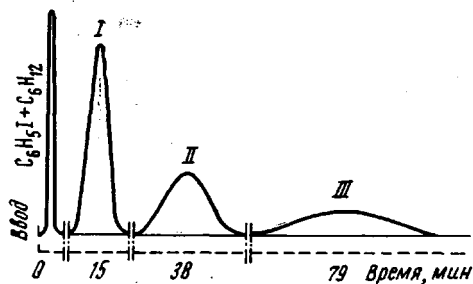


Интересно отметить, что в теломеризации иодистого фенила, как и в случае иодистых алкилов [5], величина констант передачи цепи не зависит от длины цепи и равна, соответственно, $7,1 \pm 1,3$ при 100° и $9,1 \pm 0,5$ при 130° , что можно объяснить отсутствием в молекуле иодистого фенила полярных заместителей у реакционного центра.

Сравнение полученных результатов с данными по теломеризации 1-гексена с иодистым этилом [2] показывает, что для последнего общая скорость реакции значительно выше. Так, степень превращения иодистого этила за 3,5 часа примерно на порядок выше аналогичной величины для иодистого фенила.

Константы передачи цепи в теломеризации иодистого фенила с 1-гексеном, как и в случае иодистого этила, практически не зависят от температуры. В то же время абсолютная величина констант передачи цепи для иодистого фенила значительно ниже, чем для иодистого этила (для последнего $C_1 \approx C_2 \approx 38 \pm 2,0$ при 100°). Поскольку константы скорости роста в случае иодистых алкилов практически не зависят от строения телогена [6], можно предположить, что снижение величины k_n/k_p при переходе от иодистого этила к иодистому фенилу объясняется меньшей эффективностью последнего как передатчика цепи.



Хроматограмма продуктов теломеризации иодистого фенила с 1-гексеном (опыт 2 в таблице)

Государственный институт азотной промышленности

Поступила в редакцию 26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
2. И. Б. Афанасьев, В. Я. Кацобашвили, Р. Я. Черная, Ж. органич. химии, 3, 1720, 1967.
3. V. Jaacks, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3371, 1965.
4. H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, Liebigs Ann. Chem., 634, 100, 1960.
5. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 8, 282, 1966.
6. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафроненко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 7, 823, 1965.

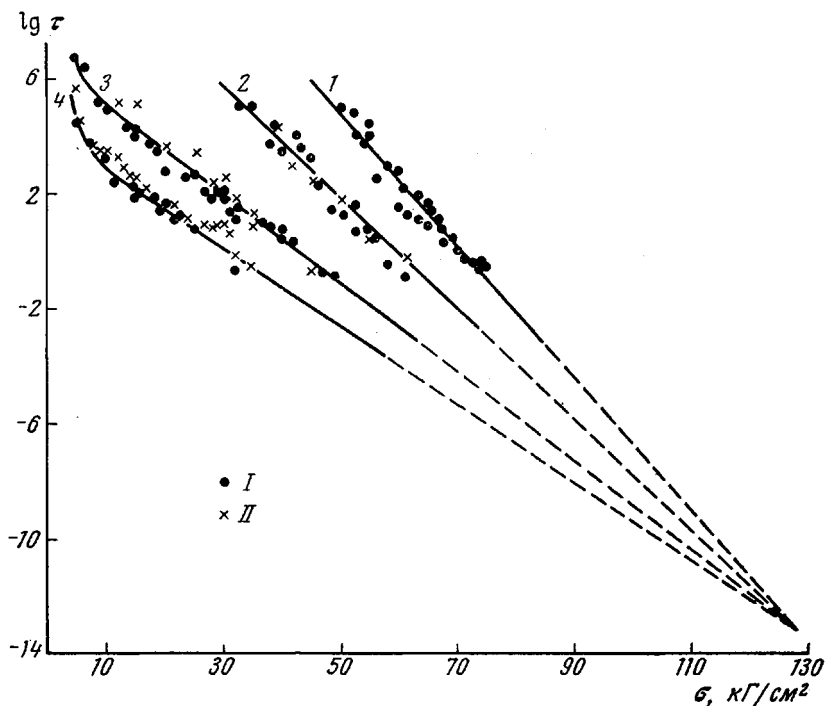
УДК 541.64:539

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ

С. И. Велиев, Т. П. Санфирова, В. И. Веттегрень

В последнее время большие успехи были достигнуты в изучении атомного механизма разрушения полимеров под грузом. С помощью прямых физических методов было показано, что в нагруженном теле происходит разрыв химических связей в полимерных молекулах и образуются химически активные макрорадикалы [1]. Последние способны вступать в цепные реакции, приводящие к новым химическим соединениям. Например, в работе [2] было обнаружено большое количество таких соединений в

полимерах, выдержанных под растягивающими нагрузками. В полиолефинах (полиэтилене (ПЭ) и полипропилене (ПП)) в вакууме образуются группировки типа R—CH₂ и различные соединения со связями C=C. В атмосферных условиях, кроме отмеченных группировок, образуются также различные соединения с кислородом. Было показано, что процесс накопления новых химических группировок лежит в основе механизма разрушения полимеров под грузом и определяет их долговечность [3]. По этой



Зависимость $\lg \tau$ от напряжения при -70 (1); -40 (2); -18 (3) и -50° (4) на воздухе (I) и в вакууме (II)

причине следует ожидать, что различный состав химических соединений, образующихся в вакууме и атмосфере, должен привести к различию времен жизни (долговечности) полиолефинов под грузом.

Цель данной работы — определение долговечности полиолефинов (ПЭ и ПП) в вакууме и атмосфере. Одновременно изучали состав и определяли количество продуктов механохимических реакций с помощью ИК-спектроскопии.

Опыты проводили на ориентированных волокнах и пленках ПЭ низкого давления (индекс расплава 1,23 г/10 мин., число групп CH₂ 1,03 на 10³ атомов) и изотактического ПП (индекс расплава 1,6 г/10 мин., степень изотактичности 96%). Для определения долговечности в вакууме (10^{-6} – 10^{-7} тор) и в атмосферных условиях использовали установку, описанную в [4, 5]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Концентрацию новых химических группировок определяли по методике, описанной в [6, 7].

На рисунке показана зависимость $\lg \tau$ (τ — долговечность образца) от величины нагрузки σ при различных температурах для ПЭ. Видно, что в пределах точности измерений долговечность образцов в вакууме и атмосфере не отличается. Аналогичный результат был получен для ПП.

Для выяснения природы полученных данных был проведен детальный анализ состава и концентрации продуктов механохимических реакций методом ИК-спектроскопии. Как следует из таблицы, в вакууме и атмосфере

образуется приблизительно одинаковое количество новых химических группировок. Кроме того, число группировок с кислородом значительно меньше (приблизительно на порядок), чем других соединений. Эти данные указывают, что механохимические реакции в полимерах идут гораздо интенсивнее «вакуумным» путем, чем с участием кислорода атмосферы. Такие же результаты были получены и для ПП. Они находятся в согласии с данными работы [8].

Концентрация с новых химических группировок, образовавшихся в ПЭ под нагрузкой 30 кг/мм², в условиях высокого вакуума и на воздухе в течение 60 мин.

Химическая группировка	с · 10 ¹⁸ , см ⁻³		Химическая группировка	с · 10 ¹⁸ , см ⁻³	
	в вакууме	на воздухе		в вакууме	на воздухе
R ₁ R ₂ C=CH ₂	2,1	2,0	R-CH ₂	15	12
RHC=CH ₂	4,4	5,0	R-C(=O)	—	1,7
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R}_2 \end{array}$	2,5	2,1	R-C(=O)OH	—	2,5

Становится понятным, почему долговечность полиолефинов в вакууме и в атмосферных условиях не отличается. Причина лежит в крайне медленной скорости протекания реакций гибели радикалов с участием кислорода по сравнению с другими их путями.

В заключение отметим, что в настоящее время при приготовлении полиолефинов их стараются предохранить от «старения» в присутствии кислорода воздуха, вводя ингибиторы. Весьма часто полимеры находятся еще и под действием механических напряжений. В этих условиях, как следует из полученных данных, полиолефины нужно в первую очередь предохранять от разрушения вследствие цепных реакций, протекающих «вакуумным» путем.

Кировабадский филиал Азербайджанского политехнического института им. Ч. Ильдрыма

Поступила в редакцию
24 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Е. Е. Томашевский, Physical Basis of Yield and Fracture, Oxford, 1966, p. 200.
2. С. И. Велиев, В. И. Веттегрень, И. Н. Новак, Механика полимеров, 1970, 443.
3. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2213, 1973.
4. В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Н. И. Черный, Ж. ВДНХ СССР, 8, 33, 1966.
5. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Физика твердого тела, 12, 2528, 1970.
6. С. Н. Журков, И. И. Новак, А. И. Слуцкер, В. И. Веттегрень, В. С. Куксенко, С. И. Велиев, М. П. Вершинина, International Conference on the Yield, Deformation and Fracture, Cambridge, 1970, p. 3.
7. С. И. Велиев, В. И. Веттегрень, В. Е. Корсуков, Л. Ф. Шалаева, Механика полимеров, 1971, 387.
8. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, Высокомолек. соед., А10, 2265, 1968.