

50° до постоянного веса. Состав сополимера вычисляли по соотношению групп C₆H₅ и CH₃, определяемому с помощью ЯМР-спектроскопии.

Для расчета относительных активностей использовали интегральное уравнение Майо и Льюиса [1]. Исходные данные для построения графиков приведены в таблице.

Найденные относительные активности I (r_1) и II (r_{II}) в реакции их сополимеризации следующие: $r_1=0,235\pm 0,005$; $r_{II}=0,390\pm 0,01$.

Как видно, реакционная способность II выше, чем у I [2].

I получали гидролизом метилфенилдихлорсилана: полученный продукт имел т. пл. 42,5°. II получали, как описано в работе [3].

Для проведения сополимеризации исследуемые вещества загружали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, продували очищенным азотом и помещали в термостат, в котором поддерживали температуру 50±0,1°.

Содержимое колбы перемешивали в течение 1 часа в токе N₂, добавляли катализатор и через определенные промежутки времени отбирали пробы, из которых готовили 1%-ные растворы в бензоле для определения удельной вязкости, после чего из раствора отгоняли 2/3 бензола. Образовавшийся 3%-ный раствор использовали для определения выхода с помощью ГПХ на колонке высотой 1000 и диаметром 10 мм, наполненной набухшим в бензоле сополимером стирола с 2% дивинилбензола (размер частиц 0,15—0,25 мм).

Состав сополимера определяли с помощью ЯМР-спектроскопии, для чего порцию сополимера, взятую через 30 мин. сополимеризации, многократно переосаждали из бензола в абсолютный этанол и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Высокомолек. соед., A17, 1386, 1976.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Ж. общ. химии, 45, 2444, 1975.

УДК 541(64+127)

КИНЕТИКА РАЗРЫВОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Гольдберг В. М., Паверман Н. Г., Кашина Г. И.,
Акугин М. С.

Термоокислительная деструкция полиолефинов изучена весьма подробно. Однако в большинстве случаев исследования проведены в области кинетики поглощения кислорода, анализа продуктов окисления, кинетики распада гидроперекисей и т. д. В то же время в литературе недостаточно данных по количественной связи между кинетическими параметрами окисления и изменением молекулярной массы полимера. Это имеет важное значение для решения проблемы стабилизации полимеров в ходе переработки, так как от молекулярной массы в большой степени зависят свойства полимерных материалов.

В настоящей работе изучено изменение молекулярной массы ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки П200ЗКУ.

Разветвленность ПЭНП составляет 4,1 CH₃-групп на 100 атомов углерода. ПЭ растворяли при 85° в *n*-ксилоле и осаждали в 10-кратном избытке метанола. Промытый и высушенный ПЭ прессовали при 180° в токе инертного газа под давлением 200 ат. Молекулярно-массовое распределение ПЭ определяли методом температурного осаждения [1]. Поскольку этим методом не может быть определена фракция полимера с $M_w < 5000$, о разрывах макромолекул судили по изменению средневесовой молекулярной массы. Можно было полагать, что отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n изменяется при деструкции не слишком сильно, поскольку сами изменения M_w были сравнительно невелики. Та-

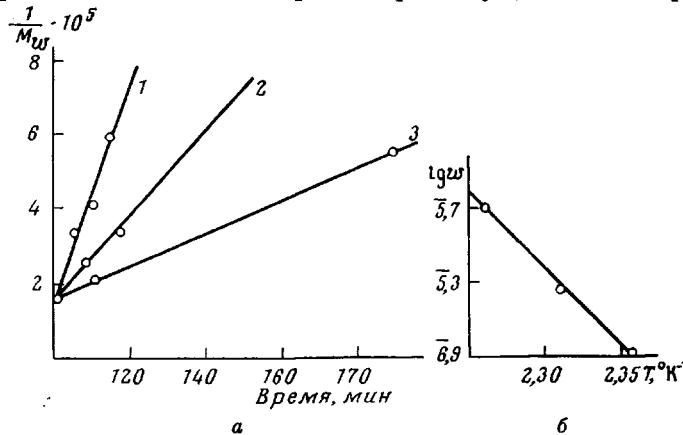
ким образом, скорость разрывов макромолекул определялась с точностью до отношения M_w/M_n .

Окисление проводили на статической манометрической установке в условиях, когда ни толщина пленки, ни давление кислорода не влияли на скорость окисления — толщина пленки составляла 15—40 мкм, $P_{O_2}=300—600$ тор, температура 150—170°.

Из рисунка, где показана зависимость $1/\bar{M}_w$ от времени для разных температур, видно, что скорость разрывов макромолекул аппроксимируется прямыми линиями, проходящими через $1/(\bar{M}_w)_0$. Температурный ход скорости разрывов может быть описан уравнением Аррениуса

$$\frac{dn}{dt} = 1 \cdot 10^{12} e^{-\frac{34000 \pm 1400}{RT}} \text{ моль/кг·сек}$$

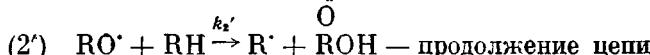
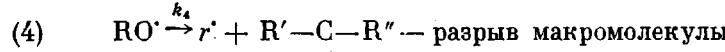
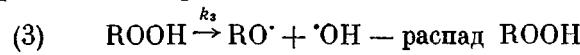
Принято считать, что разрыв макромолекул при термоокислении полимеров происходит путем мономолекулярного распада алcoxильного радикала на первичный алкильный радикал и кетон [2]. Полагают, что этот разрыв происходит очень быстро за время существования радикальной



а — Зависимость $1/\bar{M}_w$ ПЭНП от времени в ходе окисления при 150 (1), 160 (2) и 170° (3); б — температурная зависимость скорости разрывов макромолекул в аррениусовых координатах

пары, образовавшейся при распаде гидроперекиси. Эта концепция в определенной степени подтверждается тем, что энергия активации процессов разрывов макромолекул и разложения гидроперекиси $ROOH$ ($E_a=35$ ккал/моль) близки между собой. По-видимому, в данном случае скорость разрывов определяется более медленной реакцией распада $ROOH$.

Для количественного описания распада радикалов RO^\cdot может быть рассмотрена сравнительно простая кинетическая схема



Участием радикала RO^\cdot в процессе рекомбинации радикалов можно пре-небречь ввиду того, что он быстро превращается в другие радикалы. В этом случае

$$\frac{dn}{dt} = k_4 [RO^\cdot]; \quad [RO^\cdot] = \frac{k_3 [ROOH]}{k_4 + k_2' [RH]}$$

$$n = \frac{k_4 k_3}{k_4 + k_2' [RH]} \int_0^t [ROOH] dt$$

Закон изменения во времени $[ROOH]$, так же как количество поглощенного кислорода $[O_2]$, может быть получен при рассмотрении схемы окисления [3].

Для начальных участков реакции после соответствующих упрощений можно получить

$$[O_2] = [ROOH] = \frac{1}{8} w_{\max} k_3 t^2$$

$$n = \frac{k_4 k_3 w_{\max}}{4(k_4 + k_2' [RH])} t^2$$

Таким образом, начальные участки кинетических кривых поглощения кислорода и накопления гидроперекисей, а также разрывов макромолекул должны аппроксимироваться квадратичными параболами. В отношении $[O_2]$ и $[ROOH]$ это действительно наблюдается [3, 4], но кинетика разрывов макромолекул, как видно из рисунка, аппроксимируется другим законом. Это противоречит принятой схеме и может быть вызвано несколькими причинами — наличием в ПЭ так называемых «слабых связей», со-полимеризацией этилена с кислородом, осуществлением разрывов без участия кислорода, недостаточной точностью определения M_w . Можно, однако, полагать, что с увеличением

Соотношение скоростей окисления и разрывов макромолекул при уменьшении M_w в 2 раза

$T, ^\circ C$	Время, мин.	τ	$w_{O_2} \cdot 10^6$	$w_{\text{разр}}^* \cdot 10^6$	$\frac{[O_2]}{n}$
			моль/кг·сек	моль/кг·сек	
150	29	0,298	9,3	1,6	6,85
160	13	0,338	26,8	3,6	7,5
170	5	0,258	40,7	9,8	4,15

* $w_{\text{разр}}$ — эффективная скорость разрывов макромолекул.

скорости окисления разрывы по механизму распада RO^\cdot будут преобладать, так как их скорость будет пропорциональна $[RO^\cdot]w$; кроме того, при больших степенях деструкции значительно уменьшится ошибка в определении скорости разрывов.

Следует отметить, что значительное уменьшение M_w происходит на столь ранних стадиях окисления, что соответствующая скорость поглощения кислорода w может быть надежно определена только путем использования кинетического уравнения

$$w = w_{\max} (1 - 1.5e^{-1.25\tau} + 0.5e^{-2.5\tau}),$$

где относительное время $\tau = t/t_0$ есть отношение реального времени t к интегральному периоду индукции, который определяется на кинетической кривой поглощения кислорода экстраполяцией ее линейного участка на ось абсцисс. Количество кислорода, требуемое для осуществления одного разрыва макромолекулы, может быть экспериментально найдено как отношение скорости окисления к скорости разрывов. Теоретически это количество равно

$$\frac{[O_2]}{n} = \frac{1}{2} + \frac{k_2' [RH]}{2k_4}$$

т. е. определяется отношением констант скоростей реакций радикала RO^\cdot , продолжения k_2' и распада цепи k_4 .

Как видно из таблицы, величина $[O_2]/n$ не проявляет закономерного изменения с ростом температуры от 150 до 170°. В рамках рассмотренной кинетической схемы этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что энергия активации разрывов связи С—С E_1 , вероятно, близка к энергии активации продолжения цепи E_2 и, по-видимому, не сильно отличается от 10 ккал/моль, что согласуется с литературными данными по трет.бутиксильному радикалу [5]. Тем не менее в изученных условиях вторая реакция протекает примерно на порядок быстрее первой.

Полученные данные позволяют также оценить степень деструкции в ходе измерения периодов индукции — весьма распространенного метода оценки термоокислительной стабильности полимеров и эффективности антиоксидантов [6]. В изученных условиях уменьшение M_w в 2 раза происходило за время около $1/4$ интегрального периода индукции t_0 . Это соответствует поглощению 0,1 моля O_2 на 1 кг ПЭНП. В обычно используемых установках (диаметр ампулы ~ 1 см) павеска полимеров, которая будет подвергаться окислению с учетом диффузионных затруднений (толщина слоя $l_{\text{диф}} \sim 40$ мкм), не превышает 3 мг. В этом случае абсолютное количество поглощенного кислорода составит $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ моля O_2 , а перепад давления не превысит 0,1 тор — эта величина находится далеко ниже предела точности при визуальной регистрации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутин, В. Н. Гольдберг, Н. П. Паверман, Д. Я. Топтыгин, Пласт. массы, 1975, № 11, стр. 68.
2. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
3. В. С. Пудов, Б. А. Громов, А. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
4. M. Iring, T. Kellen, F. Tudos, Makromolek. Chem., 175, 467, 1974.
5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомогенных реакций, «Наука», 1971.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсунова, М. Б. Нейман, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

УДК 541.64:547.565

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА МЕТОДОМ ТЕРМОМЕТРИИ

Эдельштейн О. А., Царик Л. Я., Калабина А. В.

В процессе радикальной сополимеризации дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) с рядом моновинильных мономеров образуются трехмерные сополимеры, в структуре которых отсутствуют локальные скученения спшивки [1]. Подобные трехмерные сополимеры могут служить объектами для синтеза химически активных полимеров и насадок для гель-проникающей хроматографии [2]. С введением в мономерную смесь до 15 мол. % ДВЭГ степень набухания образующихся трехмерных сополимеров уменьшается, плотность полимерной сетки увеличивается, а при дальнейшем повышении содержания дивинильного компонента наблюдается увеличение степени набухания и, соответственно, уменьшение плотности полимерной сетки [1, 2].

Настоящая работа предпринята с целью изучения кинетики радикальной сополимеризации ДВЭГ с ММА, бутилакрилатом (БА) и акрилонитрилом (АН) методом термометрии.

ММА, БА после удаления ингибитора [3] подвергали тонкой очистке форполимеризацией [4], дозировали перемораживанием в ампулы при давлении 10^{-3} тор. По данным хроматографического анализа, содержание мономеров 99,99%, ММА: n_d^{20} 1,413, d_4^{20} 0,906; БА: n_d^{20} 1,419 и d_4^{20} 0,8998. АН и инициатор — ДАК очищали по известным методикам [3]. АН: n_d^{20} 1,3911, d_4^{20} 0,806; ДАК: т. пл. 102°.

Кинетические измерения проводили термометрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1. Определена теплота гомополимеризации ДВЭГ — 20 ккал/моль. Кинетические кривые «скорость тепловы-