

десорбционные ветви изотермы совпадают, что является признаком макропористой структуры адсорбентов.

Таким образом, чем больше органическая группа у атома кремния, тем меньше содержится сорбционных пор и тем хуже идет образование развитой пористой структуры полиорганосилоксановых адсорбентов. Это обстоятельство, очевидно, связано с преобладанием при поликонденсации процессов внутримолекулярной циклизации и преимущественно глобулярным строением образующихся полиорганосилоксановых ксерогелей.

Выводы

1. Вискозиметрическим методом найдено, что на процесс конденсационного структурообразования влияют размер и природа органической группы полиорганосилоксанов; по скорости гелеобразования их можно расположить в следующий ряд: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} > (\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n > (\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1,5})_n > > (\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_n$.

2. При определении оптической плотности установлено, что структурообразование продолжается в гелях кремниевой кислоты и полиметилсилоксана после застудневания, при этом процесс роста макромолекул для геля кремниевой кислоты происходит почти в 2 раза быстрее, чем для полиметилсилоксана; последний образует более крупные глобулы.

3. С увеличением размера органического радикала от CH_3 до C_2H_5 получены более крупно- и макропористые рыхлоупакованные структуры кремнийорганических адсорбентов с малым содержанием сорбционных пор.

Институт физической химии
АН УССР им. Л. В. Писаржевского

Поступила в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Слинякова, Авт. свид. 168271; Бюлл. изобретений, 1965, № 4, 23.
2. Г. Б. Будкевич, И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк, Авт. свид. 215884; Бюлл. изобретений, 1968, № 14, 12.
3. И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк, Колloidн. ж., 24, 617, 1962.
4. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, Ю. В. Левин, Докл. АН СССР, 166, 593, 1966.
6. И. Б. Слинякова, В. В. Нижник, И. А. Усков, В. П. Соломко, А. С. Нижник, Колloidн. ж., 28, 123, 1966.

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМОРФНОГО ВИНИЛАЦЕТАТА

И. Г. Гусаковская

В [1–3] показано, что пост-полимеризация аморфного винилацетата (ВА) после облучения при 77° К протекает в области β -перехода (размягчение стекла). Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетических закономерностей пост-полимеризации.

Методика эксперимента

Пост-полимеризацию ВА исследовали калориметрическим методом, описанным в [1, 4]. Чувствительность регистрирующей схемы составляла $\sim 10^{-7}$ кал/сек при отношении сигнала к шуму, равном 2; скорость размораживания не превышала 0,27 град/мин. Поскольку чувствительность калориметра меняется с температурой, при расчете тепловых эффектов величины всех ординат отклонения приводили к их

значению при комнатной температуре, а также к постоянной навеске вещества, равной 1 г. Экспериментальные кривые были исправлены с учетом постоянной времени калориметра (38 сек. [5]).

ВА облучали γ -квантами при 77°K дозой 4,4 Мрад при мощности дозы 4,4 Мрад/час. Все эксперименты проводили на невакуумированном веществе, как в работе [2].

Определение молекулярного веса поливинилацетата (ПВА) проводили следующим образом: при определенных температурах вынимали кювету с веществом из калориметра и очень быстро (опуская в кипящую воду) разогревали его до плавления; непрореагировавший мономер откачивали. Молекулярный вес полученного полимера определяли вискозиметрически в метилэтилкетоне при 298°K .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Определение зависимости эффективной константы скорости роста полимерной цепи k_p от T . Рис. 1 показывает, что при разогреве облученного ВА β -переход записывается в таком же виде, как и в необлученном мономере (минимум на кривой 1). После того как разморозится $\sim 40\%$ всех молекул, начинается полимеризация. Область полимеризации расположена в интервале $121-145^{\circ}\text{K}$. По ходу разогрева при разных T определяли скорость полимеризации $w = k_p \cdot [M][A]$, где $[M]$ и $[A]$ — текущие концен-

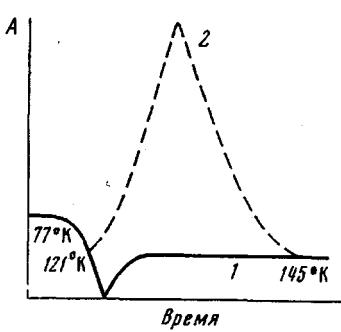


Рис. 1

Рис. 1. Термограмма разогрева необлученного (1) и облученного при 77°K дозой 4,4 Мрад ВА (2). A — скорость тепловыделения

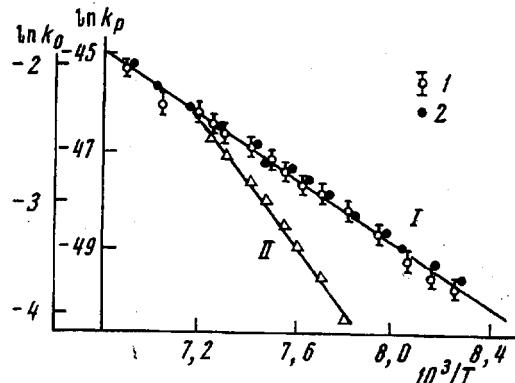


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\ln k_p$ (I) и $\ln k_0$ (II) от температуры. Точки, найденные в предположении о гибели активных центров (I) и об отсутствии их гибели до максимума на кривой полимеризации (2)

трации молекул мономера и активных центров соответственно. w и $[M]$ рассчитывали из экспериментальной кривой. В предположении, что передача цепи отсутствует, вычисляли величину $[A]$, зная выход полимера и его молекулярный вес в каждой точке кривой размораживания. Проведенные нами измерения \bar{M}_v по ходу полимеризации показали, что в аррениусовых координатах его зависимость от T представляет собой прямую линию; эффективная энергия активации $E_{M_v} = 1,7 \pm 0,3$ ккал/моль. Абсолютная величина молекулярного веса возрастает с увеличением T от $1,8 \cdot 10^4$ до $5,7 \cdot 10^4$.

Расчет по ходу разогрева показал, что концентрация активных центров $[A_i]$, прореагировавших в каждой области, равна числу образовавшихся полимерных молекул, проходит через максимум. Общее начальное число активных центров $[A_0]$ равно сумме $[A_i]$ по всем областям. Мы предположили, что в первой области (при 121°K) в реакцию вступают все $[A_0] = \sum [A_i]$, а $w_{121^{\circ}} = k_p[M][A_0]$; во второй области — $[A_0 - A_1]$, где $[A_1]$ — число активных центров, прореагировавших в первой области, и $w_2 = k_p[M][A_0 - A_1]$; в третьей $[A_0] - [A_1 + A_2]$ и т. д. При таком предположении центры, образовавшие полимер в каждой области, считаются

«погибшими» и не участвуют в дальнейшей реакции роста. Определив концентрацию активных центров, вступающих в реакцию в каждой области, мы смогли рассчитать величины k_p и найти зависимость k_p от T . Как видно из рис. 2, зависимость $\ln k_p$ от $1/T$ представляет собой прямую. Первые три точки кривой рис. 2 (наиболее низкотемпературные) были исправлены с учетом размораживания подвижности в процессе β -перехода: в первой точке разморожено только $\sim 40\%$ молекул мономера и активных центров, во второй — 70, в третьей — 93%. Энергия активации роста E_p имеет величину 6,7 ккал/моль.

Аррениусовская зависимость k_p от T и величина энергии активации остаются прежними, если предположить, что активные центры вообще не гибнут до максимума на кривой полимеризации (рис. 2, точки 2), т. е., по-видимому, истинная величина E_p не отличается от 6,7 ккал/моль. Абсолютные значения k_p меняются в пределах $10^{-24} — 10^{-22}$ см³/сек, предэкспонент равен $8 \cdot 10^{-12}$ см³/сек.

Предложенная схема расчета активных центров справедлива, если отсутствует передача цепи. При жидкофазной полимеризации ВА различие в энергиях активации реакций роста, передачи на мономер и обрыва приводит к сложному характеру температурного хода степени полимеризации [6]; установлено, что реакция передачи на мономер имеет энергию активации ~ 10 ккал/моль, т. е. константа передачи столь резко падает с T , что уже, начиная с 240° К, степень полимеризации начинает определяться только соотношением констант роста и обрыва. Тем более при 120—140° К влияние передачи на длину полимерной цепи вряд ли можно принимать в расчет.

Реакция обрыва полимерной цепи. При твердофазной полимеризации ВА, для которого предположена ионная природа активного центра [2], по-видимому, наиболее вероятен линейный обрыв полимерной цепи. Полученная нами температурная зависимость молекулярного веса полимера указывает на то, что и константа скорости реакции обрыва должна зависеть от T . Поскольку в данном случае (в отсутствие передачи) $\bar{P} = w_p/w_o$, где \bar{P} — степень полимеризации, w_p — скорость роста, w_o — скорость обрыва, то $E = E_p - E_o$ и величина энергии активации обрыва E_o равна 5 ккал/моль.

$$\text{В случае линейного обрыва } \bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_o} \quad \text{где } k_o \text{ — константа скорости обрыва.}$$

Как видно из рис. 2, в аррениусовых координатах зависимость k_o от T является линейной; $E_o = 5,4 \pm 0,5$ ккал/моль, что хорошо совпадает с величиной, полученной из соотношения $E_p = E_p - E_o$. Абсолютная величина k_o в интервале 121—145° К меняется от $8 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ молекул/сек.

Таким образом, твердофазная пост-полимеризация аморфного ВА, протекающая в области β -перехода, кинетически близка к экстраполированным к низким температурным закономерностям жидкофазной полимеризации. Наблюдающаяся аррениусовская зависимость k_p и k_o от T с указанными энергиями активации сохраняется только в интервале $T = 121—145$ ° К, где вещество находится в квазижидком состоянии.

Выводы

- С помощью калориметрической методики исследованы кинетические закономерности радиационной твердофазной пост-полимеризации аморфного винилацетата.

- Показано, что пост-полимеризация протекает только в области β -перехода (121—145° К) и кинетически близка к экстраполированным к низким температурным закономерностям жидкофазной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

- И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 2, 46, 1968.
- И. Г. Гусаковская, В. Г. Никольский, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 4, 434, 1970.
- И. Г. Гусаковская, Высокомолек. соед., А14, 1649, 1972.
- И. Г. Гусаковская, Заводск. лаб., 33, 652, 1967.
- Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 69.
- С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Химия», 1965, стр. 244; В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-Заде, Г. Т. Нестерук, Высокомолек. соед., 6, 1434, 1964.

УДК 541.64:547.4

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л. В. Алферова

Исследование влияния электронодонорных соединений на процесс полимеризации циклических окисей посвящено сравнительно мало работ.

Согласно данным Саегусы [1], в отличие от аминов, тетрагидрофуран (ТГФ) и ацетон не оказывают заметного влияния на полимеризацию трехчленных циклов. Серный эфир и диоксан, как показано Кокли [2] на при-

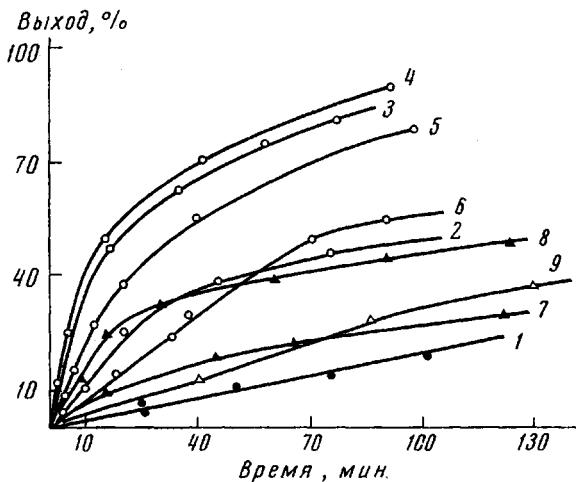


Рис. 1. Полимеризация БЭГ в хлорбензole на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:0,5) в присутствии различных количеств ТГФ и 1,4-диоксана и ацетилацетона:

1 — без добавок, $[\text{TGF}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1$ (2), 2 (3), 4 (4), 10 (5), 60 (6); $[\text{диоксан}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 2$ (7), 4 (8); $[\text{ацетилацетон}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1$ (9). Здесь и на рис. 2, 3 концентрация мономера 1,77, катализатора — 0,05 моль/л, 60°

мере полимеризации окиси пропилена на каталитической системе $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:0,5), снижают скорость полимеризации. По мнению Кокли, этот эффект обусловлен уменьшением числа активных центров вследствие образования неактивного комплекса.

Нами обнаружено ускоряющее влияние пятичленной окиси, в частности ТГФ, и других электронодонорных соединений на полимеризацию