

6. В. М. Гранчак, В. П. Шерстюк, И. И. Дилунг, Теорет. и эксперим. химия, 13, 257, 1977.
 7. P. Colman, A. Dunne, M. F. Quin, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 72, 2605, 1976.
 8. В. М. Гранчак, В. П. Шерстюк, И. И. Дилунг, Докл. АН СССР, 235, 611, 1977.
 9. M. W. Wolf, K. D. Legg, R. E. Brown, L. A. Singer, J. H. Parks, J. Amer. Chem. Soc., 97, 4490, 1975.

УДК 541(64+24+14)

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т.

В работе [1] было показано, что полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) в процессе УФ-облучения претерпевает существенные изменения физико-механических свойств, в результате которого было установлено, что наиболее эффективным светостабилизатором ПЭВП является N,N'-ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин.

Данная работа базируется в основном на изучении ММР ПЭВП в зависимости от времени облучения.

В качестве объекта исследования использовали ПЭВП, синтезированный на полупромышленной установке ВНИИолефин (г. Баку) с применением окиснохромовых катализаторов [2]. ПЭВП имеет кристалличность 78%, плотность 0,953 г/см³, показатель текучести расплава 0,6 г/10 мин, средневязкостную молекулярную массу $M_n=78\,000$.

Стабилизатор N,N'-ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин вводили в ПЭВП в количестве 0,9% в процессе вальцевания при температуре 160°. Для исключения влияния режима смешения исходный продукт вальцевали при тех же условиях, что и стабилизованный.

ММР исследовали на колонне фракционирования, основанной на методе подвижного градиента температуры [3, 4] в среде декалин+бензиловый спирт в соотношении 3:2 соответственно. Процентное содержание фракций с кратными значениями ММ ($M_n=10\,000, 20\,000$ и т. д.) находили по интегральной кривой ММР согласно методике, описанной в работе [5].

Образцы ПЭВП в виде пластинок толщиной 1,0 мм получали методом прессования при максимальной температуре 190° и удельном давлении 70 кГ/см². Эти пластиинки подвергали УФ-облучению на стандартном приборе искусственной погоды ИП-1-3 с использованием ламп ПРК-2.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области полос поглощения 700–2000 (призма NaCl) и 2100–45000 см⁻¹ (призма LiF).

Плотность определяли волюметрическим методом в водных растворах этилового спирта, а кристалличность рентгенографическим [6].

Дериватографический анализ осуществляли на приборе системы Паулик, Паулик и Эрдеи. Чувствительность ДТА = 1/3, навеска 200 мг, скорость нагревания 5 град/мин.

Идентифицируя данные, представленные в табл. 1, можно заметить, что наибольшие количественные изменения претерпевают фракции с $M_n=10\,000–20\,000$, содержание которых растет с увеличением времени экспозиции. Если содержание фракций с $M_n \leq 40\,000$ непрерывно меняется в сторону увеличения, то фракции с $M_n > 40\,000$ – в сторону уменьшения. Интенсивный рост содержания низкомолекулярных фракций связан с частичной деструкцией высокомолекулярных, а также, как будет показано ниже, уменьшением доли последних в растворимой части полидисперсного ПЭВП. И действительно, как видно из табл. 1, после 200-часовой экспозиции в ПЭВП исчезают фракции с $M_n \geq 300\,000$, а после 500-часовой – фракции с $M_n \geq 200\,000$. Об этом свидетельствует также уменьшение сред-

невесовой молекулярной массы M_w от 85 000 до 36 700 по мере увеличения длительности УФ-облучения. При этом полидисперсность M_w/M_n растворимой части ПЭВП практически не подвергается существенным изменениям и колеблется в пределах 3,4–3,54, так как паряду с понижением M_w наблюдается уменьшение среднечисленной молекулярной массы M_n от 25 000 до 10 400 в связи с повышением содержания низкомолекулярных фракций.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что одновременно с деструкцией имеет место обратный процесс — сшивание, способствующее появлению нерастворимых продуктов гель-фракций, содержание которых при

Таблица 1

Изменение ММР ПЭВП в зависимости от длительности УФ-облучения

$M_n \cdot 10^{-3}$	Длительность УФ-облучения, часы					$M_n \cdot 10^{-3}$	Длительность УФ-облучения, часы				
	0	50	100	200	500		0	50	100	200	500
5–10	18	20	17	14	20	80–100	4	5	5	4	4
10–20	9	17	20	22	30	100–200	12	7	9	9	10
20–30	7	10	15	17	15	200–300	6	4	3	7	0
30–40	7	9	10	7	10	300–400	5	4	3	0	0
40–50	13	6	4	7	3	400–500	5	4	3	0	0
50–60	5	5	4	5	3	Более 500	4	2	2	0	0
60–80	5	8	5	8	5						

Таблица 2

Изменение ММР ПЭВП, стабилизированного N,N' -ди- β -нафтил- n -фенилендиамином в зависимости от длительности УФ-облучения

$M_n \cdot 10^{-3}$	Длительность УФ-облучения, часы				$M_n \cdot 10^{-3}$	Длительность УФ-облучения, часы			
	50	100	200	500		50	100	200	500
До 10	11	12	5	14	80–100	5	6	7	8
10–20	9	18	26	13	100–200	17	16	12	11
20–30	11	14	12	9	200–300	6	7	3	6
30–40	11	5	5	7	300–400	6	4	1	4
40–50	9	4	6	6	400–500	3	3	2	3
50–60	6	5	5	6	Более 500	1	1	10	4
60–80	5	6	7	10					

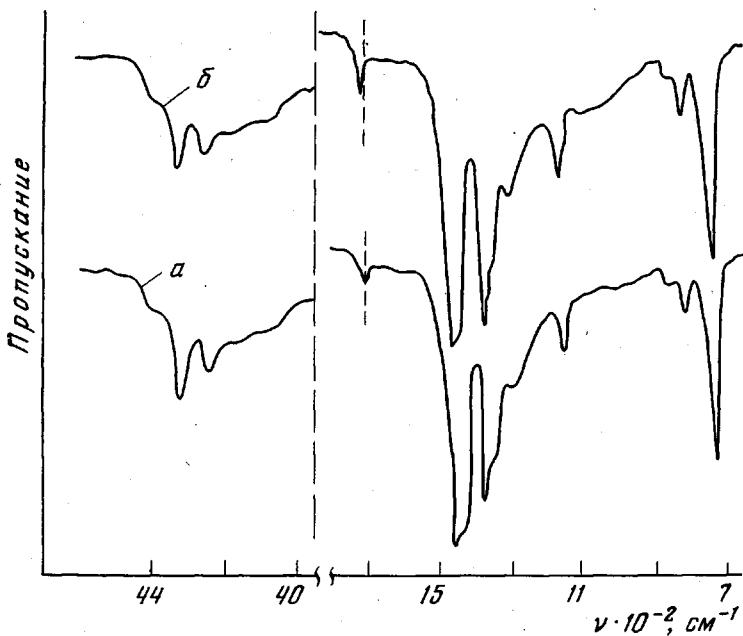
100-часовом облучении составляет 20%, а 500-часовом — 40%. Это еще раз доказывает тот факт, что при УФ-облучении протекает два конкурирующих процесса — деструкция и сшивание.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после длительного УФ-облучения кристалличность ПЭВП незначительно возрастает, ~ на 2–3% и составляет ~80%. Одновременно установлено повышение плотности от 0,953 до 0,958 г/см³. Увеличение плотности образцов ПЭВП наблюдается в основном в первые 200 час. облучения. Появление дополнительной упорядоченности в структуре ПЭВП, по всей видимости, связано с переходом или встраиванием более подвижных низкомолекулярных продуктов фотоокислительной деструкции, образовавшихся у поверхностных слоев, в кристаллическую область сферолитов, способствующих уменьшению доли аморфных участков.

На рисунке иллюстрируются ИК-спектры облученного ПЭВП до и после фракционирования. Интерпретируя полученные кривые, можно заметить, что интенсивность полосы поглощения 1720 см⁻¹, характеризующая наличие кислородсодержащих групп, у фракционированного ПЭВП, т. е. после выделения гель-фракции, значительно выше, чем у нефракциони-

нированного исходного ПЭВП. Полученные данные подтверждают тот факт, что увеличение содержания низкомолекулярных продуктов в растворимой части ПЭВП является следствием фотоокислительной деструкции фракций с $M_n \geq 100\ 000$.

Несколько по-иному выглядят результаты исследования ММР стабилизированного ПЭВП в зависимости от времени УФ-облучения. Как видно из табл. 2, с увеличением времени экспозиции содержание высокомолекулярных фракций с $M_n = 100\ 000 - 400\ 000$ изменяется незначительно.



ИК-спектры ПЭВП после 500-часового УФ-облучения: *a* — до фракционирования; *b* — после фракционирования (растворимая часть)

При этом установлено, что гель образуется только при 500-часовом УФ-облучении в количестве 10–12%. В отличие от исходного ПЭВП M_n возрастает от 100 000 до 125 000 с увеличением времени экспозиции, на что указывает повышение содержания средних 60 000–100 000 и высоких с $M_n \geq 500\ 000$ фракций. Характерно, что если облучение исходного ПЭВП сопровождается монотонным изменением низких и высоких фракций, то в случае стабилизированного наблюдается колебание в содержании фракций. Последнее обстоятельство свидетельствует о протекании сложных фотохимических процессов в присутствии стабилизатора.

В данном случае уменьшение содержания гель-фракции в стабилизированном ПЭВП можно объяснить двумя причинами, имеющими физическую и физико-химическую природу. Как и в случае структурообразователей, введение N,N'-ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина способствует формированию мелкосферолитных надмолекулярных образований в ПЭВП, которые, как известно, термодинамически более устойчивы и содержат в себе меньше дефектов структуры, удобных для проникновения светового кванта [7]. Об этом свидетельствуют данные дериватографического анализа, которые показали, что в присутствии стабилизатора температура плавления ПЭВП повышается от 130 до 142°. Кроме того, выполняя свои прямые функции, N,N'-ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин ингибирует старение путем поглощения большей части светового кванта, диссирируя ее на энергию, неспособные вызвать интенсивную фотодеструкцию макромолекул и дальнейшее их спшивание.

Таким образом, исследование ММР позволяет более полно показать те изменения, которые имеют место в перераспределении молекулярных масс под действием светового облучения и может служить одним из перспективных методов прогнозирования временных свойств высокомолекулярных соединений.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
25 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Ф. И. Фаруки, Я. М. Билалова, Азерб. химич. ж., 1975, № 3, 103.
2. А. А. Буният-заде, Докторская диссертация, Баку, ИНХП, 1969.
3. А. А. Буният-заде, Е. А. Осипов, Н. Т. Кахраманов, Труды АзНИИИТИ, 1974, № 1.
4. А. А. Буният-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Высокомолек. соед., А14, 722, 1972.
5. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, под ред. А. Н. Праведникова, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 110.
6. А. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 14.
7. М. С. Акугин, Б. В. Андрианов, Высокомолек. соед., 8, 2097, 1966.

УДК 541.64:536.7:532.55

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА КИНЕТИКУ НАРАСТАНИЯ ВЯЗКОСТИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Корчагина М. А.,
Иванова С. Л., Талалаева Г. М., Шерышева Л. И.,
Авдеев Н. Н., Чалых А. Е.*

Диаграмма фазового состояния является фундаментальной характеристикой полимерного раствора, определяющей температурно-концентрационные области его переработки и применения. Наряду с традиционными областями полимерной технологии, такими, как формование химических волокон и пленок, интерес к фазовым диаграммам обусловлен и тем, что получение ряда полимеров осуществляется в растворителе, в качестве которого может рассматриваться как постороннее низкомолекулярное соединение, так и собственный мономер. При этом фазовое состояние системы, в которой происходит полимеризация, оказывает существенное влияние на кинетику реакции, определяя переход от гомофазного к гетерофазному характеру полимеризации, а также ход изменения вязкости реакционной среды [1, 2]. При синтезе кристаллизующихся полимеров помимо кристаллизации образующегося полимера в реакционной массе возможно существование области аморфного расслоения [3]. Несмотря на важность этого вопроса для исследования кинетики полимеризационных процессов, в литературе практически отсутствуют сопоставления хода полимеризации по изменению вязкости среды с фазовым состоянием системы.

В этой связи в настоящей работе была поставлена задача исследовать процесс нарастания вязкости на примере анионной активированной полимеризации додекалактама, поскольку следует ожидать, что в системе полидодеканамид (ПА-12) – додекалактам фазовые переходы происходят в том же диапазоне температур, в котором осуществляется полимеризация мономера.