

по отсутствию максимума поглощения при $\lambda = 370$ нм, характерного для пикрат-иона.

Определение концентрации ТНФЭГ проводили с помощью спектрофотометра СФ-4А. Спектры полимеров снимали в растворах ТГФ, а спектры ТЭАП в воде.

Полимеризацию ТГФ проводили в массе при 20° и $[BF_3 \cdot TG]_0 = [OP]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Реакцию осуществляли в стеклянных ампулах, заполненных мономером в вакууме на цельнопаянной установке. Через определенные промежутки времени в полимеризационную систему вводили 1,5–2,5-кратный по отношению к катализатору избыток ТЭАП в нитрометане. Смесь встраивали и выливали в заранее взвешенные колбочки. В некоторых случаях одну часть раствора высушивали в вакууме и определяли выход полимера, а другую наносили на заранее подготовленную хроматографическую бумагу для отделения непрореагировавшего ТЭАП от полимера. В остальных случаях всю реакционную массу высушивали для определения выхода полимера, затем растворяли в ТГФ и наносили на хроматографическую бумагу. Как видно из совпадения кинетических кривых, полученных при использовании в качестве обрывающих агентов ТЭАП и воды (рис. 4), ТЭАП мгновенно и количественно реагирует с растворенным макрокатионом.

ТЭАП получали обменной реакцией между пикратом серебра (ПС) и тетраэтиламмоний иодидом: раствор ТЭАП отделяли от выпавшего в осадок иода серебра и сушили в вакууме. ТЭАП хранили на воздухе.

Модельные соединения — ТНА и ТНФ, синтезированные из ПС и соответствующего алкилиодида, неоднократно перекристаллизовывали из спирта (ТНА из метилового, ТНФ из этилового). Они имели следующие табличные температуры плавления: ТНА — 68 [8] и ТНФ — 76,5 [9].

Реагенты. Очистку окиси пропилена и BF_3 производили по [1], а ТГФ — по [10]. Нитрометан сушили над $CaCl_2$ в течение нескольких суток, затем разгоняли над $CaCl_2$ на ректификационной колонке, отбирали фракцию с $t_{кип} = 100,8^\circ$. *n*-Гексиловый спирт разгоняли над $CaCl_2$, отбирали фракцию с $t_{кип} = 157^\circ$.

Описанный выше метод прямого определения концентрации АЦ при катионной полимеризации может быть применен в других полимерных системах. В настоящее время нами проводятся измерения концентрации АЦ при полимеризации ТГФ на различных каталических системах и его сополимеризации с α -окисями.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
2. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 989, 1969.
3. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 1033, 1970.
4. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.
5. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 2589, 1968.
6. V. Jaaks, K. Boehlke, E. Eberius, Makromolek. Chem., 118, 354, 1968.
7. T. Saegusa, S. Matsuura, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1559, 1968.
8. J. Meisenheimer, Ann. chimie, 323, 242, 1902.
9. K. Olivier, H. Berger, Recueil trav. chim., 46, 613, 1927.
10. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.

УДК 541(64+14):66.085

ВЫЯВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. В. Гурьяннова, А. Б. Блюменфельд, Э. Е. Сайд-Галиев,
Т. Л. Перцова, Б. М. Коварская

С помощью кислорода, содержащего изотоп O^{18} , определен вклад окислительных реакций в процессах фотоокисления некоторых гетероцепных полимеров. Полученные результаты свидетельствуют о большей склонности алифатических систем по сравнению с ароматическими к взаимодействию с атмосферным кислородом.

Фотодеструкция полимеров в присутствии кислорода представляет собой сложный комплекс фотолитических и окислительных реакций. До сих пор не удавалось оценить вклад окислительных процессов в случае кислородсодержащих гетероцепных полимеров, так как наличие атомов кислорода в продуктах деструкции не яв-

ляется доказательством их окислительного происхождения. В литературе известны немногочисленные работы, в которых для решения аналогичной задачи при изучении термоокислительной деструкции гетероцепенных полимеров использовали кислород, содержащий изотоп O^{18} [1–3].

В данной работе мы применили этот метод для исследования механизма фотоокислительной деструкции некоторых гетероцепенных полимеров. В этом случае кислородсодержащие продукты деструкции, образовавшиеся с участием атмосферного кислорода, должны содержать атомы O^{18} .

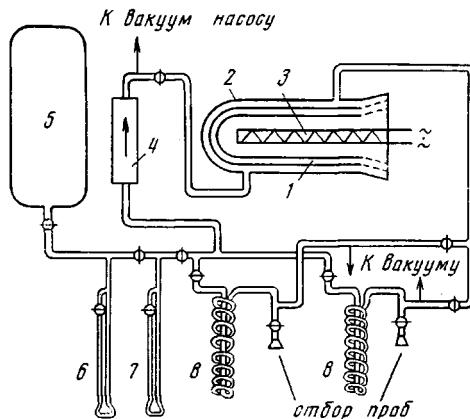


Схема вакуумной циркуляционной установки для фотоокисления полимеров:

1 — кварцевый реакционный сосуд с рубашкой и водяным охлаждением («сосуд Рафикова»),
2 — стеклянный кожух реакционного сосуда, 3 — ртутная лампа ПРК-2, 4 — система клапанов, 5 — баллон с кислородом, 6 — манометр ртутный, 7 — капиллярный манометр, заполненный диоктилсебацинатом, 8 — ловушки для улавливания продуктов деструкции

Фotoокисление полимеров проводили на циркуляционной вакуумной установке (рисунок). Постоянную циркуляцию через реакционный сосуд (так называемый «сосуд Рафикова» [4]) осуществляли с помощью специальной системы клапанов. Продукты деструкции конденсировали при температуре жидкого азота в ловушках и анализировали хроматографическим и масс-спектрометрическим методами.

Относительные количества кислородсодержащих продуктов фотодеструкции ряда полимеров

(Время облучения 5 час., интенсивность облучения $I \cdot 10^{16}$ квант/см²·сек)

Образец, %	Полимер	CO_2^{18}	$CO^{18}O^{16}$	$CO^{16}O^{18}$	H_2O^{18}	H_2O^{16}
1	ПА-548 *	52,5	45,5	2	76	24
2	$[-CO-(CH_2)_{11}-NH-]$	52	46,5	1,5	62,5	37,5
3	$[-NH-\overset{OH}{\underset{OH}{\text{C}_6\text{H}_3}}-\text{CH}_2-\overset{OH}{\underset{OH}{\text{C}_6\text{H}_3}}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-]$	55	39	6	64	36
4	$[-NH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]$	29	22	49	31	69
5	$[-NH-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{R}^{**}}{\underset{\text{R}^{**}}{\text{C}}}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-]$	26	56	18	27,8	72,2
6	$[-O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{R}^{**}}{\underset{\text{R}^{**}}{\text{C}}}=\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-]$	30,2	28	41,8	--	--
7	$[\text{>N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{R}^{**}}{\underset{\text{R}^{**}}{\text{C}}}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-]$	28,3	23,6	48	--	--

* ПА-548 — смешанный полiamид на основе капролактама, гексаметиленадипинамида и гексаметиленсебацинамида.

** $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_4$.

Кислород, содержащий изотоп O^{18} , предварительно получали при электролизе тяжелокислородной воды (концентрация H_2O^{18} составляла 22%).

Полученные нами результаты показали, что при фотоокислении всех исследованных полимеров (в виде пленок толщиной 5–10 μm) наблюдается поглощение кислорода и выделение основных по количеству летучих продуктов деструкции – двуокиси углерода и воды. Ниже приведены данные по соотношению количеств двуокиси углерода, содержащей соответственно два атома из атмосферы (CO_2^{18}), один из атмосферы, второй полимерный ($CO^{18}O^{16}$) и, наконец, два полимерных атома кислорода (CO_2^{16}), а также соотношение меченой и немеченой воды. Специально проведенные опыты показали отсутствие изотопного обмена кислорода, двуокиси углерода и воды в газовой фазе. Расчет проведен с учетом «метки» исходного кислорода [5].

Из таблицы видно, что относительное количество CO_2^{18} составляет для алифатических полiamидов 52–55%, в то время как в случае ароматических – 26–30%. Внутримолекулярные же реакции для алифатических полiamидов в общем процессе разложения составляют лишь ~2%, в то время как для ароматических полимеров доля этих реакций более значительна. Об этом же свидетельствует и соотношение меченой и немеченой воды. Так, в результате окислительных реакций, протекающих в алифатических полiamидах, образуется 60–75% воды, в ароматических полимерах эта величина меньше почти в 2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о большей склонности алифатических систем к взаимодействию с атмосферным кислородом. Аналогичные выводы можно сделать при обсчете данных, полученных Рудной и Праведниковым [6].

Таким образом, применение изотопа O^{18} позволяет определить вклад окислительных реакций в процессах фотоокисления полимеров.

Авторы призывают Я. С. Выгодскому за предоставление образцов 5 и 7, и А. Я. Черникову – образца 3.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
28 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2901, 1966.
2. L. C. Scala, W. M. Hickam, J. Appl. Polymer Sci., 9, 242, 1965.
3. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, А. Б. Блюменфельд, Г. В. Дралюк, Пласт. массы, 1968, № 5, 42.
4. С. Р. Рафиков, С. Р. Сорокин, Сюй-Цзи-Цин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
5. Б. М. Коварская, Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, А. Б. Блюменфельд, Высокомолек. соед., A15, 2458, 1973.
6. Г. В. Рудная, А. Н. Праведников, Лакокрасочные материалы, 1972, № 3, 18.

УДК 541.64:533.15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ГАЗОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТОГРАФА

В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер

В работе рекомендуется применять газовые хроматографы для изучения коэффициентов диффузии и проницаемости газов через полимерные пленки. Предлагается оригинальная конструкция диффузионной ячейки; описана методика измерения; приведены величины коэффициентов диффузии и проницаемости для полистирина низкой плотности. Показано, что величины коэффициентов диффузии и проницаемости удовлетворительно совпадают с приведенными в литературе данными.

Для определения проницаемости низкомолекулярных веществ через полимерные пленки в настоящее время широко используются газовые хроматографы [1–4].

Перенос низкомолекулярных веществ через полимерные пленки характеризуется коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости. Для определения коэффициентов проницаемости и диффузии с помощью газового хроматографа рекомендуется диффузионная ячейка, схема которой представлена на рис. 1. Диффузионная ячейка состоит из двух камер, разделенных испытуемой пленкой. Нижняя камера включается в газовую систему хроматографа, верхняя заполняется исследуемой смесью газов. Коэффициент проницаемости P рассчитывается по формуле [5]

$$P = \frac{K \cdot l \cdot S}{A \cdot \tau \cdot p} \left(\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}} \right), \quad (1)$$