

подвижностью в той или иной диффузионной среде соотношением [5, 6]

$$D_v(0) = kM^{-b}, \quad (2)$$

где k и b — постоянные, численные значения которых приведены в таблице. Опытные данные в координатах этого уравнения для всех исследованных систем образуют единые прямые (рис. 5): зависимости для алифатических гомологов располагаются несколько выше, чем для ароматических. Это согласуется с современными представлениями о влиянии на диффузионную подвижность молекул их структуры, размеров и формы [5, 6].

Постоянные уравнения (2) при 20°

Диффузанты	$-b$	k
Алифатические амины	1,4	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Эфиры себациновой кислоты	2,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ароматические амины и эфиры фталевой кислоты	2,6	$5,7 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, диффузионная подвижность молекул отвердителей в эпоксидных олигомерах в диффузионной области смешения подчиняется традиционным закономерностям.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

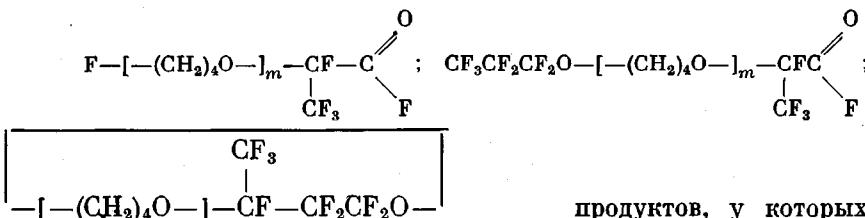
1. А. Е. Чалых, Физико-химические методы исследования полимеров, «Знание», 1975, стр. 30.
2. С. А. Ненахов, А. Е. Чалых, А. Т. Санжаровский, Высокомолек. соед., А17, 1297, 1975.
3. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. М. Коробко, Высокомолек. соед., 7, 600, 1965.
4. В. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, 1963, стр. 122.
5. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 52.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 593, 1965.

УДК 541.64:547(321+431)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ОКИСЬЮ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

Щибря Т. Г., Круковский С. П., Игнатенко А. В.,
Пономаренко В. А.

Ранее [1] нами было установлено, что окись гексафторпропилена (ОГФП) при 0—40° в отсутствие катализаторов взаимодействует с тетрагидрофураном с образованием линейных и циклических



продуктов, у которых m не

превышало девяты. В этой же работе было высказано предположение, что образование указанных соединений обусловлено тем, что активными центрами этого процесса являются цвиттер-ионы.

До настоящего времени вопросы, связанные с выяснением закономерностей теломеризации простых циклических эфиров с перфторированными α -окисями и установлением природы активных центров, не освещались. Представляло интерес также выяснить, приложимы ли к исследуемому процессу концепции цвиттер-ионной полимеризации, развиваемые Саегусой и сотр. [2, 3], которые постулировали возможность роста цепи за счет рекомбинации цвиттер-ионов. Для решения этих вопросов целесообразно было изучить кинетику реакции ОГФП с ТГФ.

Характеристики исходных соединений и способы их очистки приведены в работе [1]. Теломеризацию проводили в запаянных ампулах объемом 40 мл, снабженных разбивающимся клапаном. Заполнение ампул и удаление непрореагировавших соединений осуществляли в вакууме (менее 10^{-3} torr). Выход продуктов реакции определяли гравиметрически, состав и строение — с помощью элементного анализа и ЯМР-спектроскопии по ^{19}F и ^1H . Основные кинетические закономерности изучали при 0–40°. Данные по протонному магнитному резонансу получали на спектрометре ДА-60 JL. Спектры ЯМР- ^{19}F были зарегистрированы на спектрометре РС-56/19 (СКБ ИОХ АН СССР).

Теломеризация ТГФ с ОГФП при изменении соотношения реагентов представлена кинетическими кривыми, приведенными на рис. 1. В интервале 0–40° скорость реакции достаточно сильно зависит от температуры (рис. 2). Линейная зависимость логарифма отношения начальной скорости

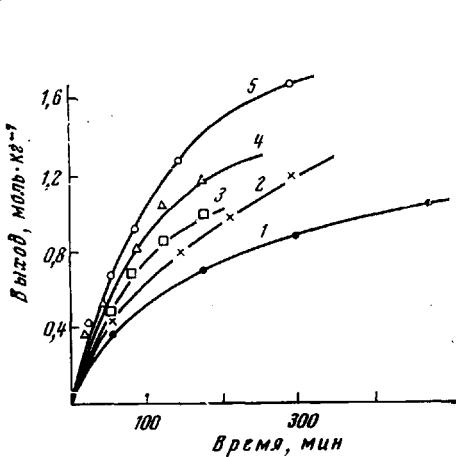


Рис. 1

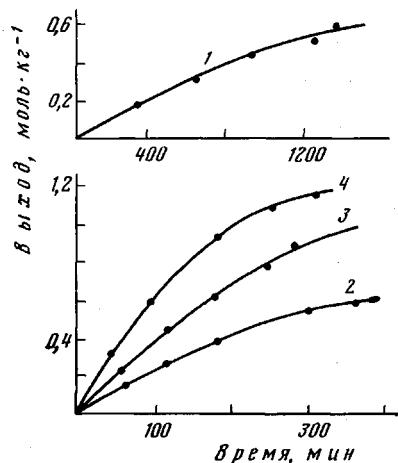
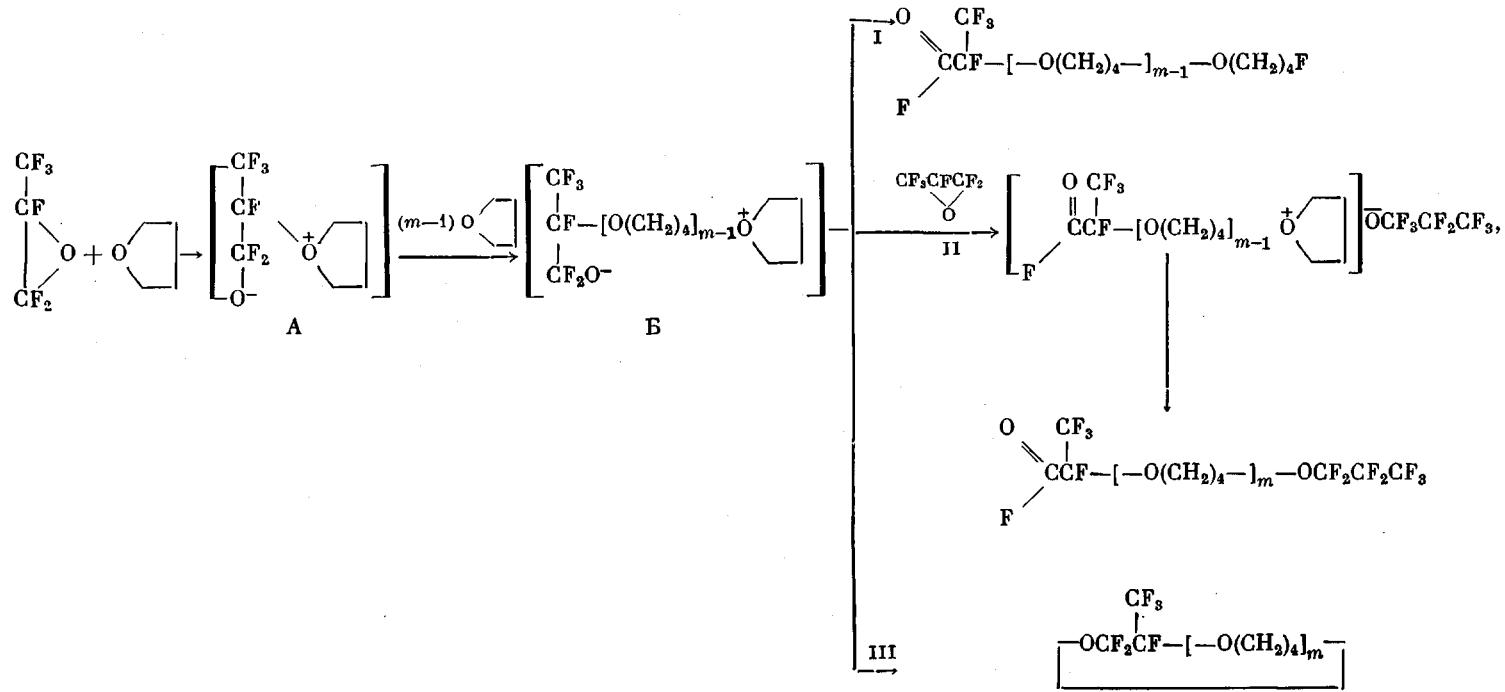


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые теломеризации ТГФ с ОГФП при 40°
[ОГФП]₀ и [ТГФ]₀, моль·кг⁻¹ соответственно: 4,95 и 2,78 (1); 4,68 и 3,12 (2); 4,20 и 4,20 (3); 3,22 и 6,45 (4); 2,60 и 7,80 (5)

Рис. 2. Кинетические кривые теломеризации ТГФ с ОГФП при $T, ^\circ\text{C}$: 0 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 (4); [ОГФП]₀ и [ТГФ]₀=4,2 моль·кг⁻¹

реакции к исходной концентрации одного из реагентов от логарифма начальной концентрации другого реагента свидетельствует о том, что порядок реакции по каждому из компонентов является первым (рис. 3). На основании установленных закономерностей и данных о составе и строении продуктов реакции, полученных в настоящей работе и ранее [1], теломеризация ТГФ с ОГФП представляет собой сложный процесс, в котором активные центры возникают в результате донорно-акцепторного взаимодействия ТГФ с ОГФП, а гибнут в основном по реакциям I и III. Вклад



реакции II в процесс составляет 6–13% [1], и ее влиянием при кинетическом анализе можно в первом приближении пренебречь. Первый порядок по каждому из компонентов указывает на то, что лимитирует общую скорость процесса, очевидно, стадия образования цвиттер-иона А. Кинетический анализ схемы с учетом указанных допущений приводит к уравнению, удовлетворительно описывающему экспериментальные данные

$$d[P]/dt = k[\text{TГФ}][\text{ОГФП}], \quad (1)$$

где (P) — концентрация теломера, k — константа скорости.

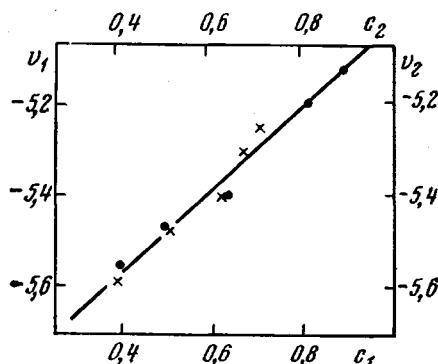


Рис. 3

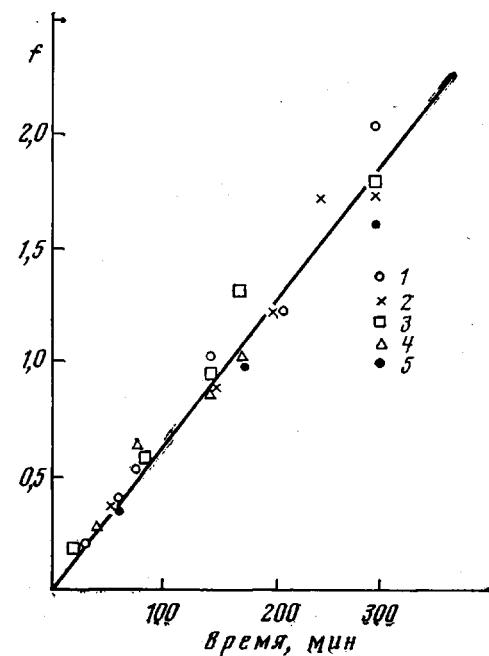


Рис. 4

Рис. 3. Логарифмическая зависимость начальной скорости, приведенной к молям одного из реагентов от начальной концентрации другого реагента:

$$1 - v_1 = \lg \frac{1}{[\text{ОГФП}]_0} \frac{d[P]_0}{dt} \sim c_1 = \lg [\text{TГФ}]_0; 2 - v_2 = \lg \frac{1}{[\text{TГФ}]_0} \frac{dP}{dt} \sim c_2 = \lg [\text{ОГФП}]_0$$

Рис. 4. Кинетические кривые теломеризации ТГФ с ОГФП при 40° в полулогарифмических координатах, обработанные по уравнению (2); f предстает левую часть уравнения (2). Обозначения см. рис. 1

Интегрирование уравнения дает зависимость

$$\frac{n}{m[\text{ОГФП}]_0 - n[\text{TГФ}]} \ln \frac{[\text{ОГФП}]_0 ([\text{TГФ}]_0 - m[\text{P}])}{[\text{TГФ}]_0 ([\text{ОГФП}]_0 - n[\text{P}])] = kt, \quad (2)$$

где m и n — числа звеньев ТГФ и ОГФП, вошедших в состав теломера.

Константа скорости реакции, найденная из этого уравнения с учетом сведений о составе теломера, равна при 40° $(1,13 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$ кг·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$ (рис. 4). Указанная полулогарифмическая зависимость сохраняет линейный характер до глубоких степеней превращения. Значения константы скорости теломеризации ТГФ с ОГФП при различных температурах приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	40	30	20	0
		1,130	0,545	0,225	0,056

Рассчитанная из этих данных энергия активации составила 13,4 ккал·моль $^{-1}$, предэкспоненциальный множитель — $2,4 \cdot 10^4$ кг·моль $^{-1}$ сек $^{-1}$.

Сопоставление константы скорости теломеризации ТГФ с ОГФП при 20° с константой скорости катионной полимеризации ТГФ при той же температуре [4] показывает, что первая примерно на три порядка мень-

ше второй. Это подтверждает правильность допущения, что лимитирующей стадией процесса является образование цвиттер-иона А.

В заключение следует отметить, что в принципе в акте роста цепи на цвиттер-ионах А и В способен участвовать как катион, так и анион. Строение и молекулярная масса продуктов реакции указывают на то, что в нашем случае в росте цепи участвует лишь катион. При этом не наблюдается рекомбинация цвиттер-ионов, что могло приводить к росту цепи по механизму, предложенному Саегусой [2, 3].

Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
30 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Щибря, А. В. Игнатенко, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., A18, 1805, 1976.
2. T. Saegusa, International Symposium on Polymerization of the Heterocycles, Warsaw-Jablonna, 1975, p. 21.
3. T. Saegusa, The second Japan-USSR Polymer Symposium, Kyoto, 1976, p. 77.
4. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.

УДК 541(64+127):542.943:543.422.27

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Шляпникова И. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

Стабильные нитроксильные радикалы тормозят окисление низкомолекулярных углеводородов [1–4] и полиолефинов [5, 6]. Их уникальной особенностью как ингибиторов является способность регенерироваться, многократно участвуя в реакции обрыва кинетической цепи окисления [4, 6–8]. Несмотря на довольно большое число работ, посвященных кинетике ингибированного нитроксильными радикалами окисления, многие стороны этого процесса остаются невыясненными. В настоящей работе получена новая кинетическая информация, относящаяся к окислению твердого ПП в присутствии стабильных нитроксильных радикалов пиперидинового ряда.

Использовали тщательно очищенный изотактический ПП марки «Moplen» с характеристической вязкостью 1,53 дЛ/г (тетралин, 135°) и степенью кристалличности 0,60 в виде мелкозернистого порошка. Методика получения окисленного ПП, содержащего гидроперекисные группы, описана в работе [9]. Нитроксильные радикалы – 2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидиноксил (NO^{\cdot}) и ДАК – вводили в ПП через растворы в бензole с последующим удалением растворителя. Кинетику расходования NO^{\cdot} изучали в запаянных ампулах методом ЭПР непосредственно в резонаторе радиоспектрометра РА-100. Кинетику поглощения O_2 изучали с помощью высокочувствительной манометрической установки с капиллярным манометром [9]. Все концентрации приведены в пересчете на аморфную фазу полимера. Скорость инициирования определяли по начальной скорости расходования NO^{\cdot} в инертной атмосфере, концентрацию полимерной гидроперекиси – из скорости инициирования с использованием значений $k_{\text{ин}}$, определенных в работе [9].

Процесс окисления в присутствии NO^{\cdot} , взаимодействующих только с алкильными радикалами окисляемого субстрата, можно описать схемой

