерах, выцветания красителей, введенных в полимеры, радиационно-окислительной деструкции и т. п. По величине газопроницаемости можно сделать не-

которые выводы о подвижности звеньев в цепи полимера и плотности их упаковки.

Существующие методы определения кислородопроницаемости ограничены необходимостью изготовления пленки или блока, микродефекты в которых могут искажать результаты. Ниже мы покажем, что истинную кислородопроницаемость полимера можно определить по кинетике модельного бимолекулярного процесса, происходящего в полимере с участием кислорода. Чрезвычайно удобным в этом отношении является процесс тушения кислородом люминесценции полимеров. Исследование тушения в газовой фазе [1] показало, что такой процесс не требует энергии активации, а вероятность тушения при соударении весьма велика; для трипафлавина, например, больше  $10^{-2}$ . Поэтому даже в наиболее проницаемых органических полимерах скорость процесса определяется исключительно подвижностью растворенного кислорода, а каждая встреча кислорода с возбужденной молекулой неизбежно приводит к дезактивации последней независимо от ее природы. Тогда при малой концентрации возбужденных частиц кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dc}{dt} = I_0 - \frac{c}{\tau_0} - 6\lambda P_{cp}, \quad (1)$$

где  $P = D\sigma$ . Здесь  $c$  — концентрация возбужденных частиц,  $\tau_0$  — время их жизни,  $I_0$  — скорость их образования,  $c / \tau_0$  — скорость их излучательной дезактивации равная интенсивности свечения  $I$ ,  $6\lambda P_{cp}$  — скорость дезактивации возбужденных частиц кислородом, давление которого в газовой фазе равно  $p$  (константа скорости последнего процесса получена согласно [2]),  $\lambda$  — минимальное расстояние, на которое должна переместиться молекула кислорода, чтобы полностью поменять своих соседей. Для конденсированных фаз это расстояние равно диаметру молекулы пенетранта,  $P$  — кислородопроницаемость полимера,  $D$  — коэффициент диффузии кислорода в полимере. Возбужденные частицы предполагаются неподвижными.  $\sigma$  — растворимость кислорода в полимере.

При равновесии  $dc/dt = 0$  и, согласно (1),

$$I = \frac{I_0}{1 + kp}, \quad (2)$$

где  $k = 6\lambda\tau_0P$ . Если  $P$  выражено в  $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , а  $k$  — в  $\text{атм}^{-1}$ , то, так как  $\lambda = 3 \text{ \AA}$ , а  $\tau_0 = 0,1 \text{ сек}$ . [1], расчетная формула приобретает вид:

$$P = \frac{22,4 \cdot 10^8 k}{6 \cdot 3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \cong 2 \cdot 10^{-12} k \quad (3)$$

Пока  $I_0/I < 2-10$ , а в некоторых случаях и вплоть до  $I_0/I = 60$ , тушение хорошо описывается формулой вида (2). Поэтому измерение  $k$  сводится к измерению давления кислорода, при котором интенсивность послесвечения уменьшается вдвое. Методика измерений уже описана [3]. В зависимости от характера задачи и проницаемости полимера тушение исследовали или в вакууме, или в тоже индифферентного газа определенной влажности, или при повышенных давлениях кислорода. В одних случаях использовали люминесценцию собственных примесей полимера, возбуждающую ртутной лампой СВД-120А, в других в полимер вводили активатор (трипафлавин, трифенилен) из растворителя, в котором этот полимер набухает. Если дисперсность полимера велика (порошки, волокна, ткани, пленки), равновесная данному давлению концентрация кислорода в полимере устанавливается достаточно быстро (1-2 мин.), и интенсивность

послесвечения изменяется практически одновременно с изменением парциального давления кислорода в газе. То же наблюдается и при исследовании низкодисперсных образцов, если активировать только их тонкий приповерхностный слой.

Кислородопроницаемость полимера зависит от колебаний в его химическом составе, от содержания пластификатора в нем, от технологических условий изготовления образца, влияющих на структуру полимера, и т. п. Поэтому в литературе для кислородопроницаемости данного типа полимера

**Сравнение кислородопроницаемости полимера  $P$  и чувствительности его послесвечения к кислороду  $k$**

Полимер *	$2 \cdot 10^{-11} k, atm^{-1}$	$P, \frac{cm^3}{cm \cdot sek \cdot atm}$	Примечания
Этилцеллюлоза	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	[4]
Полистирол	$9 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Оценена по водородопроницаемости [5]
Полипропилен	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	[4]
Ацетат целлюлозы	$8 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$	[4]
Политрифторхлорэтилен	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	[6]
Полиэтилентерефталат	$4 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	[4]
Полиамид	$6 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	[4]
Гидратцеллюлоза	$2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	К влажному газу [7]
Поливиниловый спирт	$4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-12}$	Оценена по водородопроницаемости [5] для влажного газа [7].

\* Использовались промышленные образцы полимеров.

нередко приводятся значения, различающиеся более, чем в 2 раза. По тем же причинам чувствительность образца к тушению, хотя и определяется с погрешностью всего 10 %, может весьма существенно отличаться для различных образцов полимера одного вида. Например, чувствительность двух промышленных образцов ацетата целлюлозы с различным содержанием ацетильных групп расходилась в 2,5 раза, чувствительность влажной целлюлозы на порядок выше чувствительности сухой, а чувствительность полипропиленового волокна в 4 раза выше чувствительности ткани из этого полимера. Эти обстоятельства позволяют считать, что значения кислородопроницаемости, определенные нами, хорошо совпадают с литературными данными (таблица). Люминесцентно-кинетический метод дает, по-видимому, точное значение кислородопроницаемости исследуемого образца полимера.

### Выводы

Из теоретических соображений получено выражение, связывающее чувствительность люминесценции полимеров к кислороду с их кислородопроницаемостью. Величины, рассчитанные по чувствительности кислородопроницаемости, хорошо совпадают с величинами, определенными классическим методом.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
25 X 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Захаров, Диссертация, 1964; И. А. Захаров, В. Б. Алексковский, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 348, 1964; Оптика и спектроскопия, 26, 92, 1969.
2. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
3. И. А. Захаров, В. Б. Алексковский, Ж. физ. химии, 40, 985, 1966.
4. V. Stappett, H. Jasuda, High polymers, v. 20, Crystalline olefin polymers, pt. II, p. 144; Interscience publishers, N. Y., 1964.
5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 496, 498.
6. К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1968, стр. 245.
7. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 220.

УДК 678.01:53:66.095.26-13

### ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ-МАТРИЦЫ НА ОРИЕНТАЦИЮ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев, Н. М. Казимирова*

За последние годы достоверно установлено, что при прививке на ориентированные системы привитые цепи в некоторых случаях также являются ориентированными [1—6].

Во всех случаях ориентация достигается непосредственно в процессе синтеза. В большинстве работ эффект влияния подложки на ориентацию исследован при прививке из газовой фазы. В этом случае прививка осуществляется в адсорбированном слое при одностороннем влиянии подложки на рост привитых макромолекул, что и приводит к направленному росту последних вдоль оси ориентации исходной подложки-матрицы. Однако в работе [3] наблюдали ориентацию привитых цепей при прививке из жидкой среды в набухшем состоянии на вытянутых целлюлозных волокнах, что, возможно, объясняется наличием в последних микро каналов, в которых и происходит ориентированный рост привитых цепей.

Таким образом, ориентирующее действие в принципе проявляется как в газовой, так и в жидкой средах, возможно, по разным механизмам.

В связи с вышеизложенным представляло интерес исследование влияния растворителя на указанный эффект для случая, когда исходная подложка-матрица слабо в нем набухает. В этом случае скорость прививки лимитируется диффузией мономера через привитый слой, и прививка, как правило, носит объемно-поверхностный характер. Рост привитых цепей в этом случае происходит на границе раздела фаз, и привитые цепи принимают конформации, наиболее выгодные с термодинамической точки зрения. По всей вероятности, в полярных растворителях, где имеется сильное взаимодействие между растворителем и привитой полярной макромолекулой, влияние подложки на ориентацию будет сказываться меньше, чем в неполярных, где взаимодействие привитая цепь — растворитель менее значительно. Нами было исследовано влияние условий прививки на ориентацию привитых цепей полиглицидилметакрилата (ПГМА) на вытянутом полиэтилене с помощью ИК-спектроскопии в поляризованном свете.

Прививку глицидилметакрилата (ГМА) на полиэтилен высокого давления осуществляли из жидкой фазы с использованием чистого ГМА и его растворов из разных растворителей. Применили прямой метод прививки и способ с предоблучением. Методика и кинетика прививки ГМА на полиэтиленовую пленку подробно описаны в работах [7—8]. Измерение дихроизма проводили на приборах UR-10 и ИКС-14 с по-