

Увеличение гидролитической стойкости фторсилоксановых полимеров по сравнению с СКТ, вероятно, связано со стерическим влиянием трифторпропильной группы на силоксановую связь. По предварительным данным подобные явления наблюдаются и при гидролитической деструкции полиметилфенилсилоксанов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют дополнить представления о механизме распада полиметил-(3,3,3-трифторпропил) силоксановых полимеров в условиях термической и термоокислительной деструкции. Проведенное сравнение гидролитической стойкости фторсилоксанов с полидиметилсилоксаном позволяет отметить повышенную устойчивость СКТФТ, что, вероятно, связано со стерическим действием фторалкильного заместителя по отношению к силоксановой связи.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
2 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Haszeldine, Angew. Chemie, 22, 693, 1954.
2. W. Postelnik, Industr. Engng Chem., 50, 1602, 1958.
3. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2951, 1961.
4. С. Н. Новиков, Е. Г. Каган, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 1015, 1966.
5. T. H. Bell, R. N. Haszeldine, N. J. Newlands, J. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.
6. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 46, 1749, 1973.
7. Разрушение твердых полимеров, под ред. Б. М. Роузен, «Химия», 1971, стр. 450.

УДК 541.64:546.13

#### О РАЗЛИЧИИ В СКОРОСТЯХ РЕАКЦИЙ ХЛОРА С АЛКИЛЬНЫМИ И АЛЛИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Левицкий М. Б., Ронкин Г. М., Джагацпанаи Р. В.

Известно [1], что при низкой температуре и невысокой поглощенной дозе в  $\gamma$ -облученном ПЭ стабилизируются в основном алкильные радикалы ( $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim, \text{R}_1^\cdot$ ) и небольшое количество аллильных радикалов ( $\sim\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}\sim, \text{R}_2^\cdot$ ). Повышение температуры вакуумированных образцов приводит к уменьшению суммарного количества радикалов, при этом доля  $\text{R}_2^\cdot$  увеличивается [1, 2]. Присутствие  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  ускоряет гибель  $\text{R}_1^\cdot$ , а  $\text{R}_2^\cdot$  с молекулярным водородом не реагируют, так как эта реакция энергетически невыгодна [3, 4]. Более стабильные в атмосфере водорода и инертных газов  $\text{R}_2^\cdot$  значительно быстрее, чем  $\text{R}_1^\cdot$ , реагируют с кислородом [5], винильными мономерами [6] и стиролом [7].

Ранее нами было показано [8], что радикалы, стабилизированные в  $\gamma$ -облученном ПЭ, инициируют цепной процесс хлорирования, сопровождающийся гибеллю радикалов, главным образом  $\text{R}_2^\cdot$ . Отсутствие энергетических препятствий\* делает возможными реакции кислорода, хлора, стирола и винильных мономеров с  $\text{R}_2^\cdot$ , но остается неясным, почему они реагируют с  $\text{R}_2^\cdot$  с большей скоростью, чем с  $\text{R}_1^\cdot$ . В данной работе мы попытались выяснить причину столь необычного поведения радикалов, стабилизированных в облученном ПЭ.

\* Например, энергия связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$  равна 57,  $\text{R}_1-\text{Cl} \sim 80$ ,  $\text{R}_2-\text{Cl} \sim 60$  ккал/моль [9].

В работе использовали порошкообразный ПЭ высокой плотности (т. пл.  $\sim 130^\circ$ ;  $[\eta] = 4,0 \text{ дЛ/g}$ , в декалине при  $135^\circ$ ; степень кристалличности (рентген)  $\sim 65\%$ ;  $d_{\text{ср}}^{20} 0,95 \text{ г/cm}^3$ ; количество двойных связей  $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/g}$ ; зольность 0,17%). Эксперимент проводили по ранее описанной методике [8],  $\gamma$ -облучение — на источнике  $^{60}\text{Co}$  при 77 К до поглощенной дозы 10 Мрад. Концентрацию радикалов определяли по спектрам ЭПР, которые регистрировали на радиоспектрометре РА-100 при 77 К, мощность микроволнового поля  $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ вт}$ . Эталоном служил монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Хлорирование проводили при 195 К и давлении хлора 50 тор. В одной серии опытов образцы после облучения длительное время выдерживали при 195 К до прекращения изменения вида спектра (отжиг) и затем помещали в атмосферу хлора. В другой серии хлорирование проводили без предварительного отжига образцов.

На рис. 1 изображены кинетические кривые изменения суммарной\* концентрации радикалов: в процессе отжига (кривая 1), при хлорировании после отжига (кривая 2) и хлорирования неотожженных образцов

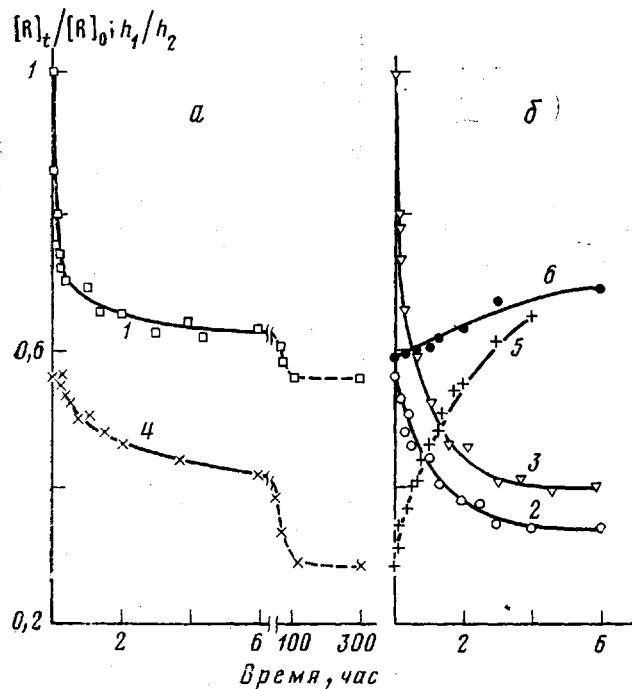


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации радикалов (1–3) и отношения  $h_1/h_2$ , характеризующего относительный вклад в суммарный спектр алкильных и аллильных радикалов (4–6) в процессе «отжига» (1, 4), последующего хлорирования (2, 5) и хлорирования неотожженных образцов (3, 6)  $\gamma$ -облученного ПЭ

(кривая 3). Из приведенных данных видно, что гибель радикалов при хлорировании неотожженных образцов происходит значительно быстрее гибели радикалов как при отжиге, так и при последующем хлорировании. Изменение относительного вклада  $R_1^\cdot$  и  $R_2^\cdot$  в суммарный спектр предложено [2] оценивать по отношению  $h_1/h_2$  (рис. 2). На рис. 1 представлено изменение этого отношения в процессе отжига (кривая 4), хлорирования после отжига (кривая 5) и хлорирования неотожженных образцов (кривая 6). В процессе отжига отношение  $h_1/h_2$  уменьшается, что связано с увеличением вклада  $R_2^\cdot$ , а при хлорировании это отношение увеличивается.

\* Суммарную концентрацию определяли по площади под кривой поглощения, интегрирование спектров проводили по общепринятой методике [10].

Следует отметить, что увеличение  $h_1/h_2$  может быть обусловлено не только уменьшением доли  $R_2^\cdot$ , но и улучшением разрешения сверхтонкой структуры спектра ЭПР вследствие уменьшения ширины линий [11]. Небольшое увеличение этого отношения при хлорировании неотожженных образцов связано в основном с уменьшением ширины линий, а относительный вклад обоих типов радикалов если и меняется, то незначительно. Гораздо большее увеличение отношения  $h_1/h_2$  при хлорировании отожженных образцов обусловлено тем, что в этом случае увеличивается относи-

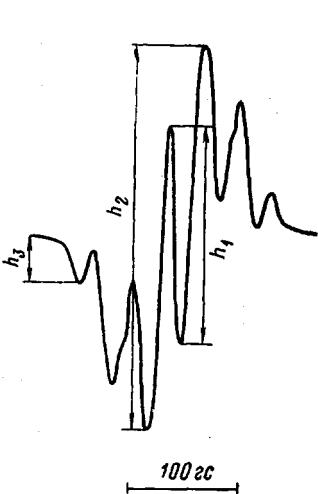


Рис. 2

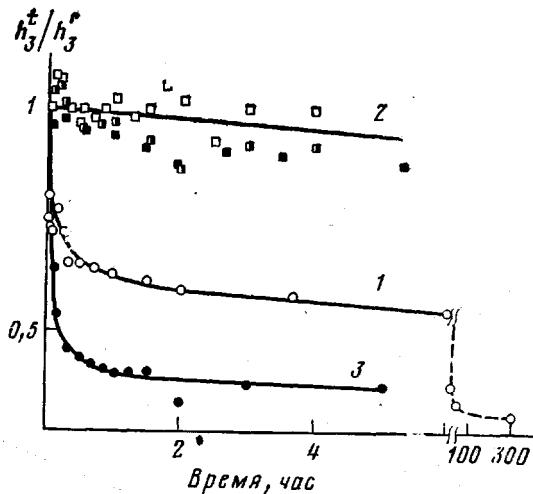


Рис. 3

Рис. 2. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного ПЭ (10 Мрад, 77К)

Рис. 3. Кинетические кривые изменения относительной концентрации алкильных радикалов при «отжиге» (1), последующем хлорировании (2) и хлорировании без «отжига» (3)  $\gamma$ -облученного ПЭ

тельный вклад  $R_1^\cdot$ . Как было показано ранее [8], на форме спектра ЭПР это увеличение более отчетливо сказывается при 273 К. Улучшение разрешения сверхтонкой структуры вследствие уменьшения ширины линий происходит и при отжиге образцов, что должно приводить к увеличению  $h_1/h_2$ , но доля  $R_2^\cdot$  увеличивается при этом настолько, что в результате  $h_1/h_2$  уменьшается.

Как известно [1], концентрация  $R_1^\cdot$  в ПЭ может быть определена по интенсивности крайних пиков ЭПР-спектра. Результаты этих измерений для всех трех рассматриваемых случаев представлены на рис. 3. В то время как при хлорировании после отжига концентрация  $R_1^\cdot$  почти не изменяется (прямая 2), при хлорировании неотожженных образцов (кривая 3) гибель  $R_1^\cdot$  существенно превосходит их гибель при отжиге (кривая 1). И только после длительного отжига (~100 час) количество непрореагировавших  $R_1^\cdot$  становится таким же, как при хлорировании неотожженных образцов в течение 2–5 час.

Из приведенных данных видно, что наличие хлора при повышении температуры образцов до 195 К и выдерживании при этой температуре приводит к увеличению скорости гибели  $R_1^\cdot$ , при этом относительный вклад  $R_1^\cdot$  и  $R_2^\cdot$  в суммарный спектр остается, по-видимому, постоянным. Следовательно, в этих условиях не происходит преимущественной гибели одного из типов радикалов и скорость гибели не определяется их химической структурой. Таким образом,  $R_1^\cdot$ , которые могли бы погибнуть при отжиге, т. е. расположенные, вероятно, в менее упорядоченных, а значит более подвижных и доступных для хлора областях полимера, реагируют

с хлором, в результате чего их гибель ускоряется:  $R_1$ , остающиеся в полимере после отжига, труднодоступны для таких больших молекул, как хлор, и вследствие этого происходит преимущественная гибель более доступных  $R_2$ . Аналогичным образом, по-видимому, можно объяснить и данные работ [5–7].

Тот факт, что в результате отжига и последующего хлорирования (рис. 1, кривая 2) радикалов в ПЭ остается меньше, чем после хлорирования без отжига (рис. 1, кривая 3) связан, вероятно, с тем, что в процессе длительного отжига небольшая часть радикалов, стабилизированных в малодоступных для хлора областях полимера, перемещается в более доступные, как это предполагалось в работе [4].

Поступила в редакцию  
25 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dole. В сб. Радикационная химия макромолекул, Атомиздат, 1978, стр. 306.
2. I. Auerbach, Polymer, 7, 283, 1966.
3. F. Gracco, A. J. Arvia, M. Dole, J. Chem. Phys., 37, 2449, 1962.
4. D. R. Johnson, W. J. Wen, M. Dole, J. Phys. Chem., 77, 2174, 1973.
5. S. Ohnishi, S. Sugimoto, I. Nitta, J. Polymer Sci., A1, 605, 1963.
6. T. Seguchi, N. Tamura, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 14, 565, 1971.
7. M. Imai, H. Shimizu, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2729, 1974.
8. М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., B15, 48, 1973.
9. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 48, 73.
10. Ю. Н. Молин, В. М. Чубрикин, В. А. Шабалкин, В. Ф. Шувалов, Заводск. лаб., 32, 933, 1966.
11. S. Shimada, M. Maeda, Y. Hori, H. Kashiwabara, Polymer, 18, 19, 1977.

УДК 541(64+14):547.39

#### ФОТОИНИЦИРОВАННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛАТОВ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Карнаух А. П., Дрягилева Р. И., Пронина И. А.,  
Спирин Ю. Л.*

Интерес к олигоуретанакрилатам (ОУА) вызван их способностью образовывать сплошные полимерные материалы при радикальной полимеризации, что дает возможность решения ряда технических задач [1]. По своей структуре ОУА относятся к поливинильным соединениям, закономерности полимеризации которых сложны и изучены в основном для олигоэфиракрилатов [2]. Основные особенности полимеризации этих соединений обусловлены возрастанием микровязкости системы, структурированием и образованием химической сетки, что вызывает уменьшение в ходе процесса подвижности макрорадикалов и винильных групп.

Прямые методы определения подвижности реакционных групп в полимеризующихся системах затруднительны. Поэтому наиболее реальным при описании такого рода систем представляется выбор показателей, косвенно связанных с ней, таких как плотность химической сетки, энергия межмолекулярных взаимодействий и др. Вследствие этого активность реакционных групп, а также кинетические параметры целесообразно характеризовать показателем, относящимся к системе в целом и не связанным