

## Выводы

Показана возможность синтеза привитых сополимеров целлюлозы или метилцеллюлозы с поликарбонатом при щелочной полимеризации капролактама, катализируемой алкоголятами целлюлозы или метилцеллюлозы.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
13 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

- Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1625, 1959.
- З. А. Роговин, У Жун Жуй, Высокомолек. соед., 1, 1630, 1959.
- О. Вихтерле, И. Шебенда, И. Каличек, Химия и технол. полимеров, 7, 39, 1961.
- Н. Р. Schwenkег, Е. Рассе, Tappi, 46, 665, 1963.
- М. С. Прокофьева, Диссертация, 1960.

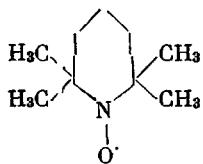
УДК 541.64 : 547.21

## СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С—Н-СВЯЗИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

*А. Г. Склярова, Ф. Бранзоли, А. М. Вассерман*

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию окисления полимеров, подробно изучается кинетика процесса, его отдельные элементарные стадии и особенности окисления полиолефинов по сравнению с низкомолекулярными соединениями [1—3]. Однако часто возникает вопрос, различается ли реакционная способность С—Н-связей в полимерах и низкомолекулярных соединениях. Эту задачу можно решить, используя стабильные азотокислые радикалы.

В этой работе мы исследовали кинетику реакции отрыва атома водорода стабильным радикалом

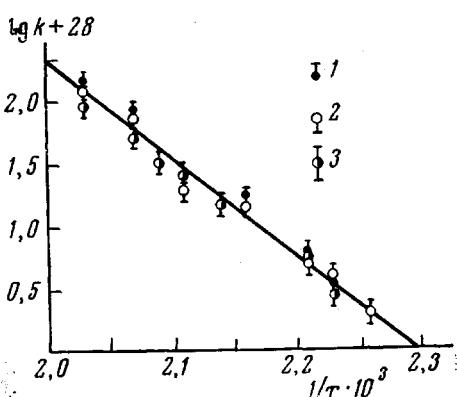


от полиэтилена и низкомолекулярных углеводородов—цетана и *n*-гептана. Цетан и гептан тщательно очищали по методикам, описанным в [4]. Полиэтилен фирмы Монтекатини — Эдисон (Италия) низкого давления, полученный на катализаторе Циглера—Натта, плотность 0,95, молекулярный вес 80 000, кристалличность ~ 70%, содержание титана ~  $0,15 \cdot 10^{-4}$  вес. %, использовали без предварительной очистки. По данным ИК-спектроскопии CH<sub>3</sub>-групп и связей C=C в полимере не обнаружено. Радикал вводился в полимер из паров. Для равномерного распределения радикала в образце вакуумированная ампула с полимером, в который введен радикал, прогревалась при 80—90° в течение 2 час. Реакцию в интервале

температуру 175—220° проводили в резонаторе ЭПР-спектрометра; точность термостатирования  $\pm 0,5^\circ$ . Реакция азотокисных радикалов с углеводородами протекает по следующей схеме:



Очевидно, что  $k_2 \gg k_1$ . Здесь RH — молекула гидроксиламина, образующаяся при отрыве атома H стабильным радикалом  $R \cdot$  от углеводорода  $rH$ . Справедливость предложенной схемы проверялась неоднократно [5]; в бензоле, где реакция отрыва затруднена, гибель и превращение стабильных радикалов не имеют места. Начальная концентрация радикала  $\sim 10^{17}$  спин/ $cm^3$ . На рисунке представлена зависимость  $\lg k_1$  от  $1/T$  для реакции радикала с цетаном, *n*-гептаном и полизтиленом (константу во всех случаях рассчитывали на одну вторичную C—H-связь). Как видно из приведенных данных, энергия активации этой реакции  $E = 34 \pm \pm 1,5$  ккал/моль и предэкспоненциальный множитель  $K_0 = (1,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} cm^3/\text{сек}$  оказались одинаковыми для полизтилена и низкомолекулярных углеводородов. Это означает, что реакционная способность связи C—H в полизтилене и низкомолекулярных углеводородах в реакции отрыва атома H практически одинакова. Кроме того, полученные результаты показывают, что в полимере отсутствуют реакционноспособные микропримеси, которые могли бы реагировать с радикалом.



Зависимость  $\lg k_1$  от  $1/T$  для реакции азотокисных радикалов с *n*-гептаном (1), цетаном (2) и полизтиленом (3)

## Выходы

Изучена кинетика реакции отрыва атома водорода стабильными азотокисными радикалами от полизтилена (в расплаве), цетана и *n*-гептана. Найдено, что реакционная способность C—H-связей в этих соединениях практически одинакова.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 30, 1970.
2. В. В. Харитонов, П. А. Иванченко, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б11, 688, 1969.
3. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 1812, 1969.
4. А. Вайсбергер, Органические растворители, изд-во иностр. лит., 1958.
5. А. Л. Бучаченко, Диссертация, 1968.