

Linear Polymers in Uniaxial Extensiton.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 9, p. 1721.

6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 426.

Таджикский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
5.IX.1980

Институт нефтехимического синтеза АН СССР  
Научно-исследовательский институт пластмасс

УДК 541(64+24):546.226

## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТА Ф-2 ПРИ ДЕСТРУКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Тихонова Н. И., Рудакова Т. Е.

Деструкцию полимеров (в частности, полиэфиров) в кислых средах исследовали многие авторы [1, 2]. Были высказаны различные точки зрения на механизм деструкции: распад по закону случая; распад по закону случая с деполимеризацией; деполимеризация. С целью выяснения механизма деструкции одного из полиэфиров (полиарилата Ф-2) мы исследовали изменение ММР в ходе процесса деструкции. Деструкцию проводили в водном растворе серной кислоты.

Для эксперимента использовали пленки полиарилата Ф-2, полученные в научно-производственном объединении «Пластик». Фракционирование проводили методом распределения между двумя жидкими фазами. В сосуд для фракционирования помещали 3%-ный раствор полимера в смеси растворителей тетрахлорэтан — фенол (в соотношении 3:1 по весу). Температуру фракционирования  $28 \pm 0,1^\circ$ , установленную предварительными опытами, обеспечивали с помощью ультратермостата. Помощью капельной воронки в раствор при перемешивании подавали *n*-гептан (осадитель) со скоростью 200–300 мл/ч в количестве, необходимом для резкого увеличения объема нижней фазы, которое определяли по быстрому расслаиванию системы после остановки мешалки. После установления равновесия между верхней и нижней фазами верхний слой, содержащий первую фракцию, декантывали непосредственно в сосуд с осадителем (метанолом). Полученную фракцию отфильтровывали, тщательно промывали метанолом, серным эфиром, затем высушивали в вакууме до постоянного веса при температуре 50–60°. К оставшейся нижней фазе добавляли растворяющую смесь тетрахлорэтан — фенол из расчета образования 3%-ного раствора полимера, затем операцию повторяли.

Для изучения ММР в ходе процесса деструкции фракционированию подвергали исходный полимер, а также пленки полиарилата Ф-2, выдержанные определенное время в растворе серной кислоты концентрации 60% при 130°. В каждом отдельном случае проводили фракционирование описанным выше способом. Молекулярную массу определяли по значениям характеристической вязкости по уравнению Марка – Хаувинка [3]. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  находили графически экстраполяцией значений  $[\eta]_d$ , определенных экспериментально обычным вискозиметром. Вязкость измеряли при температуре  $25 \pm 0,1^\circ$  в растворе тетрахлорэтана.

Значения средневязкостных  $\bar{M}_v$ , средневесовых  $\bar{M}_w$ , и среднечисленных  $\bar{M}_n$  молекулярных масс, рассчитанные по формулам работы [1], приведены в таблице.

Построение интегральных кривых ММР проводили по методу, описанному в работе [1].

Дифференциальные кривые ММР были получены методом ГПХ.

Типичная кривая ММР для случая деструкции приведена на рис. 1. Из полученной нами зависимости изменения среднечисленной молекулярной массы от времени процесса деструкции (таблица), мы можем сделать вывод о характере распада полимерной цепи. Вид этой зависимости свидетельствует о том, что распад происходит по закону случая.

На рис. 2 приведена дифференциальная кривая ММР, полученная методом ГПХ в процессе деструкции полиарилата Ф-2. Видно, что происходит смещение максимума дифференциальной кривой и в ходе деструкции появляется бимодальность. Рост второго пика наблюдался в области  $M = 1000$ , что соответствует димеру полиарилата.

Таким образом, у полиарилата Ф-2 наблюдали необычный тип распада полиэфира по закону случая с накоплением продуктов, по молекулярной массе соответствующих димеру полиарилата Ф-2.

Из полученных данных видно также, что реакция, начиная с некоторого момента времени, протекает по всему объему полимерной пленки, так

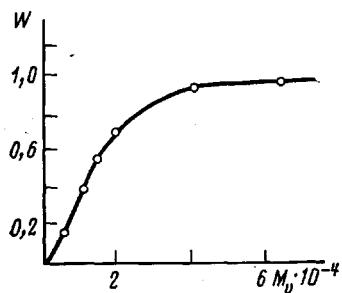


Рис. 1

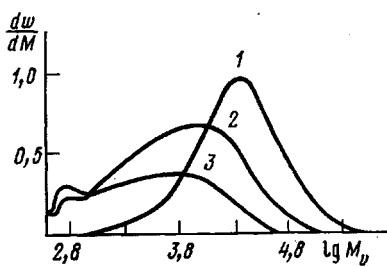


Рис. 2

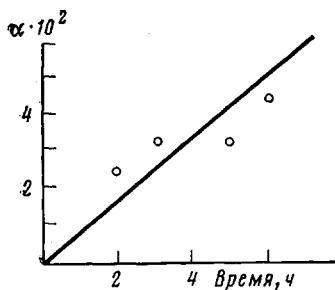


Рис. 3

как пик, отвечающий ММР исходного полимера, в процессе деструкции не сохраняется.

Причиной появления бимодальности может быть неодинаковая реакционная способность всех сложноэфирных связей. Можно предположить, что часть цепи имеет складчатую структуру и наиболее слабые связи на-

#### Изменение ММР полиарилата Ф-2 в процессе деструкции в 60%-ной $H_2SO_4$ при 130°

Время деструкции, ч	$\Sigma W_i [\eta_i]^*$	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
0	0,57	0,70	292	184	400	1,60
2	0,38	0,49	154	90	200	1,61
3	0,35	0,49	110	80	200	1,38
5	0,32	0,37	105	80	134	1,33
6	0,33	0,36	94	66	130	1,44

\*  $\Sigma W_i [\eta_i]$  — сумма произведений величины средневесовой молекулярной массы  $i$ -й фракции на величину характеристической вязкости  $i$ -й фракции.

ходятся в вершинах складок. Эти связи находятся под большим механическим напряжением.

Таким образом, реакция деструкции с некоторого момента времени протекает во внутренней кинетической области, при этом прежде всего

разрываются более ракционноспособные связи. На рис. 3 показана зависимость количества разорванных связей  $\alpha$  от времени деструкции. Видно, что после некоторого момента времени (когда пленка полностью насытилась раствором серной кислоты) наблюдается прямолинейная зависимость степени превращения от времени, что соответствует протеканию реакции во внутренней кинетической области.

Авторы благодарят Дубровину Л. В. и Новикову Д. Д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дубровина Л. В., Тимофеева Г. И., Коршак В. В., Павлова С. А. Изучение молекулярно-массового распределения полиарилатов.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2011.
2. Тимофеева Г. И., Дубровина Л. В., Коршак В. В., Павлова С. А. Вискозиметрические свойства полиарилатов.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2008.
3. Аскадский А. А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968, с. 137.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Симферопольский филиал Севастопольского  
приборостроительного института

8.IX.1980

УДК 541.64:539.3:546.214

### ВЛИЯНИЕ ОЗОНОКИСЛОРОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ НАПРЯЖЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Блинов Н. Н., Карпова С. Г.,  
Попов А. А., Заиков Г. Е.

Процессы, приводящие к изменению структуры твердых полиолефинов под воздействием агрессивных сред и механических напряжений, привлекают в настоящее время пристальное внимание исследователей. Развивая работы в этой области, мы провели исследование воздействия озона на кристаллический ориентированный ПЭ высокой плотности. Исследовали температурно-временные характеристики процесса релаксации напряжения при постоянной деформации на воздухе и в атмосфере озонокислородной смеси для двух отличающихся на порядок концентраций озона.

Релаксацию напряжения исследовали на релаксометре ИХФ АН СССР, позволяющем проводить опыты при различных температурах и в различных газовых средах. Релаксацию проводили в диапазоне температур 20–70° на воздухе и в атмосфере озонокислородной смеси, концентрация озона в которой составляла 0,05 моль/м<sup>3</sup> и 0,7 моль/м<sup>3</sup> и измерялась спектрофотометрическим способом. Образцы ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с числом разветвлений 0,3–0,5 на 1000 С,  $M_w/M_n \leq 2$  готовили прессованием из гранул при давлении  $2 \cdot 10^7$  Па и температуре 165° с последующей ориентацией методом локального нагревания при 90°. Кратность вытяжки  $\lambda = 7,5$ . Толщина пленок составляла  $(16-20) \cdot 10^{-6}$  м.

Для определения кинетической области при окислении ПЭВП озонокислородной смесью в исследуемом диапазоне концентраций озона было проведено исследование накопления карбонильных групп в образцах в зависимости от толщины образца. Концентрацию характеризовали по оптической плотности максимума поглощения в области 1700–1710 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах, снятых на приборе «Specord IR-71».

На рис. 1, а приведена зависимость  $D_{1710}$  от толщины пленки  $\delta$  при  $[O_3] = 0,7$  моль/м<sup>3</sup>. Видно, что для малых толщин оптическая плотность, а значит и пропорциональная ей величина концентрации карбонильных групп, растет линейно с ростом толщины образца, а после  $\delta = 20 \cdot 10^{-6}$  м дальнейшее увеличение толщины не приводит к росту  $D_{1710}$ . Отсюда мож-