

лярной области вследствие исправления, характер $[\eta]$ -распределения (бимодальность) сохраняется. Кроме того, требование равенства площадей I и II (рис. 2, a) как оценки достоверности данных фракционирования лучше выполняется в случае исправленных результатов, поскольку исключается ошибка при экстраполяции правой ветви кривой в сторону больших значений $[\eta]$.

В заключение авторы считают своим долгом выразить глубокую признательность С. Я. Френкелю за ряд ценных замечаний при обсуждении вопросов, затронутых в работе.

Выводы

1. В предположении о равенстве концентраций маточного раствора и раствора, образующего *i*-ю гель-фракцию к моменту ее выделения, и аддитивности свойств фракций предложен метод исправления результатов фракционирования дробным осаждением, учитывающий эффект захвата части фракций раствором и позволяющий избежать серьезных ошибок при интерпретации кривых молекулярно-весового распределения (МВР), особенно для высокомолекулярных полимеров.

2. Показано, что в результате исправления МВР линейного высокомолекулярного полиэтилена, полученного на растворимых каталитических системах, имеющего бимодальную функцию распределения, ширина МВР увеличивается от 3,0 до 4,9, приближаясь к истинному. При этом бимодальность МВР сохраняется.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы исследования полимеров, под ред. А. Н. Праведникова, Изд-во иностр. лит., 1961.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
3. A. Broda, T. Niwińska, S. Polowinski, J. Polymer Sci., 29, 183, 1959.
4. G. Beall, J. Polymer Sci., 4, 483, 1949.
5. R. Koningsveld, C. A. F. Tijmman, J. Polymer Sci., 39, 445, 1959.
6. C. F. Booth, L. R. Beason, J. Polymer Sci., 42, 81, 1960.
7. Н. М. Чирков, Э. А. Фушман, В. И. Цветкова, Л. Н. Распопов, Авт. свид. 146939, 1961; Бюлл. изобретений, 1965, № 3.
8. P. S. Francis, R. C. Cooke, J. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453, 1958.

УДК 541.64 : 547(381 + 288.4)

КИНЕТИКА БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРОЛЕИНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИМОВ

Н. Г. Коральник, Б. Э. Геллер

Известно, что оксимы являются ингибиторами процесса полимеризации различных винильных мономеров [1]. Но в [2, 3] было установлено, что под влиянием оксимов в присутствии небольших количеств тидроксилсодержащих соединений акролеин полимеризуется в блоке с образованием прозрачных стекол.

В настоящей статье представлены результаты изучения кинетики блочной полимеризации акролеина в присутствии оксимов.

В работе использовали акролеин, тщательно очищенный и осущеный цеолитом марки KA; n_D^{20} 1,3992. Оксим акролеина синтезировали по методике [4]; оксимы пропионового альдегида, бензальдегида и ацетона — по методике [5].

Кинетику блочной полимеризации акролеина в присутствии различных оксимов исследовали вискозиметрическим и дилатометрическим методами при 0 — 20° ($\pm 0,1^\circ$). Предварительно проводили калибровку путем определения степени конверсии мономера весовым способом.

Существенным недостатком вискозиметрического метода является невозможность изучения процесса полимеризации акролеина при степенях конверсии более 20%, так как вязкость реакционной среды резко возрастает. Дилатометрический метод [6] лишен этого недостатка. Весь комплекс кинетических исследований, проведенных вискозиметрическим методом, был воспроизведен при дилатометрических измерениях. Это позволило сопоставить выводы, вытекающие из рассмотрения экспериментальных данных, полученных обоими способами.

Полиакролеин, полученный методом блочной полимеризации при низких степенях конверсии (до 15—20%), растворим в диметилформамиде, сернистой кислоте и растворах бисульфита натрия. Молекулярный вес

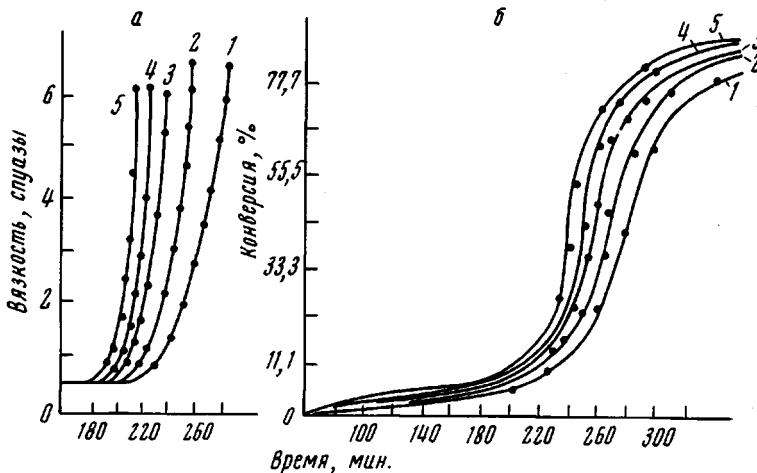


Рис. 1. Кинетика блочной полимеризации акролеина при 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20° (5); *a* — вискозиметрический, *b* — дилатометрический методы

свежеосажденных продуктов невелик, о чем свидетельствуют низкие значения характеристической вязкости — $0,02$ — $0,06$. При хранении растворов полимера в диметилформамиде их вязкость возрастает, что, по-видимому, можно объяснить спонтанной полимеризацией за счет ранее образовавшихся «живых» цепей.

Процесс полимеризации начинается после длительного индукционного периода τ , который в интервале температур от 0 до 20° в среднем продолжается 180 — 200 мин. (рис. 1). Стадия роста цепи при блочной полимеризации акролеина (об этой стадии можно судить по резкому нарастанию вязкости (рис. 1, *a*) или уменьшению объема системы (рис. 1, *b*)) завершается за относительно короткий промежуток времени. Такой аномальный ход кинетических кривых наблюдается при блочной полимеризации, когда образующийся полимер нерастворим в своем мономере, и полимеризация с самого начала протекает с большой скоростью. В высоковязкой среде скорость роста макромолекул во много раз превышает скорость обрыва цепи, что, очевидно, обусловлено проявлением гель-эффекта. Кинетические кривые, полученные дилатометрическим способом (рис. 1, *b*), имеют S-образный характер, причем верхняя асимптотическая ветвь соответствует высоким степеням конверсии, которые не удавалось наблюдать при вискозиметрических измерениях (рис. 1, *a*). На величину τ существенно влияет количество взятого в реакцию оксима и особенно воды (или другого гидроксилсодержащего агента), которые по-видимому, играют роль сокатализатора реакции полимеризации. С увеличением содержания

жания в реакционной среде оксима происходит сокращение индукционного периода и некоторое понижение температуры разложения. Применение различных оксимов в качестве катализаторов ведет к изменению продолжительности индукционного периода и времени полимеризации, однако химическое строение полимеров не меняется (табл. 1).

Химическая природа и количество гидроксилсодержащего компонента в катализирующей системе, не изменяя общего характера кинетических кривых процесса полимеризации, влияют на длительность индукционного периода. Увеличение содержания воды в системе ускоряет блочную полимеризацию акролеина в большей степени, чем увеличение содержания спиртов, а при полимеризации акролеина в среде воды в присутствии оксимов индукционный период сокращается до 10—12 мин.; при этом полиакролеин получается в виде порошка.

Таблица 1
Характеристика продуктов полимеризации акролеина в присутствии различных оксимов
(Сокаталитатор — вода (2 мол. %), 20°)

Катализатор (2 мол. %)	Катализатор (2 мол. %)		
	Время, необходимое для отверждения, часы	Количество альдегидных групп, мол. %	Количество двойных связей, мол. %
Оксим акролеина	12	13—15	57—58
Оксим пропионового альдегида	12	12—13	58—60
Оксим ацетона	28	12—14	62—63
Оксим бензальдегида	32	12—14	56—58

Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле спирта (например, в ряду: метанол, этиленгликоль, глицерин) при одинаковом мольном их содержании ведет к сокращению продолжительности индукционного периода; T_p (температура разложения) продуктов изменяется в пределах 180—190°.

Таблица 2
Зависимость константы суммарной скорости процесса блочной полимеризации от температуры

T, °C	Вискозиметрический метод		Дилатометрический метод	
	$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹	n	$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹	n
0	1,63	1,02	1,45	1,01
5	2,14	1,11	1,77	1,01
10	2,41	1,01	1,81	1,10
15	2,61	1,07	2,00	1,08
20	2,75	1,05	2,10	1,01

Введение в акролеин гидрохинона или других ингибиторов процесса свободно-радикальной полимеризации не отражается на кинетике полимеризации и не оказывается на химическом строении полимера. Повышение температуры ведет к сокращению τ . Кроме того, с изменением температуры полимеризации изменяется химическое строение полимера: чем ниже температура полимеризации, тем выше содержание в полимере двойных связей и ниже содержание альдегидных групп и тем легче он растворим в органических растворителях. На основании полученных экс-

периментальных данных по уравнению

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg \alpha \quad [7]$$

был вычислен порядок брутто-реакции n и константа суммарной скорости процесса блочной полимеризации акролеина k (табл. 2).

Величина α пропорциональна концентрации исходного мономера в данный момент времени. Суммарная скорость полимеризации уменьшается с понижением температуры при одинаковом содержании катализирующей системы и резко возрастает в изотермических условиях с увеличением:

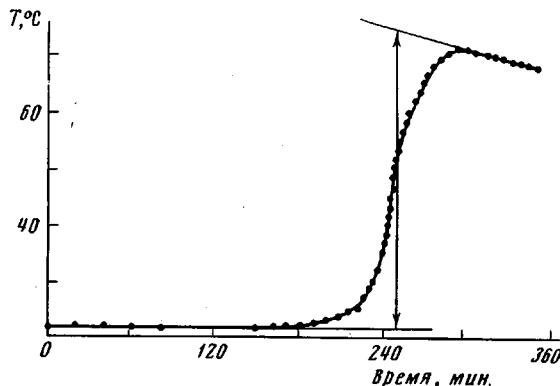


Рис. 2. Изменение температуры реакционной среды в процессе полимеризации

содержания оксима или воды в системе. Очевидно, блочная полимеризация акролеина в присутствии оксимов может быть описана уравнением скорости реакции первого порядка по мономеру. Повышение температуры обусловливает ускорение процесса, но не изменяет ее порядок.

На основании результатов изучения температурной зависимости по уравнению Аррениуса были оценены величины суммарных энергий активации процесса блочной полимеризации акролеина E . Для процесса полимеризации акролеина в присутствии акролеиноксима (катализатор) и воды (сокатализатор) $E = 4,5$ ккал/моль, в присутствии этиленгликоля (сокатализатор) $E = 6,9$ ккал/моль.

Существенный интерес для выяснения механизма полимеризации представляют термохимические исследования. Типичная кривая кинетики тепловыделения в адиабатических условиях приведена на рис. 2. Повышение температуры системы в ряде случаев достигает 55°. Теплота блочной полимеризации в присутствии 4 мол. % оксима акролеина и 3 мол. % воды составляет 2,6 ккал/моль.

Это количество тепла выделяется при практически исчерпывающей конверсии акролеина. В заключение следует отметить, что последующее нагревание образующихся стекол обусловливает переход полимера в неплавкое, нерастворимое состояние. Измеренные методом дифференциального термического анализа тепловые эффекты структурирования блочного полиакролеина оказались равными 2,5 ккал/моль.

Выводы

1. Вискозиметрическим и дилатометрическим методами изучено влияние температуры и состава катализирующей смеси (оксимы+вода или спирты) на кинетику процесса блочной полимеризации акролеина. Установлено, что суммарная скорость этого процесса описывается уравнением первого порядка по мономеру.

2. Вычислены константы скоростей реакции полимеризации, оценена суммарная энергия активации процесса блочной полимеризации акролеина. Проведены термохимические исследования и показано, что теплота блочной полимеризации акролеина составляет 2,6 ккал/моль.

Ташкентский институт текстильной
и легкой промышленности

Поступила в редакцию
18 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Iedinski, A. Gomylka, Polimery twarzuwa Wielkoczyste, 8, 3871, 1963.
2. Н. Г. Коральник, Б. Э. Геллер, А. Б. Стамлер, Авт. свид. 204587, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 22.
3. Н. Г. Коральник, Диссертация, 1969.
4. Н. Г. Коральник, Б. Э. Геллер, Ж. прикл. химии, 36, 1927, 1963.
5. К. Бауэр, Анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 350.
7. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 541.64 : 542.954 : 547.582.3:

О СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИКАРБОНАТЕ, ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Е. Я. Давыдов,
О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, В. М. Караваев

Ранее нами было показано [1, 2], что образование атомов и свободных радикалов в твердом поликарбонате (ПК), синтезированном на основе бисфенола А, индуцирует его деструкцию. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено [1, 2], что зарождение в полимере атомов хлора уже при 77° К приводит к распаду макромолекул по связям $C(CH_3)_2 - Ar \sim$ и $ArO - COO \sim$ с образованием пара-замещенных изопропилбензольных и феноксильных радикалов. Однако оставалось неясным, могут ли такие процессы вызываться и другими радикалами или они специфичны лишь для весьма реакционноспособных и малых по размерам атомов хлора.

В настоящей работе методом ЭПР изучен фотолиз при 77° К поликарбоната с добавками перекиси бензоила (ПБ).

Пленки толщиной 20—50 мк из ПК марки «пенлайт» со средневязкостным молекулярным весом $M_v = 90\,000$ с добавкой 5 вес.% ПБ готовили из совместного раствора полимера и ПБ в хлористом метилене. Варьируя скорость испарения растворителя, можно было получать образцы различной кристалличности. Пленки сушили в вакууме в течение 1 суток при 40°, помещали в ампулы из оптического кварца для ЭПР-измерений и вакуумировали при давлении 10^{-5} мм в течение нескольких часов. Затем ампулы заполняли гелием до давления 600 мм для обеспечения теплоотвода в ходе фотолиза при 77° К. Спектры ЭПР регистрировали при облучении образцов в резонаторе спектрометра ЭПР-2М ИХФ светом ртутной лампы ДРШ-1000, проходящим через светофильтры БС-6 ($\lambda \geq 315$ мк), БС-8 ($\lambda \geq 350$ мк), а также комбинацию светофильтров БС-7 + УФС-6 ($340 \leq \lambda < 400$ мк). Спектры ЭПР регистрировали при 77° К. В контрольных опытах было установлено, что освещение ПК без добавки ПБ этим светом при 77° К не приводит к накоплению достаточного для регистрации методом ЭПР количества свободных радикалов. Получаемые результаты практически не зависят от степени кристалличности образцов.