

По аналогии с работой [7] пами была предпринята попытка получения ПИИХД из ПЦИ в присутствии различных катализаторов: хлористого цинка, полифосфорной, ортофосфорной, метансульфоновой кислот в количествах 1,5—5,0% от веса полимера. Катализатор вводили на стадии ПЭА, отливали пленки и прогревали их в вакууме как при непрерывной откачке, так и в запаянных ампулах.

Циклизация ПЦИ в ПИИХД проходила только при прогревании пленок до 450° в запаянных ампулах в присутствии катализаторов, на что указывало исчезновение в ИК-спектре полосы 2230  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к нитрильной группе (рисунок, спектр 4).

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

Поступила в редакцию  
23 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., 4, A-1, 59, 1966.
2. И. Е. Карадаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б9, 873, 1967.
3. Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А13, 2800, 1971.
4. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
5. Пат. США 3271366, 1966.
6. Р. М. Кромайте, Н. Д. Малегина, Б. В. Котов, Л. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А14, 2148, 1972.
7. Пат. ФРГ 2153602, 1972.

---

УДК 541(64 + 15)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПОСТ-РАДИАЦИОННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ

*М. Б. Левицкий, В. М. Беренфельд, Р. В. Джагацпанян*

Механизм химических превращений радикалов, инициированных тем или иным способом в полимере, необычайно сложен [1—3]. Для изучения этого механизма мы использовали пост-радиационное хлорирование, которое сопровождается уменьшением концентрации радикалов и по сравнению, например, с окислением имеет ряд преимуществ, в частности значительно большую длину цепи [4, 5]. При изучении химических реакций радикалов, стабилизированных в полимере, с молекулами из газовой фазы можно предположить, что реакция развивается с поверхности, т. е. в начальный момент в реакции участвуют радикалы, стабилизированные в поверхностном слое, и только после этого в реакцию могут вступать радикалы, находящиеся в более глубоких слоях. Скорость гибели радикалов можно представить как сумму скоростей гибели радикалов на поверхности и в глубине.

На основании сделанного предположения можно считать, что в начальный момент основной вклад в скорость гибели дает гибель радикалов на поверхности. В связи с этим влияние характера и величины поверхности на гибель радикалов при пост-радиационном хлорировании можно исследовать, изучая начальную скорость гибели. С этой целью в настоящей работе была определена зависимость начальной скорости гибели радикалов от величины поверхности для образцов с различной удельной поверхностью.

В работе использовали три образца ПЭ: пленку ПЭ низкой плотности с удельной поверхностью  $s_{уд} \sim 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$  и толщиной  $\sim 30 \text{ мкм}$  (образец 1); порошок ПЭ высокой плотности,  $s_{уд} \sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$  (образец 2) и порошок ПЭ, полученный радиационной полимеризацией этилена в газовой фазе,  $s_{уд} \sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$  (образец 3).

Работу проводили по ранее описанной методике [6],  $\gamma$ -облучение — на источнике  $\text{Co}^{60}$  при  $77^\circ \text{K}$ . Доза облучения составляла  $12 \text{ Mrad}$ . Концентрацию радикалов определяли по спектрам ЭПР. Спектры регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301. Образцы после облучения выдерживали при  $195^\circ \text{K}$  до прекращения изменения спектров ЭПР («отжиг»). Затем при  $195^\circ \text{K}$  и давлении хлора  $50 \text{ torr}$  проводили хлорирование.

$s_{уд}$  пленки определяли по геометрическим размерам (без учета торцевой поверхности);  $s_{уд}$  порошкообразных образцов — по низкотемпературной адсорбции криптона и рассчитывали методом БЭТ. Характеристическая вязкость в декалине при  $135^\circ$  для образцов 1—3 равна  $0,74; 4,0$  и  $2,7 \text{ дL/g}$  соответственно.

Объемное содержание аморфной фазы рассчитывали по формуле:  $\alpha_v = 6,888 - 6,895\rho$  [3], где  $\rho$  — плотность образца,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\alpha_v$  для образцов 1—3 равно  $0,545; 0,324$  и  $0,180$  соответственно.

На рис. 1 приведены данные изменения концентрации радикалов при хлорировании. Для радиационного ПЭ и ПЭ высокой плотности по касательным определены начальные скорости гибели радикалов  $w^0$ . В случае пленки угол наклона определяется методом наименьших квадратов \*. Для этого образца в таблице приведена средняя скорость. На основании данных о  $w^0$  были рассчитаны начальные скорости гибели радикалов на единице поверхности  $w_{уд}^0$ .

Начальная скорость гибели радикалов при пост-радиационном хлорировании различных образцов ПЭ

Образец, №	$s_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$w^0, \text{ г}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	$w_{уд}^0, \text{ м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$
1	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{14}$
2	2	$8 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$
3	70	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{14}$

Как видно из таблицы, эти значения в пределах ошибки эксперимента равны для всех трех образцов. Следовательно, гибель радикалов на поверхности не зависит от способа получения ПЭ и характера поверхности, а определяется лишь ее величиной.

Очевидно, что гибель радикалов зависит как от скорости транспорта молекул хлора к активным частицам, так и от скорости процессов, связанных с химическими превращениями и миграцией свободной валентности. В зависимости от соотношения этих скоростей могут проявляться различные закономерности: 1) скорость диффузии хлора из газовой фазы к поверхности и 2) скорость адсорбции хлора являются лимитирующими стадиями; 3) лимитирующими являются процессы, протекающие с участием активных частиц полимера.

В последнем случае кинетика процесса будет определяться тем, что по-следовательный ряд реакций молекулярного хлора с радикалами и образующегося атомарного хлора с молекулами полимера приводит путем диффузии хлора в полимере к «химической миграции» радикалов. В результате такой миграции два активных центра, оказавшихся друг от друга на расстоянии порядка длины связи, могут рекомбинировать, что приводит к их гибели.

Первый из рассмотренных случаев в связи с поставленной задачей является тривиальным и не представляет интереса. Для изучения процессов

\* С 95%-ной достоверностью уравнение прямой имеет вид:  $R = (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{18} - (4 \pm 2) \cdot 10^{14} t$ , где  $t$  — время хлорирования, мин.;  $R$  — концентрация радикалов в момент времени  $t$ ,  $\text{г}^{-1}$ . На рисунке приведены среднеарифметические значения нескольких измерений при соответствующем значении  $t$ .

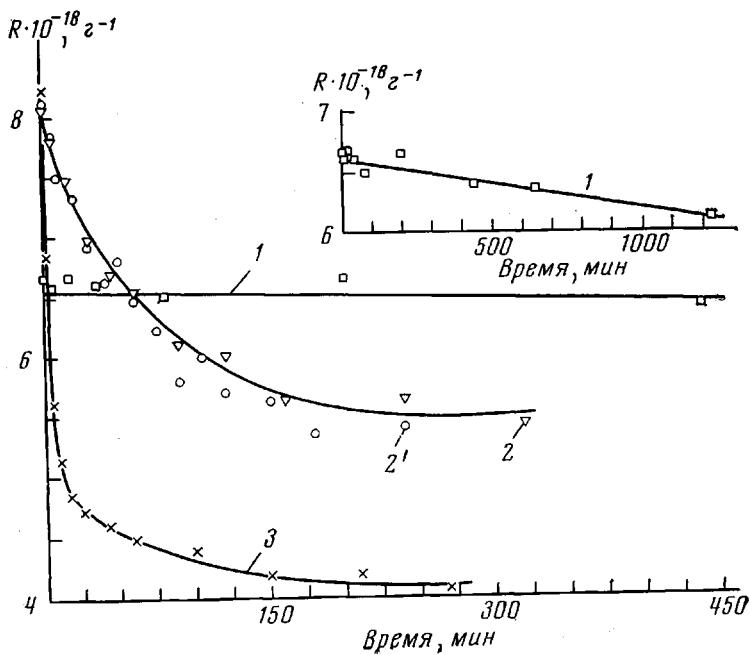


Рис. 1. Изменение концентрации радикалов при пост-радиационном хлорировании образцов ПЭ. Цифры у кривых — номера образцов; 2' — образец 2 в жидком хлоре. На верхнем рисунке приведены данные для образца 1 при большем времени хлорирования

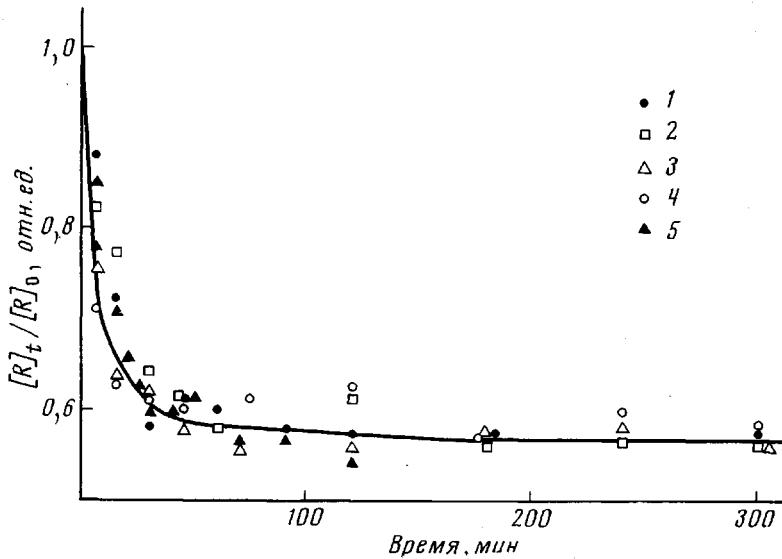


Рис. 2. Изменение относительной концентрации радикалов при пост-радиационном хлорировании ПЭ при 233° К и давлениях 50 (1); 100 (2); 200 (3); 400 (4) и 500 (5) тор

с участием стабилизированных в полимере радикалов необходимо найти условия, в которых адсорбция хлора не была бы лимитирующей стадией. С этой целью был проведен эксперимент, когда образец ПЭ погружали в жидкий хлор (рис. 1, кривая 2'), т. е. когда поверхность полимера пол-

ностью покрыта молекулами хлора и отсутствует их переход с поверхности полимера в газовую фазу. При сравнении этих данных с хлорированием при давлении 50\* *тор* (рис. 1, кривая 2), когда, по-видимому, такой переход имеет место, видно, что они в пределах ошибки опыта совпадают. Проверить влияние давления хлора при давлениях значительно меньших  $p_0$  можно двумя способами: уменьшать давление хлора, оставляя температуру 195° К, или повышать температуру.

Хлорирование образца 2, а также «отжиг» проводили при 233° К. При этой температуре  $p_0$  составляет  $\sim 600$  *тор* [7]. На рис. 2 приведены данные, полученные при давлениях в интервале 50—500 *тор*. Как видно, изменение давления от 0,8  $p_0$  \*\* (500 *тор*) до 0,09  $p_0$  (50 *тор*) не приводит к уменьшению скорости гибели радикалов.

Таким образом, отсутствие влияния на гибель радикалов характера поверхности и равенство значений  $w_{уд}^0$  для всех исследованных образцов, а также независимость скорости гибели от давления в интервале от 0,09  $p_0$  до  $p_0$  (жидкий хлор) позволяют сделать вывод, что в условиях эксперимента диффузия хлора к поверхности полимера и адсорбция на этой поверхности не являются лимитирующими стадиями. Лимитируют процесс, по-видимому, или химические стадии перемещения свободной валентности или диффузия атомарного хлора в полимере.

Поступила в редакцию  
25 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Radiation Chemistry of Macromolecules, Ed. by M. Dole, New York — London, v. 1, 1972; v. 2, 1973.
2. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А16, 63, 1974.
3. D. R. Johnson, W. Y. Wen, M. Dole, J. Phys. Chem., 77, 2174, 1973.
4. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
5. М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян, Тезисы докладов на Все-союзной конференции молодых ученых по радиационной химии и радиационной биохимии, 1969, стр. 52.
6. М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б15, 48, 1973.
7. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Изд-во иностр. лит., 1949.

УДК 541.64 : 539(107 + 55)

#### ВЛИЯНИЕ «ЛОКАЛЬНОЙ» ПОДВИЖНОСТИ ЦЕПЕЙ НА ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

*В. П. Будтов, Ю. Л. Вагин, Я. Х. Биешев*

Изучение влияния «локальной» вязкости, определяемой структурными особенностями полимера, на макроскопическое поведение расплава представляет значительный интерес [1, 2]. В работах [2—4] исследуется связь между вязкостью и временем дипольно-сегментальной релаксации, а также коэффициентом самодиффузии растворителя. В работе [5] показано, что для определения «локальной» вязкости полимеров по экспериментальным данным дипольно-сегментальных и диффузионных процессов необходимо равенство элементарных кинетических единиц в указанных процессах.

\* Это составляет  $\sim 0,7 p_0$ , где  $p_0$  — упругость насыщенного пара. Интерполяция данных [7] дает при 195° К  $p_0 \approx 70$  *тор*.

\*\* Ближе к условиям насыщения, чем 50 *тор* при 195° К.