

около общей кривой. Исключение составляют амины, аминогруппа которых (как было показано в [2]) обеспечивает более интенсивную сорбцию жидкости целлюлозой, чем гидроксильная или карбоксильная группы. На нативной целлюлозе (волокно хлопка) обнаруживается аналогичная закономерность, но менее рельефно выраженная. Жидкости, молекулы которых имеют объем до 60 Å (рис. 5), снижают T_c волокна хлопка до температур ниже комнатной, жидкости с более объемными молекулами понижают T_c менее значительно.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
30 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bryant, A. T. Walter, Text. Res. J., 29, 241, 1959.
2. Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова, Высокомолек. соед., A13, 2244, 1971.
3. Сб. Сорбция из растворов высокополимерами и углами, Изд-во БГУ, 1961, стр. 111.
4. С. Н. Журков, Сб. трудов первой и второй конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
5. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 148, 122.
6. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
7. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., B13, 45, 1971.
8. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.

УДК 541(127+64+515)

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИОЛЕФИНАХ

Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук

В присутствии кислорода в результате протекания реакций окисления свободных радикалов, реакций замещения перекисных радикалов, а также рекомбинации и диспропорционирования радикалов полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и другие полиолефины претерпевают окисление и окислительную деструкцию [1]. Однако в настоящее время практически отсутствуют данные о величинах констант элементарных радикальных реакций в твердых полимерах. Объясняется это тем, что в большинстве случаев экспериментальные результаты определяются не одной элементарной радикальной реакцией, а совокупностью нескольких процессов [2].

В данной работе изучена кинетика реакций замещения перекисных радикалов в ПЭ, ПП и их димеризированных аналогах (ДПЭ и ДПП) с целью определения элементарных констант скорости реакции превращения перекисных радикалов и выяснения влияния изотопного состава полимера на эти константы.

Опыты проводили на порошках (размеры частиц $\leq 20 \text{ мкм}$) полимеров ПЭ низкой плотности, изотактического ПП, ДПЭ и ДПП со степенью замещения водорода действием 98 и 95% соответственно. Полимеры облучали γ -излучением Co^{60} в вакууме при 77 K до 20 Mrad и нагревали до 300° K. Затем при 150–200° K ампулы с образцами заполняли кислородом до давления 200–300 torr и через 60 мин. вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} torr. В результате такой обработки в образцах полимеров регистрировали в основном перекисные радикалы, образующиеся при окислении алкильных радикалов в ПЭ и ДПЭ и аллильных радикалов в ПП и ДПП. Спектры ЭПР регистрировали при 77° K на радиоспектрометре типа ЭПР-3. Обработку экспериментальных кривых проводили методом наименьших квадратов.

В исследуемых полимерах реакции перекисных радикалов изучали в интервалах температур, при которых общая концентрация радикалов уменьшается не более чем на 10%: в ПЭ — при 230—270° К, ДПЭ, ПП и ДПП — 270—310° К. На рис. 1 показано изменение спектров ЭПР ПЭ, содержащего перекисные радикалы, в процессе выдерживания при 250° К. Видно, что с течением времени исчезает спектр перекисных радикалов и появляются компоненты сверхтонкой структуры (СТС) спектра, состоящего из шести линий с расщеплением ~30 э. Этот спектр принадлежит алкильным радикалам $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ ($a_{\alpha}^{\text{H}}=22$, $a_{\beta}^{\text{H}}=35$ э) [3].

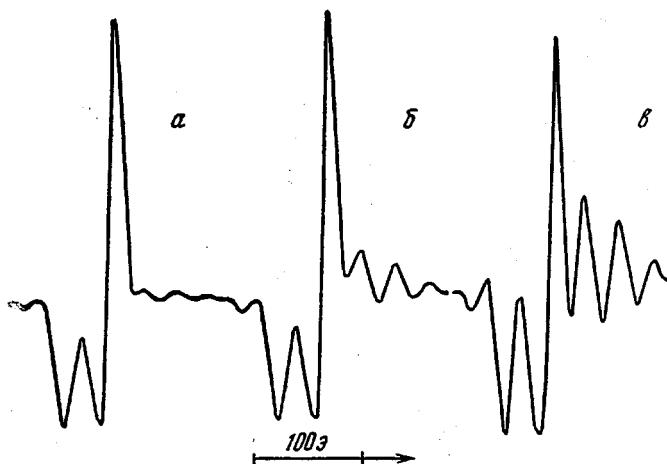


Рис. 1. Изменения спектра ЭПР ПЭ, содержащего перекисные радикалы, полученные окислением алкильных радикалов в вакууме при 250° К: α — 0,5, β — 10, γ — 60 мин. (регистрация при 77° К)

В ДПЭ в результате реакций перекисных радикалов образуются алкильные радикалы $-\text{CD}_2-\dot{\text{C}}\text{D}-\text{CD}_2-$ (11 линий СТС, $a_{\alpha}^{\text{D}}=3,2$, $a_{\beta}^{\text{D}}=-4,4$ э) [4].

В спектрах ЭПР ПП и ДПП исчезновение перекисных радикалов сопровождается образованием аллильных радикалов: синглет с $\Delta H=17$ э в ДПП [4] и девять линий СТС с $\Delta H_p=22$ э в ПП [5].

Как видно из рис. 2, кинетические кривые исчезновения перекисных радикалов в ПЭ и ДПЭ хорошо спрямляются в координатах $\ln [\dot{\text{R}}]-t$, где $[\dot{\text{R}}]$ — концентрация радикалов, t — время. Следует также отметить, что скорость превращения перекисных радикалов в ПЭ в ~2 раза больше, чем в ДПЭ. Уменьшение скорости превращения перекисных радикалов при замещении водорода дейтерием наблюдалось также в ПП.

Наблюдаемые изменения спектров ЭПР и характер кинетических кривых, описывающих исчезновение перекисных радикалов, в водороде и дейтеросодержащих полиолефинах свидетельствуют о том, что за превращение перекисных радикалов ответственны реакции замещения $\text{ROO}+\text{HR}_1 \rightarrow \text{ROOH}+\dot{\text{R}}_1$ и $\text{ROO}+\text{DR}_1 \rightarrow \text{ROOD}+\dot{\text{R}}_1$.

В ПП и ДПП алкильные радикалы, образующиеся в результате этих реакций, с большой скоростью превращаются в аллильные радикалы. Этим объясняется различие в структуре радикалов, наблюдаемых в ходе реакции перекисных радикалов в ПЭ и ДПЭ по сравнению с ПП и ДПП.

Согласно приведенным выше реакциям, изменение концентрации перекисных радикалов от времени должно описываться следующей зависимостью:

$$[\text{ROO}] = [\text{ROO}]_0 \exp(-k[\text{N}]t),$$

где $[RO\dot{O}]_0$, $[RO\dot{O}]$ — начальная и текущая концентрации перекисных радикалов, k — константа скорости реакции, $[N]$ — концентрация связей C—H и C—D, окружающих перекисный радикал. Экспериментально определяется эффективная константа скорости реакции $k_{\text{эфф}} = k[N]$. На рис. 3 приведены зависимости $\ln k_{\text{эфф}}$ от обратной температуры реакции перекисных радикалов в ПЭ и ДПЭ. Вычисленные по этим данным энергии активации реакций замещения перекисных радикалов равны в ПЭ — $9,3 \pm 0,3$, а в ДПЭ — $10,2 \pm 0,3$ ккал/моль. Для аналогичных реакций в ПП и ДПП

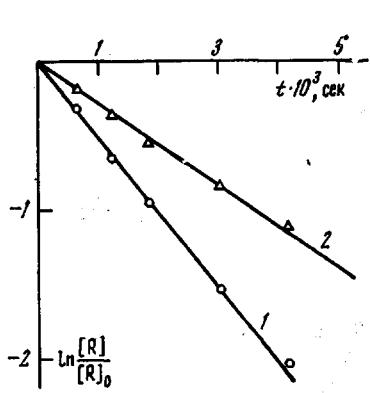


Рис. 2

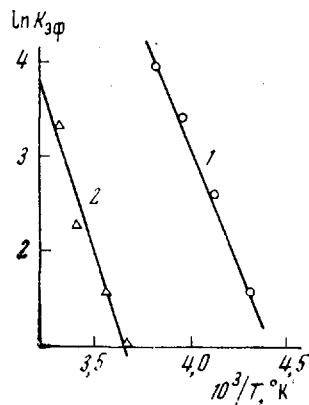


Рис. 3

Рис. 2. Линейные анаморфозы кинетических кривых превращения перекисных радикалов при 250° К в ПЭ (1) и ДПЭ (2)

Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости превращения перекисных радикалов от обратной температуры в ПЭ (1) и ДПЭ (2)

энергии активации равны $12,7 \pm 0,4$ и $14 \pm 0,5$ ккал/моль. Энергии активации, измеренные нами, для ПЭ и ПП практически совпадают с литературными данными [6] и рассчитанными по формуле Семенова [7].

Для нахождения константы скорости реакции необходимо знать величину $[N]$. По грубой оценке для всех исследованных нами полимеров $[N] = 8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. В таблице приведены значения предэкспоненциальных множителей K_0 и энергий активации E для реакции замещения перекисных радикалов. Видно, что энергия активации в дейтерированных полимерах на 0,9–1,3 ккал/моль больше, чем в водородсодержащих.

Константы скорости реакции замещения радикалов в полиолефинах

Полимер	Интервал температур, °К	$K_0 \cdot 10^{18}, \text{ см}^3/\text{сек}^{-1}$	$E, \text{ ккал/моль}$	Полимер	Интервал температур, °К	$K_0 \cdot 10^{18}, \text{ см}^3/\text{сек}^{-1}$	$E, \text{ ккал/моль}$
ПЭ	230–270	0,35	$9,3 \pm 0,3$	ПП	270–310	3,0	$12,7 \pm 0,4$
ДПЭ	270–300	0,4	$10,2 \pm 0,3$	ДПП	270–310	4,0	$14 \pm 0,5$

В соответствии с теоретическими оценками [7] увеличение энергии активации реакции замещения при замене водорода дейтерием должно составить величину 1,4 ккал/моль. Вычисленная нами на основании экспериментальных данных разность энергий активации реакций замещения перекисных радикалов совпадает с этими оценками, что указывает на проявление кинетического изотопного эффекта.

Обнаружение изотопного эффекта в реакциях замещения перекисных радикалов в полимерах свидетельствует о протекании этой реакции в ки-

нетической области. Поэтому наиболее вероятно, что найденные константы скорости реакций характеризуют элементарный акт отрыва атомов водорода и дейтерия перекисными радикалами.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ohnishi, S. Sugimoto, I. Nitta, J. Polymer Sci., A1, 605, 625, 1963.
2. Я. С. Лебедев, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 228.
3. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 286.
4. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., A15, 1963, 1973.
5. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 4, 84, 1970.
6. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 136.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ И СТАРЕНИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

**М. М. Могилевич, М. И. Калякина, Н. В. Майорова,
А. В. Удалова**

В литературе отсутствуют сведения о влиянии строения олигомеров на структурообразование и окислительную деструкцию при их одновременном протекании.

Задачей настоящей работы явилось исследование процессов структурообразования и окислительной деструкции при формировании и старении пленок олигоэфиракрилатов (ОЭА) на примере олигомеров различной функциональности.

Применили следующие ОЭА: диметакрилат-(бис-этиленгликоль)адипинат (МЭА), тетраметакрилат-(бис- trimетилолпропан)адипинат (МТПА) и гексаметакрилат-(бис-пентаэритрит)адипинат (МПА). Характеристики ОЭА, условия получения и старения пленок, а также методики проведения химических, спектральных и структурных исследований приведены в работах [1, 2].

В пленках на основе МЭА, полимеризацию которых проводили в вакууме, возникают глобулы от 200 до 1000 Å, объединенные в агрегаты различных размеров и неопределенной формы (рис. 1, а). Пленка гетерогенна: на основном фоне выделяются сферические включения диаметром 0,5–1 мкм, имеющие четкую границу раздела, что обусловлено в первую очередь наличием в системе олигомергомологов МЭА со степенью поликонденсации 0, 2 и т. д. помимо основного продукта ($n=1$), а также возможностью образования в процессе полимеризации ОЭА промежуточных продуктов с различной длиной и разветвленностью цепи. Пленки МЭА, полученные на воздухе, имеют «полосатую» структуру с шириной полос 0,4–0,5 мкм и длиной 1,5–2,0 мкм (рис. 1, б). Полосатые структуры присущи полимерам, находящимся в высокозластическом состоянии [3]. Значительная эластичность пленок и их низкая твердость (0,1 по прибору МЭ-3) может быть связана с самопластифицированием пленки за счет нелетучих продуктов окислительной деструкции, накапливающихся в пленке в количестве до 45%.