

Электропроводность полимера III остается низкой даже после прогрева до 400°, но при этой температуре и далее после 450° наблюдается резкое увеличение потерь в весе полимера (таблица).

После прогрева до 450° уменьшается интенсивность линий 2820, 2840, 2890, 2920 см⁻¹, а также 1020 и 1250 см⁻¹. Это может свидетельствовать о том, что начинается отрыв метоксильных групп и, возможно, реакция циклизации дифенилэтанового звена. В результате увеличивается интенсивность линии 750 см⁻¹ и непрерывный фон в коротковолновой части спектра, при этом электропроводность начинает расти. Развитие этого процесса при 550° приводит к полному исчезновению полос алифатических атомов водорода. В спектре олигомера III, прогретого до 600°, остаются полосы 750, 830 и 890 см⁻¹ и полосы 1420 и 1580 см⁻¹ валентных колебаний полуторных связей С – С, и электропроводность равна 1,0 · 10⁻⁶ ом⁻¹ · см⁻¹.

Из сравнения хода структурных изменений и электропроводности полимеров I–III видно, что строение исходного олигомера оказывает весьма существенное влияние на электропроводность прогретых полимеров. Варьируя те или иные фрагменты структуры олигомера, можно получать после термической обработки полимеры с заранее заданными электрическими свойствами. Наиболее регулярно с изменением структуры изменяется σ₂₀, которую и следует считать электрической характеристикой для получающихся полимеров.

Выводы

Исследована электропроводность и с помощью ИК-спектров прослежены структурные изменения, происходящие в поли-(*n*-диэтилбензоле), поли-(2,2-бис-(4'-этинилфенил)пропане) и поли-(1,2-бис-(4'-метокси-3'-этинилфенил)этане) при их термической кросс-полимеризации.

Институт химической кинетики и
горения СО АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, В. Г. Костровский, С. И. Шергина, А. С. Занина, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2236.
2. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 900.
3. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 950.
4. М. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТ-РАДИАЦИОННОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ЭПР

**М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян,
С. Я. Пшежецкий**

Хлорирование полиэтилена (ПЭ) улучшает ряд его эксплуатационных свойств [1]. Несомненный интерес представляет твердофазное хлорирование ПЭ под действием γ-радиации [2, 3]. Большой радиационно-химический выход хлорирования (в благоприятных условиях он достигает 10⁴–10⁵ атомов Cl / 100 эв [3, 4]) указывает на наличие цепного процесса, причем предполагается радикальный механизм этой реакции.

В данной работе исследована возможность инициировать хлорирование стабилизированными радикалами, образующимися в результате γ -облучения ПЭ, а также некоторые кинетические закономерности такого процесса. Интерес представляет механизм распространения цепного процесса в твердом теле. Информация о характере radicalных реакций в твердой фазе может быть получена методом ЭПР.

Методика эксперимента

Использовали ПЭ высокой плотности (т. пл. $\sim 130^\circ$, $[\eta] = 4,03$, в декалине при 135° , степень кристалличности $\sim 65\%$). Порошок ПЭ прессовали в виде таблеток (плотность $0,5 \text{ г}/\text{см}^3$), последние помешали в ампулы из стекла «Луч». Образцы вакуумировали при давлении 10^{-5} мм и 350°K . Для устранения нагрева образцов в ходе хлорирования ампулы перед облучением наполнялись гелием (10 мм). γ -Облучение проводили на источнике Co^{60} при 77°K . Технический хлор подвергали осушке и очистке по методу, описанному в [3].

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 при 77°K . Напуск хлора производили после γ -облучения образца при постоянной температуре и следили за изменением сигнала ЭПР в процессе хлорирования. Объем напускного устройства был выбран так, чтобы при хлорировании давление хлора существенно не изменялось. После окончания реакции непрореагировавший хлор и газообразные продукты откачивали сначала при температуре хлорирования, а затем, медленно повышая температуру, при 350°K . Количество химически связанного хлора определяли по методу Шёнингера [5].

Результаты и их обсуждение

Спектр ЭПР γ -облученного при 77°K ПЭ при дозах 4–24 Мрад (рис. 1, а) состоит из шести основных компонент сверхтонкой структуры (СТС) и обусловлен главным образом алкильными радикалами $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$, небольшой вклад в суммарный спектр дают радикалы аллильного типа $\sim\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$ [6–8]. Хлорирование изучали в интервале 195 – 273°K . При этих температурах в облученном ПЭ происходит частичная рекомбинация стабилизированных при 77°K радикалов [7–9]. Поэтому перед напуском хлора облученные образцы выдерживали при температуре, при которой предполагалось вести хлорирование до прекращения падения концентрации радикалов. Частичная рекомбинация радикалов сопровождается изменением формы спектра (рис. 1, б, в), что, по-видимому, связано с увеличением доли аллильных радикалов [6–8].

Напуск хлора (давление 50 мм) приводит к уменьшению концентрации стабилизированных радикалов до определенного предела (рис. 2). Видно, что в исследованном интервале доз относительное уменьшение концентрации радикалов не зависит от дозы облучения. Уменьшение концентрации сопровождается изменением формы спектра (рис. 1, г, д): улучшается разрешение, изменяется форма второй и пятой компонент СТС

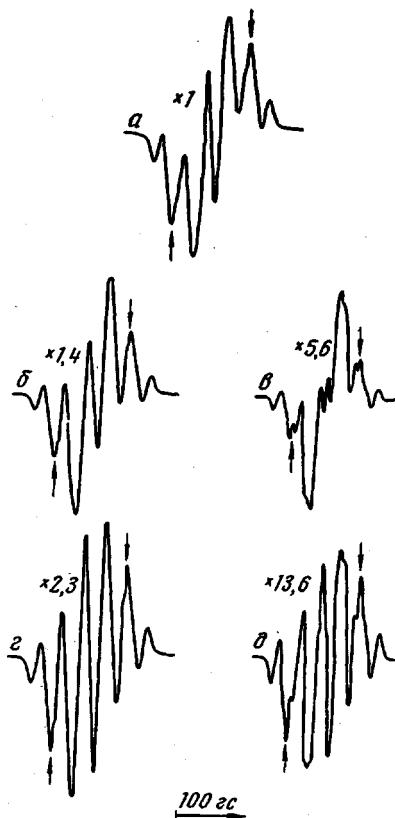


Рис. 1. Спектры ЭПР полиэтилена, γ -облученного при 77°K (а), после выдерживания при 195 (б) и 273°K (в); после хлорирования при 195 (г) и 273°K (д). Спектры записаны при 77°K ; слева от спектра показан коэффициент усиления

(отмечено стрелками), а при 273° К наклон в центре становится таким же, как непосредственно после облучения при 77° К.

На основании изменения формы спектра можно предположить, что концентрация аллильных радикалов в ходе хлорирования уменьшается быстрее, чем алкильных. Другая возможная причина улучшения разрешенности — значительное снижение локальной концентрации стабилизированных радикалов и уменьшение вследствие этого дипольной ширины линии.

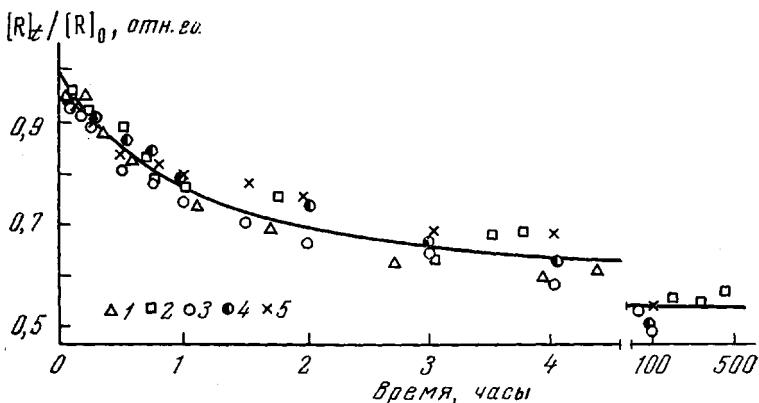
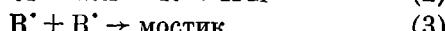
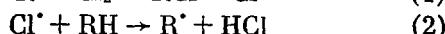


Рис. 2. Изменение относительной концентрации радикалов в процессе хлорирования ПЭ при 195° К, облученного 4 (1); 8 (2); 10 (3, 4) и 24 (5) Мрад

Из сопоставления данных ЭПР и химического анализа следует, что на каждый исчезнувший радикал образуется несколько сот связей C—Cl*. Это говорит о наличии цепной реакции, инициированной стабилизированными радикалами. Эффективная энергия активации процесса составляет ~3 ккал/моль.

Цепное хлорирование может быть описано схемой



Уменьшение концентрации стабилизированных радикалов в ходе хлорирования обусловлено процессами (3) и (4), приводящими к обрыву цепи. Рекомбинация полимерных радикалов вследствие их диффузии, очевидно, исключена. Однако в результате диффузии хлора и последовательных реакций (1) и (2) происходит перемещение свободной валентности на несколько сот ангстрем и рекомбинация полимерных радикалов (3) становится возможной. Пространственное перемещение свободной валентности, по-видимому, является также одной из причин кинетической остановки исчезновения радикалов при хлорировании. Известно, что при облучении радикалы в твердой фазе, в том числе и в полимерах [10], стабилизируются неравномерно, а преимущественно в некоторых областях, которые можно отождествлять с областями первичной ионизации. Вероятность рекомбинации стабилизированных радикалов определяется в пер-

* Например, при дозе 10 Мрад и 195° К концентрация радикалов при хлорировании уменьшается на $3,5 \pm 0,3 \cdot 10^{18}$ радикалов/г, количество химически связанного хлора с поправкой на «температурное» хлорирование [3] в этом же образце составляет $(7 \pm 1) \cdot 10^{20}$ атомов Cl/g, откуда длина цепи ~200.

вую очередь их локальной концентрацией. В результате перемещения свободной валентности в ходе хлорирования локальная концентрация уменьшается значительно быстрее средней, что приводит к уменьшению вероятности встречи двух радикалов. Независимость доли исчезающих в процессе хлорирования радикалов от дозы облучения подтверждает эту точку зрения. Отметим, что аналогичным образом объясняется также «ступенчатый» характер рекомбинации стабилизированных радикалов [10, 11].

Другая причина кинетической остановки гибели радикалов в присутствии хлора может быть связана с тем, что диффузия хлора в кристаллической фазе ПЭ затруднена по сравнению с аморфной [12]. В результате полимерные радикалы, стабилизированные в кристаллической фазе, оказываются более стабильными.

Выводы

Показано, что радикалы, стабилизированные в γ -облученном полиэтилене, инициируют цепную реакцию хлорирования. Уменьшение концентрации радикалов (обрыв цепи) происходит до определенного предела.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Смук, В. Дж. Ремингтон, Д. Е. Стрейн, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, под ред. П. В. Козлова, Н. А. Платэ, изд-во «Мир», 1964, стр. 328.
2. L. Wuckel, L. Sawtschenko, A. Seidel, Z. Chem., 2, 371, 1962.
3. Р. В. Джагацпаниян, Б. М. Королев, И. А. Романский, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., А9, 1195, 1967.
4. K. Jobst, L. Sawtschenko, L. Wuckel, Plaste und Kautschuk, 13, 579, 1966.
5. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967.
6. А. Т. Корицкий, Ю. А. Молин, В. И. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
7. H. Kashiwabara, J. Phys. Soc. Japan, 16, 2494, 1961.
8. I. Auegbach, Polymer, 7, 283, 1966.
9. B. R. Loy, J. Polymer Sci., 44, 341, 1960.
10. F. Grasso, A. J. Argiolas, M. Dole, J. Chem. Phys., 37, 2449, 1962.
11. Я. С. Лебедев, А. И. Михайлов, Н. Я. Бубен, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 183.
12. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.

УДК 541.64:547.822.3

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ПИПЕРИДОНА С ЛАКТАМОМ 4-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. В. Лукашева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев

Ранее было установлено, что трудно полимеризующиеся лактамы легко подвергаются сополимеризации с полимеризующимися циклами. Увеличение превращения в полимер наблюдалось при сополимеризации α -пиперидона, с ε -капролактом [1, 2], при сополимеризации лактама 4-аминоциклогексанкарбоновой кислоты (бициклического лактама) с капро-, энанто-, каприло- и додекалактамами [3, 4]. В то же время при сополимеризации α -пиперидона с малонапряженными α -пирролидоном, образующим полимер с большим выходом (80%), чем α -пиперидон в тех же условиях, наблюдалась дезактивация обоих мономеров [5]. Было ин-