

Это соотношение существенно меняется, если пластификация происходит на молекулярном уровне, и остается постоянным, если пластификатор располагается между структурными элементами.

Поступила в редакцию
11 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *B13*, 315, 1971.
2. Т. Е. Brady, G. S. Y. Jeh, J. Polymer Sci., *B10*, 731, 1972; Polymer Phys. Ed., 243, 1973.
3. А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, *211*, 151, 1973.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. П. Игнатьева, Докл. АН СССР, *185*, 357, 1960.
5. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, *148*, 886, 1963.
6. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., *5*, 1850, 1963.
7. И. Н. Разинская, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1964.
8. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., *6*, 516, 1964.
9. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., *A13*, 266, 1971.
10. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *A15*, 1154, 1973.

УДК 541(64+127):547(315+254.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СТРОНЦИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИATORA В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Басова Р.В., Ковалева Л.Н., Арест-Якубович А.А.

Кинетика полимеризации углеводородных мономеров под действием инициаторов на основе щелочноземельных металлов в отличие от щелочных металлов пока сравнительно мало исследована. После первых работ, выполненных с соединениями кальция [1, 2], наибольшее внимание привлекли инициаторы на основе бария, что связано как с открывшимися новыми возможностями регулирования структуры и составов полимеров, так и с большей разработанностью методов синтеза барийорганических соединений [3]. Кинетика процессов, инициированных соединениями стронция, ранее не изучалась.

Ранее нами была обнаружена активность в полимеризации углеводородных мономеров стронциевой соли димерного диамиона дифенилэтилена [4], однако из-за низкой концентрации получаемого инициатора использование его в систематических кинетических исследованиях было затруднено.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики полимеризации бутадиена в ТГФ под действием нового инициатора — дигензилстронция.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Мономеры и растворители очищали по стандартным для анионной полимеризации методикам [5]. Инициатор — дигензилстронций — получали реакцией металлического стронция с дигензилпротилем в среде ТГФ при 0° [6]. Отфильтрованный раствор инициатора хранили при -78° для предотвращения термического разложения, припаивая к установке за 5–6 час. до начала опыта. Во всех опытах действующую концентрацию активных центров уточняли по данным о молекулярных массах полученных полимеров с использованием известного соотношения для живущих полимеров [5].

При полимеризации бутадиена под действием дигензилстронция в ТГФ при температурах 30–70° реакция инициирования протекает быстро; как

и в случае кальция [1], первый порядок по мономеру сохраняется до высоких степеней превращения, что свидетельствует о сохранении постоянства концентрации активных центров в ходе процесса.

Полученные кинетические результаты представлены в таблице. Найдено, что, как и в случае дибензилбария [3], скорость роста пропорциональна концентрации активных центров. Из данных о температурной зависимости констант роста получено значение энергии активации 13,5 ккал/моль. Микроструктура полученных полимеров практически не зависит от температуры полимеризации и близка к структуре полимеров, получен-

**Кинетика полимеризации бутадиена под действием дибензилстронция в среде ТГФ
(Концентрация мономера 2,5–3,0 моль/л)**

T, °C	$c_c \cdot 10^3$ *, с-экв/л	$k' \cdot 10^5$ **, сек ⁻¹	$k_p \cdot 10^3$, л/с-экв·сек	T, °C	$c_c \cdot 10^3$ *, с-экв/л	$k' \cdot 10^5$ **, сек ⁻¹	$k_p \cdot 10^3$, л/с-экв·сек
30	4,6	0,66	1,4	50	6,4	3,5	5,5
30	8,0	1,3	1,6	50	32,5	15,6	4,8
50	1,2	0,64	5,4	70	2,5	4,3	17,0
50	5,2	3,1	5,9	70	4,2	10,0	24,0
50	5,9	4,0	6,8				

* Концентрация катализатора.

** Константа скорости первого порядка $k' = -\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt}$.

ных со стронцийдифенилэтиленовым инициатором [4] (30–35% 1,2-звеньев; 15–18% звеньев *цис*-1,4 и 50–53% *транс*-1,4-звеньев).

Из полученных кинетических данных видно, что при полимеризации бутадиена на стронцийорганическом инициаторе в ТГФ, так же, как в случае барийорганических соединений и соединений щелочных металлов, определяющую роль играют недиссоциированные на свободные ионы активные центры. Низкое для анионной полимеризации содержание звеньев 1,2 в полимере позволяет предположить существование активных центров в форме поляризованной связи металл — углерод. С этим предположением согласуется и найденное нами положение максимума поглощения в спектре 1,1-дифенилалкилстронция (модельного соединения, часто используемого для оценки полярности связи металл — углерод): 470 нм по сравнению с величинами 480 нм для натрия и 490 нм для лития в тех же условиях [7, 8].

Сравнение с опубликованными ранее данными показывает, что полибутадиенильные растущие цепи с противоионом стронция менее активны, чем с барием ($k_p^{30^\circ} = 8 \cdot 10^{-3}$, $k_p^{50^\circ} = 35 \cdot 10^{-3}$ л/с-экв·сек [3]). Это согласуется с наблюдавшимся ранее для щелочных металлов [9] характером зависимости скорости полимеризации бутадиена в ТГФ от величины ионного радиуса металла. С другой стороны, полученные нами предварительные данные показывают, что стирол под действием дибензилстронция полимеризуется быстрее, чем под действием дибензилбария, что также согласуется с общим характером зависимости, наблюдавшейся в ряду щелочных металлов [5].

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

Поступила в редакцию
17 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Э. З. Эйазов, Н. А. Смирнягина, Высокомолек. соед., A9, 2407, 1967.
2. Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 186, 1099, 1969.
3. В. И. Науманович, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., A19, 1283, 1977.

4. Б. И. Науманович, З. М. Байдакова, Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомолек. соед., Б16, 245, 1974.
 5. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
 6. Р. West, M. C. Woodville, Пат. США 3718703, 1973.
 7. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 87.
 8. А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., А13, 1263, 1971.
 9. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964.
-

УДК 541(64+15)

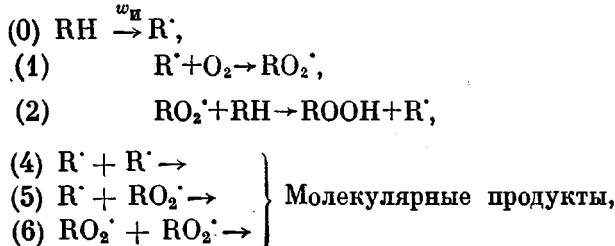
О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Горелик Б. А., Гольдберг В. М., Иванов А. И.,
Семененко Э. И.*

Характерной чертой процесса радиационного окисления полимеров при низких температурах является небольшая длина кинетической цепи. Это обусловлено значительными скоростями инициирования радикалов под действием γ -лучей и ускоренных электронов. В работе получены экспериментальные результаты по накоплению кетонов в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП). Интерпретация экспериментальных данных проведена на основании известной схемы термоокисления [1, 2].

Использовали промышленный нефракционированный ПЭНП марки 15802-020 (степень кристалличности $\sim 40\%$). Пленки полимера получали прессованием под вакуумом. Облучение проводили на установке РХМ- γ -20 с мощностью дозы 0,2 Мрад/час при комнатной температуре. Поглощенная доза составляла 7 Мрад. Содержание кетонов определяли на спектрофотометре «Perkin - Elmer-577» (1720 см^{-1}).

Кинетическая схема неразветвленной реакции окисления полимера может быть представлена в виде [2]



где w_i — скорость инициирования.

Расчеты кинетической схемы проводили при следующих обычно принимаемых предположениях [3]: a — квазистационарность по радикалам $\text{R}^\cdot, \text{RO}_2^\cdot$; b — $k_5 = \sqrt{k_6 k_4}$.

Тогда получается следующее выражение для скорости окисления:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{R}^\cdot][\text{O}_2] - k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2 = \frac{k_1[\text{O}_2] \left(w_i + \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} [\text{RH}] \sqrt{w_i} \right)}{k_1[\text{O}_2] + \frac{k_2 \sqrt{k_4}}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] + \frac{k_5}{\sqrt{2k_6}} \sqrt{w_i}} - \frac{k_6 k_1^2 [\text{O}_2]^2 w_i}{(\sqrt{2k_1} \sqrt{k_6} [\text{O}_2] + \sqrt{2k_2} \sqrt{k_4} [\text{RH}] + 2\sqrt{k_6} \sqrt{k_4} \sqrt{w_i})^2} \quad (1)$$