

а $\rho_i = [D_i]/n_0$ — доля дефектов i -го типа. Из формулы (2) вытекает два предельных случая: если $(1-X) \gg [D]_0 \sum K_{A_i} \rho_i (1 + K_{A_i} \gamma_A P_A)^{-1}$, растворимость будет пропорциональна доле аморфной фазы, если $(1-X) \ll [D]_0 \cdot \sum K_{A_i} \rho_i (1 + K_{A_i} \gamma_A P_A)^{-1}$ — средней концентрации дефектов упаковки, которая в широком интервале кристалличности будет постоянной величиной [9]. Первому случаю соответствует растворимость газов, в частности O_2 , второму — растворимость веществ средней молекулярной массы $M \approx 200$. При падении кристалличности образца ниже некоторого предела подвижность макромолекул возрастает, и доля дефектов, отвечающих большим значениям K_{A_i} , увеличивается [9], что и приводит к возрастанию растворимости.

Можно ожидать, что параметры, характеризующие устойчивость полимеров к окислению в присутствии АО, будут сложно зависеть от кристалличности, особенно в области резкого возрастания растворимости АО.

Таким образом, показано существование двух модельных форм зависимости растворимости низкомолекулярных веществ в полимере от степени кристалличности этого полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Belov, V. N. Belova, L. N. Raspopov, Yu. V. Kissin, K.-M. A. Brichenshtein, N. M. Chirkov, Polymer, 3, 681, 1972.
2. С. С. Юшкевич, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1966, № 12, 62.
3. T. Okada, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 5, A-2, 239, 1967.
4. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
5. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., А16, 605, 1974.
6. A. S. Michaels, R. B. Parker, J. Polymer Sci., 41, 53, 1959.
7. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
8. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
9. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.

УДК 541.64 : 536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВОСКОВ — ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

*С. Я. Хайкин, Т. Г. Агнивцева, А. Г. Сирота,
М. Д. Пукшанский*

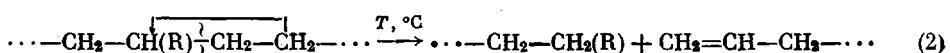
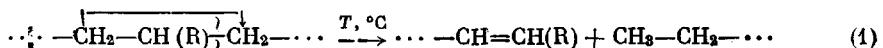
В последнее время все более широкое применение находят воски, получаемые термодеструкцией полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [1]. Имеющиеся в настоящее время сведения характеризуют эти продукты главным образом в связи с их практическим применением. Между тем данные о строении восков позволяют получить определенную информацию о протекании процесса деструкции ПЭ [2, 4]. Изучение с этой точки зрения продуктов термодеструкции ПЭ и явилось целью данной работы.

В качестве исходного продукта был взят нестабилизированный ПЭ с $\bar{M}_w = 35 \cdot 10^4$, $\bar{M}_n = 9000$, со степенью разветвленности 23 метильных группы на 1000 атомов углерода. Полиэтиленовые воски получали на установке непрерывного действия в атмосфере азота в интервале температур 350—400° при времени деструкции 4—20 мин. Среднечисленную молекулярную массу восков определяли эбулиометрическим методом в толуоле. Погрешность определения составляла $\pm 4\%$. Вязкость расплава восков измеряли при температуре 140° в капилляре вискозиметре Оствальда с длиной капилляра 9 см и диаметром 0,1—0,2 см.

Спектры поглощения в области 1500—700 cm^{-1} получали на двухлучевом ИК-спектрофотометре «Хильгер Н-800» с призмой NaCl. Использовали методику определения метильных групп и ненасыщенных группировок винилового винилиденового и транс-виниленового типов, описанную в работе [5]. Относительная погрешность в определении содержания перечисленных группировок составляла $\pm 10\text{--}15\%$.

В таблице приведены данные по вязкости расплава ряда восков, их среднечисленной молекулярной массе, количеству метильных, винильных, винилиденовых и транс-виниленовых групп в расчете на 1000 атомов углерода, а также количеству метильных и винильных групп, приходящихся на одну молекулу. Суммарное количество концевых групп (метильных и винильных) за вычетом двух принято нами за меру разветвленности A молекулы воска. На рисунке представлена зависимость A от глубины деструкции, характеризуемой значением \bar{M}_n . Как видно из рисунка, с уменьшением молекулярной массы ПЭ при деструкции значение A уменьшается линейно и становится равным нулю при $\bar{M}_n \sim 600$.

Таким образом, в результате термической деструкции ПЭ может быть получен продукт, состоящий из линейных (неразветвленных) молекул. При этом число атомов углерода в молекуле воска равно 45, что соответствует среднестатистической длине участков цепи между разветвлениями макромолекулы исходного ПЭ. Следовательно, при термической деструкции ПЭ разрывы макромолекул происходят по местам разветвлений. Этот процесс может протекать по следующим схемам:



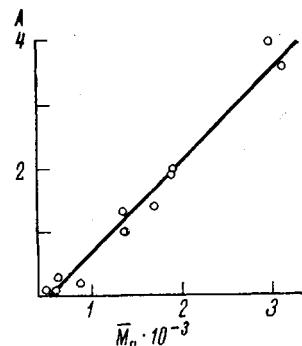
В результате одного акта разрыва цепи на концах молекул вновь образуется в первом случае метильная, а во втором — винильная группы. Как видно из таблицы, число винильных групп на одну образовавшуюся в результате деструкции молекулу (с точностью до погрешности определения) равно 0,5, т. е. оба механизма являются равновероятными.

Предложенные схемы не объясняют увеличения содержания винилиденовых групп при деструкции. Этот факт может быть истолкован в пред-

Спектральные данные о строении восков, полученных термодеструкцией ПЭНП

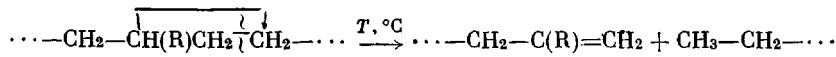
n , спусы	\bar{M}_n	Метильные группы на 1000 атомов углерода	Ненасыщенные группы на 1000 атомов углерода			Метильные группы на среднечисленную молекулу воска	Винильные группы на среднечисленную молекулу воска
			транс-ви-нилено-вые	ви-ниль-ные	ви-нилиде-вые		
2,7	480	45	3,7	18,1	3,5	1,5	0,5
4,8	590	38	2,4	12,9	2,4	1,6	0,5
5,3	610	42	2,7	12,0	2,5	1,8	0,5
60	1360	26	1,8	5,5	1,5	2,5	0,5
160	1880	26	0,8	3,1	0,9	3,5	0,4
689	3000	25	0,5	2,3	0,7	5,5	0,5

П р и м е ч а н и е. Молекулярную массу восков регулировали временем пребывания полимера в деструкторе [1].



Зависимость степени разветвленности полиэтиленовых восков от их среднечисленной молекулярной массы

положении, что разрыву подвергается также и связь, ближайшая к месту разветвления



Однако вероятность такого процесса, судя по количеству образовавшихся винилиденовых групп, значительно меньше, чем рассмотренных ранее.

Охтинское научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
8 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Арефьевева, Л. Л. Сульженко, М. М. Шалун, Е. А. Лебедева, Г. Л. Иванова, Н. М. Домареева, А. Г. Позамантир, РЖХим, 1973, 18c191.
2. С. Мадорский, Термическое разложение полимеров, «Мир», 1967.
3. J. Holmström, J. Appl. Polymer Sci., 18, 779, 1974.
4. I. Takeaki, H. Kenichi, L. Hirashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1480, 1973.
5. A. L. Гольденберг, Пласт. массы, 1960, № 12, 59; Ж. прикл. спектроскопии, 19, 510, 1973.

УДК 541.64 : 547.538.141

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТРЕХМЕРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА ТГМ-3 СО СТИРОЛОМ МЕТОДОМ «ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ» СОПОЛИМЕРОВ

Н. М. Болльбит, Ю. А. Чикин

Молекулярно-массовое распределение полимеров задается в основном механизмом полимеризации, и поэтому его изучение может служить одним из наиболее тонких методов анализа последнего [1]. При сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловым мономером образуется нерастворимая трехмерная сетка, в которой сополимерные цепи ($M \cong 10^4-10^5$) соединены полиэфирными блоками ($M \cong 10^2-10^3$) [2]. Тем не менее и в данном случае достаточно полную информацию о процессе синтеза можно извлечь из анализа ММР и композиционного распределения сополимеризационной составляющей сетки, если ее удается выделить в виде линейного сополимера. Изучали радиационно-инициированную трехмерную сополимеризацию олигоэфира ТГМ-3 (диметакрилаттриэтиленгликоля) со стиролом.

Смолу ТГМ-3 отмывали от ингибитора водным раствором K_2CO_3 , сушили над CaCl_2 , после чего содержание основного компонента составляло 96% по данным хроматографического анализа. Стирол очищали стандартным методом [3]. Тщательно обезгаженную смесь стирола с ТГМ-3 (содержание стирола 45,5 вес.%) подвергали в ампулах γ -облучению ^{60}Co интенсивностью 180 рад/сек дозами от 0,3 до 6,5 Мрад. Степень конверсии определяли взвешиванием измельченных образцов до и после альтернативной экстракции последовательно в ацетоне и бензоле в течение 48 час. Затем проводили гидролиз образцов в щелочной среде. Реакционную смесь после гидролиза нейтрализовали HCl до слабокислой реакции. Продукт гидролиза (сополимер стирола с метакриловой кислотой) осаждали серным эфиrom и высушивали. Полноту гидролиза контролировали по растворимости сополимера в диоксане или (в случае большого количества кислоты в сополимере) в смеси диоксана с муравьиной кислотой. Метилирование кислотных групп сополимера проводили диметилсульфатом в среде абсолютированного диоксана по методике [4]. Контролем полнооты алкилирования служило отсутствие эффекта Тиндаля для раствора сополимера в бензоле. Выделенную в таком виде сополимеризационную составляющую трехмерной сетки в дальнейшем будем называть «характеристическим» сополимером (в данном случае стирол с MMA).