

У ПДМДФС, полученного на щелочном инициаторе, перед интенсивным ростом вязкости в области 220–280° имеет место небольшое ее уменьшение (рис. 2 и 4). Как было показано выше, уменьшение значения  $[\eta]/[\eta_0]$ , обусловлено протеканием процессов внутрицепной передачи цепи. Интересно отметить, что соотношение Me : Ph в сополимере мало влияет на температуру начала деполимеризации. Однако дальнейший ход криевой – возрастание вязкости с ростом температуры сдвинут в сторону высоких температур тем больше, чем выше содержание фенильных групп. Ощущимые потери в весе у ПДМДФС, как видно из таблицы, наблюдаются при 300–350°, причем количество выделившегося  $C_6H_6$  превышает количество  $CH_4$ .

Это еще раз подтверждает высказанное в [1] предположение, что первоначальным актом разрыва является разрыв связи Si–O и начало разрыва этой связи, вероятно, зависит только от количества активных концевых групп в макромолекуле. Начало актов разветвления с последующим сшиванием и температура, при которой наблюдается 100%-ная потеря в весе, обусловлены содержанием фенильных и метильных групп в цепи.

Таким образом, при термолизе полиоргансилоксанов, полученных на щелочных инициаторах, можно выделить три этапа изменения  $[\eta]$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Первый этап – низкотемпературные превращения (100–200°). На процессы, протекающие при этих температурах, решающее влияние оказывает природа концевых групп. Если концевые группы в полимере неактивны (аммонийный инициатор), полимер практически не претерпевает изменений. Наличие гидроксильных групп обуславливает конденсацию макромолекул, а следы щелочных инициаторов – внутрицепную реакцию передачи цепи. Следующие два этапа – сшивание за счет отрыва боковых групп и деполимеризация являются, по-видимому, конкурирующими процессами. Поэтому на относительную интенсивность этих процессов существенное влияние оказывает природа боковых групп.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A13, 1727, 1971.
2. В. С. Папков, Диссертация, 1969.
3. Ю. А. Александрова, Н. С. Котлева, Р. С. Сорокина, Л. М. Бахурина, Т. С. Никитина, Е. М. Панов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A14, 2470, 1969.

УДК 541.64:547.313(2+3)

#### ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская,  
Ю. А. Шляпников

Переход от гомополимера этилена к его сополимеру с пропиленом и далее к полипропилену (ПП) сопровождается изменением реакционной способности макромолекул и физических свойств полимера в целом. Авторам не известны работы, в которых исследовалась бы связь между составом сополимера и параметрами, характеризующими устойчивость полимера в условиях ингибиранного окисления.

В настоящей работе исследовано окисление полиэтилена (ПЭ), ПП и сополимеров этилена с пропиленом в присутствии ингибитора фенил- $\beta$ -нафтиламина при 180°, когда все исследуемые полимеры существуют в виде расплава.

## Экспериментальная часть

В работе использовали ПЭ и сополимеры, полученные полимеризацией на растворимой катализитической системе  $(C_6H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  в среде хлористого этила [1]. Содержание пропиленовых звеньев, определенное методом ИК-спектроскопии [2], составляло 0,6–24% (от 2 до 80 групп  $CH_3$  на 1000 атомов углерода). Характеристическая вязкость исследуемых полимеров (декалин, 135°) – 0,8–1,2. Кроме того, в работе использовали изотактический ПП с  $M=80\,000$ , очищенный по методу [3], и атактический ПП с  $M=26\,000$ , переосажденный спиртом из раствора в толуоле.

Фенил- $\beta$ -нафтиламин очищали перегонкой в вакууме с последующей перекристаллизацией из спирта (т. пл. 108,5°).

Определение периодов индукции и метод анализа ингибитора описаны ранее [3, 4].

## Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, кривые зависимости периода индукции окисления  $\tau$  от концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина с для всех изученных полимеров имеют качественно сходные формы, различаясь лишь величиной крити-

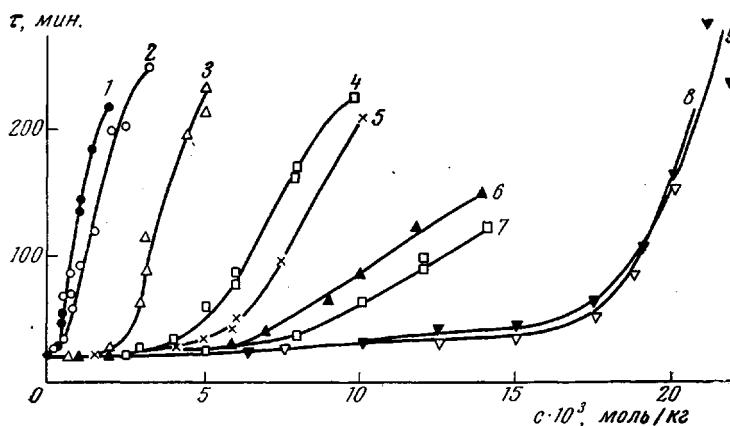


Рис. 1. Зависимость периодов индукции окисления сополимеров этилена с пропиленом от концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина при 180°, 300° и содержании пропиленовых звеньев, равном 0 (1); 0,6 (2); 1,5 (3); 4,4 (4); 5,1 (5); 12 (6); 24 (7) и 100% (8, 9); 8 – изотактический и 9 – атактический ПП

ческой (максимальной неэффективной) концентрации ингибитора и абсолютными значениями  $\tau$  при концентрациях ингибитора, превышающих критические величины. При этом значения критической концентрации ингибитора растут с ростом содержания пропиленовых звеньев, достигая наибольшего значения в случае ПП. Интересно, что кривые зависимости  $\tau$  от  $c$  для изотактического и атактического ПП совпадают (напоминаем, что в условиях эксперимента оба ПП были в виде расплава).

Из рис. 2, б видно, что кривые для ПЭ и сополимеров в координатах  $lg(c_0/c)$  – время трансформации в прямые линии, не всегда проходящие через начало координат, что объясняется существованием верхней критической концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина [5], которая для некоторых полимеров лежит ниже выбранной нами для изучения расходования стандартной концентрации ингибитора (0,02 моль/кг). Избыток ингибитора сверх верхней критической концентрации быстро расходуется в первые же минуты окисления, после чего расходование резко замедляется, а оставшийся ингибитор расходуется медленно, по закону первого порядка. Расходование вновь ускоряется, когда концентрация ингибитора снижается до значения, меньшего нижней критической величины. В случае ПП интервал между верхней и нижней критическими концентрациями

ми фенил- $\beta$ -нафтиламина оказывается настолько узким, что оценить скорость расходования ингибитора и установить кинетический порядок его расходования не представляется возможным (рис. 2, а, кривые 3, 4).

Из рис. 3 видно, что нижняя критическая концентрация фенил- $\beta$ -нафтиламина монотонно растет с ростом доли пропиленовых звеньев, тогда

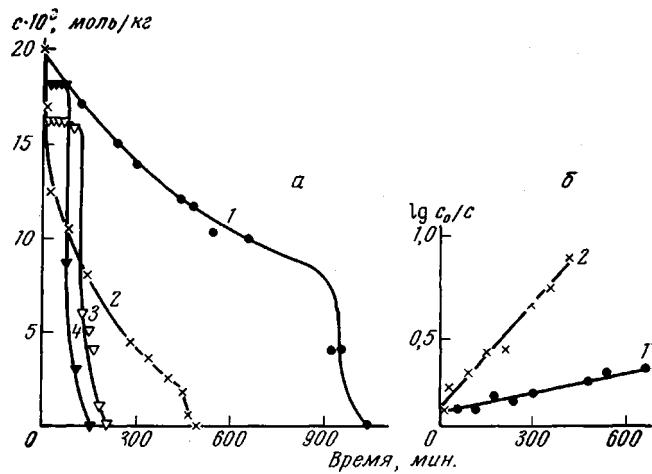


Рис. 2. Изменение концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина в ходе окисления ПЭ (1), сополимера с содержанием 5,1% пропиленовых звеньев (2), изотактического ПП (3) и атактического ПП (4) при 180° и 300 тор;  $c_0=0,02$  моль/кг  
(а) и кривые 1, 2 в координатах  $\lg(c_0/c)$  – время (б)

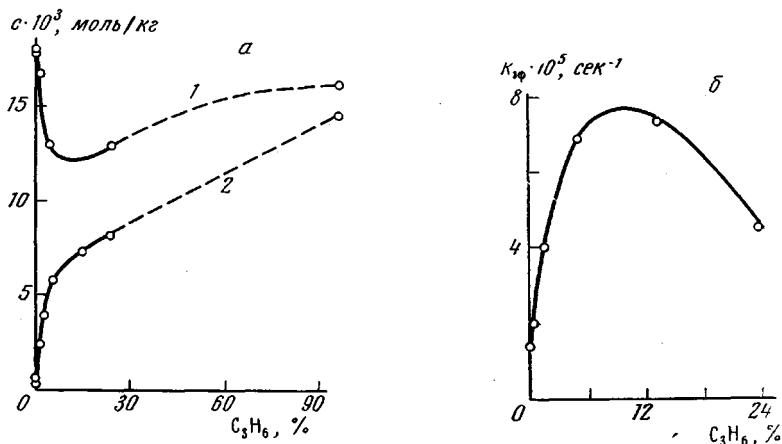


Рис. 3. Зависимость верхней (1) и нижней (2) критических концентраций фенил- $\beta$ -нафтиламина (а) и константы скорости его расходования (б) от состава сополимера при 180°, 300 тор

как на кривой зависимости верхней критической концентрации от состава имеется минимум, а на кривой аналогичной зависимости для константы скорости – максимум, и то, и другое при содержании пропиленовых звеньев ~10% (30–45 групп  $CH_3$  на 1000 атомов С).

Так как энергия разрыва связи С–Н у третичного атома углерода ниже, чем у вторичного [6], то реакционная способность изолированной макромолекулы должна монотонно расти с ростом доли пропиленовых звеньев. Таким образом, наличие экстремумов нельзя объяснить только изме-

нением химических свойств макромолекул. По нашему мнению, вторым фактором, влияющим на параметры ингибионного окисления сополимера, является сильное нарушение порядка, существующего в расплаве гомополимера, вызываемое «инородными» звеньями и приводящее к изменению физических свойств расплава, в частности растворимости кислорода и коэффициента диффузии ингибитора. По этой же причине заметно различаются кривые расходования ингибитора в изотактическом и атактическом ПП (рис. 2, а).

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белов, В. Н. Белова, Л. Н. Распопов, Ю. В. Киссин, Х.-М. Брикенштейн, Н. М. Чирков, *Polymer J.*, 3, 681, 1972.
2. Ю. В. Киссин, Диссертация, 1965.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 4228, 1962.
4. С. С. Юшкевичюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, В3(58), 153, 1969.
5. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 541.64:547.1'128:546.135

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИЛОТРЕСИЛОКСАНА ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ

К. А. Андрианов, М. И. Школьник, В. М. Копылов,  
Н. Н. Бравина

Протонные кислоты привлекают внимание исследователей как активные катализаторы полимеризации диметилсилоxсовых циклов. Большой интерес представляет полимеризация в присутствии  $\text{HClO}_4$ , так как это одна из самых сильных неорганических кислот.

Цель настоящей работы — изучение каталитических свойств водных растворов  $\text{HClO}_4$  в реакции полимеризации октаметилцилотрасилюксана ( $D_4$ ).

Полимеризацию проводили водными растворами  $\text{HClO}_4$  концентрации 33, 55,7 и 73% при 96°. Выбор температуры полимеризации определялся оптимальным интервалом температур 80—110°: проведение реакции полимеризации ниже 80° сильно замедляет скорость реакции, а выше 110° наблюдается структурирование полимера. Для сравнения каталитической активности различных водных растворов  $\text{HClO}_4$  количество раствора катализатора брали с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты в реакционной смеси во всех случаях составляла 0,22—0,26% в пересчете на чистую кислоту.

Установлено, что хлорная кислота является активным катализатором в выбранном интервале концентраций водных растворов. Из рис. 1 видно, что во всех случаях наблюдается индукционный период, продолжительность которого увеличивается с уменьшением концентрации раствора кислоты. Это связано, по-видимому, с уменьшением скорости образования реакционных центров полимеризации вследствие уменьшения растворимости кислоты в  $D_4$  при разбавлении ее водой. Выход полимера определял-