

чае системы ВП — ММА приводят к визуальному микрорасплаиванию системы.

При ухудшении растворяющей способности среды, т. е. при помещении гелей ВП — ММА, синтезированных в спиртоводной смеси, в воду изменяется их структура, увеличивается гетерогенность гелей. Слегка мутные гели ВП — ММА становятся оптически непрозрачными после помещения их в воду, т. е. наблюдается явление микросинерезиса. На рисунке, *д* приведены величины коэффициентов пропускания пленок ВП — ММА и ВП — МЭГ, набухших в воде. Коэффициент пропускания пленок ВП — ММА близок к нулю, в то время как гидрогели сополимеров ВП — МЭГ сохраняют прозрачность во всем исследованном интервале составов исходных мономерных смесей.

Таким образом, ухудшение растворяющей способности среды при помещении образцов сополимеров ВП — ММА, синтезированных в спиртоводных растворах, в воду способствует образованию протяженных ассоциатов гидрофобных цепей макромолекул, т. е. микрорасплаиванию системы, в результате чего происходит застекловывание полимерного геля. Сополимеры ВП — ММА, для которых наблюдали стеклообразное состояние в воде, характеризуются высокими значениями модуля упругости и разрывной прочности гидрогелей.

Авторы благодарят П. В. Козлова за обсуждение полученных экспериментальных данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Interscience, 1971, v. 15, p. 288.
2. Použití polymerů v lékařství / Ed. by Drobnik J. Praha: Macro, 1977, p. 1.
3. Wichterle O., Lim D. Nature. 1960, v. 165, № 4706, p. 73.
4. Larke J. R., Ng C. O., Tighe B. J. Optician. 1971, v. 162, № 4206, p. 12.
5. Yushuda H., Peterlin Q. P., Cotton C. K., Smith K. A., Merril K. W. Macromolekul. Chem., 1969, v. 126, № 3086, p. 177.
6. Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р., Рябина В. Р. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 830.
7. Flory R. J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
8. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 539.

Всесоюзный научно-исследовательский институт глазных болезней

Поступила в редакцию  
12.XI.1980

УДК 541.64:547 (313.1+322)

### СВОЙСТВА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ЭТИЛЕНА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

*Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Боговская Т. А.,  
Шляпников Ю. А.*

Первым валентно-насыщенным продуктом окисления как углеводородов, так и полиолефинов является гидроперекись. В наших работах было показано, что гидроперекиси образуются и при окислении ряда сополимеров [1, 2], однако зависимость свойств гидроперекиси от состава сополимеров не исследовалась. Настоящая работа посвящена изучению свойств и стабильности гидроперекисей от состава сополимеров этилена с пропиленом и этилена с винилхлоридом.

Методика работы не отличалась от описанной ранее [3]. Гидроперекиси сополимеров получали при их окислении при 130° и давлении кислорода 4·10<sup>4</sup> Па. Разложение гидроперекиси проводили в запаянных ампулах, в вакууме при той же температуре. За процессом следили, определяя подометрически неразложившуюся гидроперекись [4].

На рис. 1 в качестве примера приведены в полулогарифмических координатах кинетические кривые разложения гидроперекисей ПЭ и некоторых сополимеров. В этих координатах все кривые в пределах ошибки опыта не отличаются от прямых линий, т. е. распад гидроперекиси протекает по закону первого порядка.

Значение констант скорости разложения гидроперекиси ПЭ и сополимеров  $k_p$  приведены в таблице.

Как видно из рис. 1 и таблицы, гидроперекиси сополимеров более устойчивы к термическому разложению, чем гидроперекись ПЭ.

В условиях окисления гидроперекиси полимеров быстро разрушаются. Для определения выхода гидроперекисей  $\alpha$  мы использовали формулу, учитывающую термическое разложение гидроперекиси полимера в ходе

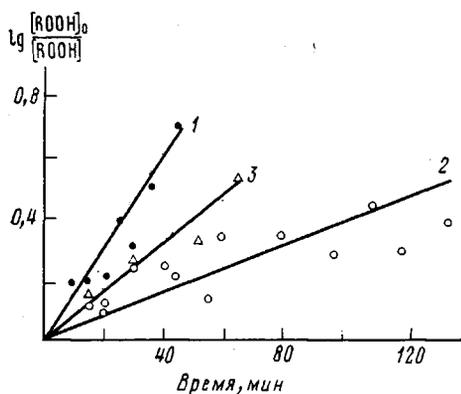


Рис. 1

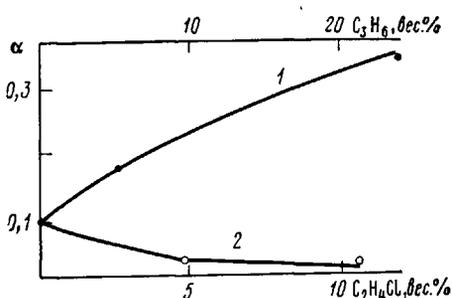


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентраций гидроперекисей ПЭ (1), сополимера этилена с пропиленом (содержание пропиленовых звеньев 24 вес.%) (2), сополимера этилена с винилхлоридом (содержание винилхлоридных звеньев 4,8 вес.%) (3) в ходе разложения в вакууме при 130°

Рис. 2. Зависимость выхода  $\alpha$  гидроперекисей сополимеров этилена с пропиленом (1) и этилена с винилхлоридом (2) от их состава при 130° и  $P_{O_2} = 4 \cdot 10^4$  Па

окисления [5]

$$\alpha = \frac{k_p \cdot [\text{ROOH}]_{\text{макс}}}{(w_{O_2})_{\text{макс}}}, \quad (1)$$

где  $k_p$  — эффективная константа скорости разложения гидроперекиси,  $[\text{ROOH}]_{\text{макс}}$  — максимальная концентрация гидроперекиси,  $(w_{O_2})_{\text{макс}}$  — максимальная скорость окисления образца.

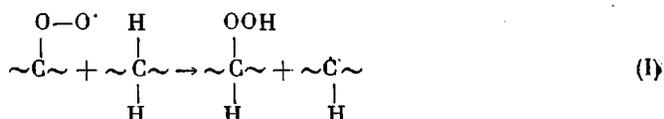
В таблице наряду с  $k_p$  приведены значения  $[\text{ROOH}]_{\text{макс}}$ ,  $(w_{O_2})_{\text{макс}}$  и вычисленные по формуле (1) значения  $\alpha$  для ПЭ, сополимеров этилена с пропиленом и этилена с винилхлоридом. Во всех случаях выходы гидроперекисей существенно ниже единицы, однако при окислении сополимеров

Параметры образования и распада гидроперекисей ПЭ, сополимеров этилена с пропиленом (СЭП) и этилена с винилхлоридом (СЭВХ) ( $P_{O_2} = 4 \cdot 10^4$  Па, 130°)

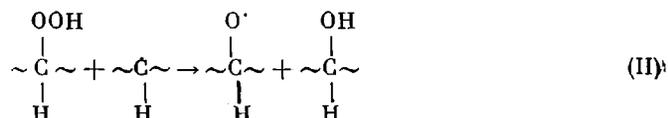
Полимер	Содержание второго мономера, вес.%	$(w_{O_2})_{\text{макс}} \cdot 10^5$ , моль/кг·с	$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} \cdot 10^2$ , моль/кг	$k_p \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$\alpha$
ПЭ	0	7,1	1,35	4,7	0,09
СЭП	5,1	9,8	4,80	3,7	0,18
СЭП	24,0	9,7	28,00	1,2	0,35
СЭВХ	4,8	77,4	3,80	3,1	0,02
СЭВХ	10,7	59,9	1,80	3,5	0,01

этилена с пропиленом  $\alpha$  растет с увеличением содержания звеньев пропилена, а при окислении сополимеров этилена с винилхлоридом — убывает с ростом содержания звеньев винилхлорида (рис. 2).

Рассмотрим причину низкого выхода гидроперекисей при окислении полимера. В ходе окисления радикал  $RO_2^{\cdot}$  атакует одно из соседних мономерных звеньев, образуя гидроперекисную группу и радикал  $R^{\cdot}$ .



Радикал  $R^{\cdot}(\sim\text{C}\dot{\text{H}}\sim)$  находится вблизи только что образовавшейся гидроперекисной группы и может либо атаковать эту группу по схеме



либо реагировать с кислородом или с соседними мономерными группами. При этом реакционный центр удаляется от группы — OOH, что приводит к ее стабилизации.

Окисленный полимер представляет собой набор гидроперекисных групп — OOH и групп, образовавшихся при их распаде (—CO—, —OH), распределенных определенным образом по полимерному веществу [6]. Изменение состава полимера влияет не только на состав вещества вблизи групп — OOH, но и на их взаимное расположение. По этой причине введение в полимер различных (как более, так и менее реакционноспособных) звеньев приводит в данном случае к повышению стабильности гидроперекиси (к понижению  $k_p$ ). Это можно объяснить увеличением среднего расстояния между группами — OOH при введении в полимер инородных звеньев. Увеличение этого расстояния затрудняет цепной распад гидроперекисных групп, который вносит большой вклад в суммарную реакцию разложения гидроперекиси.

При замене одной из групп —CH<sub>2</sub>—, соседних с радикалом  $\sim\text{C}\dot{\text{H}}\sim$ , на более реакционноспособную группу —CH(CH<sub>3</sub>)— вероятность реакции  $R^{\cdot} + \text{RH}$  возрастает, а при замене на менее реакционноспособную группу —CHCl— уменьшается. Соответственно в первом случае доля радикалов  $R^{\cdot}$ , участвующих в цепном разрушении гидроперекиси, понизится, а во втором — повысится. Величина  $\alpha$ , представляющая собой отношение числа групп — OOH, образовавшихся по реакции (I), к числу групп, сохранившихся после удаления от нее реакционного центра, будет в первом случае возрастать, а во втором — понижаться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 275.
2. Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 531.
3. Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П., Рапопорт Н. Я., Селихова В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 580.
4. Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 350.
5. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Громов Б. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 91.
6. Shlyapnikov Yu. A., Bogayevskaya T. A., Kiryushkin S. G., Monakhova T. V. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, p. 737.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19.XI.1980