

родом при полимеризации винилацетата рассмотрено в работе [13]. В данном случае при полимеризации винилхлорида сокаталитическая активность БОС к II изменяется следующим образом: IX>VI>X>VII=>VIII.

Для более полной характеристики исследованных БОС нами было изучено влияние температуры на начальную скорость полимеризации винилхлорида в присутствии системы II – БОС в диапазоне температур 0–30°. Рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимости начальной скорости от обратной температуры значения суммарной энергии активации приведены в таблице. В таблице представлены также значения характеристической вязкости ПВХ, полученного на исследованных системах. Как видно из таблицы, значения характеристической вязкости несколько выше для кислородсодержащих БОС и мало различаются для рассмотренных боралкилов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 113.
3. Додонов В. А., Морозов О. С., Гришин Д. Ф., Лютин Е. Г., Вышинский Н. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1123.
4. Hahn N., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, v. 21, p. 113.
5. Brown H. C., Pearsall H. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1765.
6. Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966, с. 112.
7. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Наука, 1964, с. 110.
8. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Наука, 1964, с. 112.
9. Gerrard B. W., Lappert M., Shaferman R. J. Chem. Soc., 1957, v. 1, № 9, p. 3828.
10. Чистова Е. В., Алласов В. Н., Галиуллина Р. Ф., Масленников В. П., Додонов В. А., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1078.
11. Ткаченко Г. В., Хомиковский П. М., Медведев С. С. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, вып. 7, с. 823.
12. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 11.
13. Furukawa J., Tsuruta T. Makromolek. Chem., 1959, v. 31, p. 122.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
13.X.1981

УДК 541.64:547.538.141

#### АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА ГЛУБОКИХ СТЕПЕНИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОМЕРА.

#### ВЛИЯНИЕ КОНСТАНТЫ РАСПАДА ИНИЦИATORA

*Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г.,  
Бовкуненко О. П.*

Известно, что на глубоких степенях превращения мономера в результате изменения физического состояния полимеризационной системы уменьшается константа скорости реакции обрыва [1], а из-за изменения соотношения концентраций реагирующих компонент изменяется весь различных реакций, определяющих кинетику процесса и ММР продукта в полной кинетической схеме [2, 3]. Поэтому существенным моментом при моделировании процессов и направленном регулировании режимов полимеризации

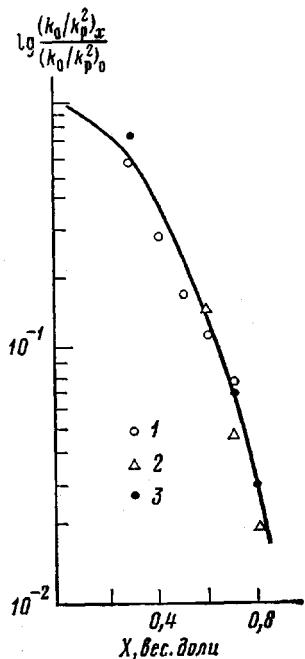


Рис. 1

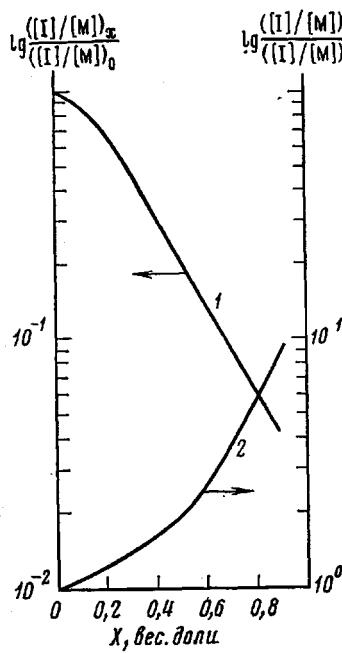


Рис. 3

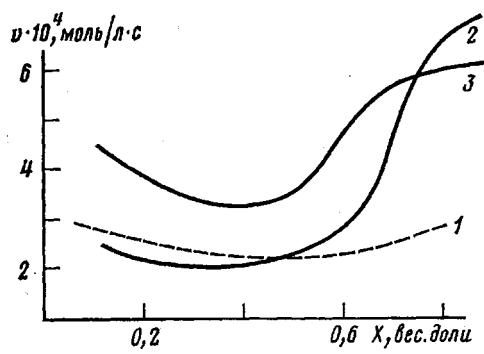


Рис. 2

необходимо полное понимание и знание особенностей кинетики процесса на глубоких степенях превращения мономера.

В данной работе рассмотрено влияние константы распада инициатора на кинетическую схему процесса полимеризации на глубоких степенях превращения мономера. Также изучены изменения отношения константы скорости обрыва и роста в процессе полимеризации стирола в присутствии разных типов инициатора и каучука.

Исследования выполнены на образцах ПС, полученного методом радикальной полимеризации в изотермическом режиме при 90° в ампулах в присутствии третибутилпербензоата (ТБПБ) с  $\kappa_{\text{расп}} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  и перекиси бензоила (ПБ) с  $\kappa_{\text{расп}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Определение конверсии X выполнено весовым методом с относительной погрешностью 3% [4].

Определение параметров ММР выполнено методом гель-проникающей хроматографии. Методика анализа описана в работе [5].

Анализ кинетической схемы процесса полимеризации выполнен с использованием методики «разностных» хроматограмм, описанной в работе [6]. Сущность методики состоит в вычитании из хроматограммы образца с большей конверсией хроматограммы образца с меньшей конверсией. Существенный момент методики — нормировка хроматограмм выполняется не на 1, а на величину степени конверсии.

Рис. 1. Зависимость  $\lg \frac{(k_0/k_r^2)_X}{(k_0/k_r^2)_0}$  от

$X$  при полимеризации стирола в присутствии ПБ (1) и ТБПБ (2, 3) при 90°. Здесь и на рис. 2, 4–6 концентрации ПБ и ТБПБ соответственно равны  $0,644 \cdot 10^{-2}$  (1),  $4 \cdot 10^{-2}$  (2),  $10^{-1}$  моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от  $X$

Рис. 3. Зависимость соотношения концентрации инициатора и мономера от конверсии при полимеризации в присутствии ПБ (1) и ТБПБ (2) при 90°

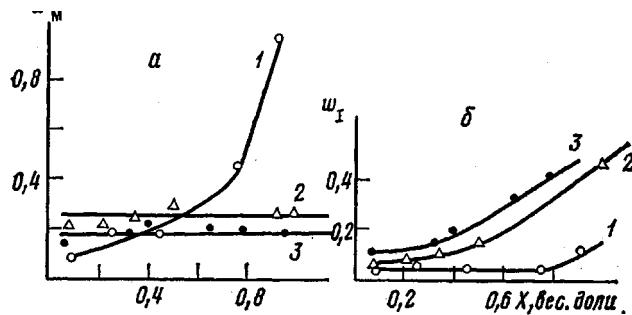


Рис. 4. Зависимость  $w_M$  (а) и  $w_I$  (б) от  $X$

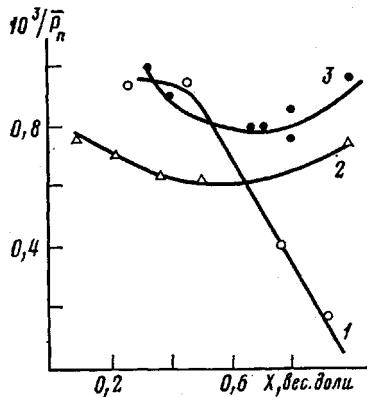


Рис. 5. Зависимость  $1/F_n$  от  $X$

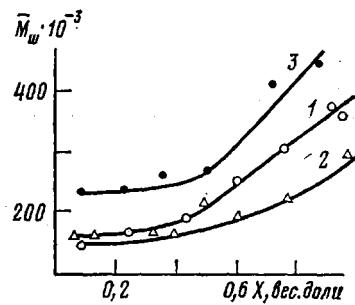


Рис. 6. Зависимость  $M_w$  от  $X$

Таким образом, разностная хроматограмма характеризует «квазимгновенное» ММР. Определение значений констант скоростей элементарных реакций выполнено методом «производных» моментов ММР, описанных в работе [7]. В соответствии с этим методом значения искомых величин находили из решения системы алгебраических уравнений, в левой части которых стояли производные моментов ММР разной степени усреднения, определяемые путем дифференцирования экспериментальных зависимостей  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  по  $X$ , а в правой – искомые величины  $A$  и  $C$ , связанные со значениями констант скоростей следующими соотношениями:

$$A = \frac{\sqrt{2k_o v_{\text{ин}}}}{k_p [M]_0},$$

$$v_{\text{ин}} = 2f k_{\text{расп}} [I]_0 \cdot \exp(-k_{\text{расп}} \cdot \tau) + k_t [M]_0^m (1-X)^m \quad (1)$$

$$C = C_S \frac{[S]}{[M]_0} + C_I \frac{[I]}{[M]_0} + C_M (1-X),$$

где  $C_S$ ,  $C_I$ ,  $C_M$  – отношение констант скоростей передачи цепи на агент, инициатор и мономер к константе роста;  $k_o$ ,  $k_p$ ,  $k_{\text{расп}}$ ,  $k_t$  – константы скоростей обрыва, роста, распада инициатора и термоинициирования;  $[I]_0$ ,  $[S]_0$ ,  $[M]_0$  – исходные концентрации реагирующих компонент,  $f$  – эффективность инициирования,  $m$  – порядок термоинициирования по мономеру,  $\tau$  – время полимеризации. Учитывая, что для величины скорости полимеризации  $v_{\text{п}}$  справедливо следующее соотношение:

$$v_{\text{п}} = \frac{k_p}{k_o^{0.5}} [M]_0 (1-X) \sqrt{2f k_{\text{расп}} [I]_0 + k_t [M]_0^m (1-X)^m} \quad (2)$$

можно с помощью простых арифметических действий для любого значения  $X$  провести определение  $k_o/k_p^2$  и  $v_{\text{ин}}$

$$\frac{A}{v_{\text{ин}}} \approx \sqrt{2} \cdot \frac{k_o}{k_p^2} \Rightarrow \frac{k_o}{k_p^2} \approx \frac{A}{\sqrt{2} \cdot v_{\text{ин}}} \quad (3)$$

$$A \cdot v_{\text{ин}} \approx \sqrt{2} v_{\text{ин}} \Rightarrow v_{\text{ин}} \approx \frac{A v_{\text{ин}}}{\sqrt{2}}$$

Влияние константы скорости распада инициатора на зависимость  $k_o/k_p^2$  от  $X$ . На рис. 1 приведена зависимость  $\lg \left( \frac{k_o}{k_p^2} \right)_x / \left( \frac{k_o}{k_p^2} \right)_0$  от  $X$ , на-

блюдаемая при полимеризации стирола в присутствии ПБ и ТБПБ. Видно, что в пределах погрешности метода определения этого отношения величина  $k_{\text{расп}}$  инициатора не влияет на характер  $k_o/k_p^2 - X$ . Полученный результат отличается от характера зависимости скорости полимеризации от  $X$  (рис. 2). Так, при полимеризации стирола в присутствии ТБПБ наблюдали явно выраженное автоускорение процесса в отличие от случая полимеризации в присутствии ПБ. Наблюдаемая различная зависимость  $k_o/k_p^2$  и  $v_{\text{из}}$  от  $X$  связана со следующей особенностью протекания процесса полимеризации на глубоких стадиях превращения мономера. Из рис. 3 видно, что для двух сравниваемых условий полимеризации соотношение концентраций инициатора и мономера изменяется с  $X$  различным образом. Видно, что при высоком значении  $k_{\text{расп}}$  из-за быстрого уменьшения концентрации инициатора с  $X$  величина  $[I]/[M]$  убывает. При малых значениях  $k_{\text{расп}}$   $[I]/[M]$  возрастает с  $X$  из-за более быстрого исчерпания мономера. В результате происходит изменение роли различных реакций в кинетической схеме процесса на глубоких степенях превращения мономера. Расчет веса реакций передачи на мономер  $w_m$  и инициатор  $w_i$  выполнен с использованием простых соотношений

$$w_m = \frac{C_m}{(1/\bar{P}_n)} \quad w_i = \frac{C_i [I]}{[M] (1/\bar{P}_n)},$$

где  $\bar{P}_n$  — мгновенное значение среднечисленной степени полимеризации, определение которого выполнено с использованием разностной обработки хроматограмм.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости  $1/\bar{P}_n - X$  и  $w_m, w_i - X$  для рассмотренных условий процессов полимеризации. Из рис. 5 видно, что при полимеризации стирола в присутствии ПБ  $w_m$  увеличивается с  $X$  и при  $X > 0,7$  реакция передачи цепи на мономер является определяющей в кинетической схеме. В случае полимеризации стирола в присутствии ТБПБ с ростом  $X$  возрастает  $w_i$ , а вес реакции передачи цепи на мономер не зависит от  $X$ . Отмеченные закономерности на рис. 5 хорошо согласуются с характером зависимости  $[I]/[M] - X$  (рис. 3). Таким образом, при быстром распаде инициатора на глубоких степенях превращения мономера реакцией, определяющей кинетику процесса и ММР продукта, является реакция передачи цепи на мономер. При медленном распаде инициатора с ростом  $X$  возрастает роль реакции передачи цепи на инициатор, а вес ее в полной кинетической схеме определяется значением константы скорости передачи  $k_i$ . В случае ТБПБ, согласно работе [8], так как  $k_i$  мала, эта реакция не является определяющей, хотя и должна быть обязательно учтена в кинетической схеме при построении математической модели для расчета ММР продуктов полимеризации на глубоких стадиях  $X$ .

Полученные данные имеют большое значение и выявляют специфику процесса полимеризации на глубоких стадиях превращения мономера в зависимости от кинетических параметров инициатора.

Полученный результат отличается от результатов, описанных в книге [1]. Однако авторы, наблюдавшие влияние  $k_{\text{расп}}$  на характер зависимости  $k_o/k_p^2 - X$ , использовали кинетический метод, который не может учитывать возрастание веса реакции передачи цепи с конверсией. Кроме того, при вариации  $k_{\text{расп}}$  инициатора возможно изменение значений ММ продуктов полимеризации в широком интервале. В рассмотренном нами случае влия-

<sup>1</sup> Индексы  $x$  и  $0$  у величин  $k_o/k_p^2$  указывают значение конверсии, при котором определено значение этой величины.

ние ММ было исключено путем подбора условий процесса: компенсация уменьшения величины  $k_{\text{расп}}$  увеличением концентрации инициатора. В результате значения  $\bar{M}_w$  продукта полимеризации стирола в присутствии ПБ занимают промежуточное положение между значениями  $\bar{M}_w$  продуктов, полученных при двух концентрациях ТБПБ (рис. 6).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 237.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 294.
3. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Бовкуненко О. П. Ж. прикл. химии, 1980, № 9, с. 2050.
4. Енальев В. Д., Мельниченко В. И. Докл. АН УССР. Серия 5, 1975, № 9, с. 816.
5. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. Г., Беляев В. М. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
6. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1643.
7. Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1453.
8. Мельниченко В. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Донецк. ун-т, 1976.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
22.X.1981

---

УДК 541.64:539.3

## МОДУЛЬ ЮНГА ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКОН В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Бронников С. В., Веттергрен В. И., Кусов А. А.,  
Коржавин Л. Н.

Хорошо известно [1], что при повышении температуры величина модуля Юнга уменьшается. Это обусловлено тепловым расширением и ослаблением сил взаимодействия между атомами. Теоретически [2] и экспериментально [3] установлено, что в классической области температур  $T \geq \theta_D$  ( $\theta_D$  — температура Дебая) зависимость модуля Юнга образца от температуры линейна

$$E_0 = E_0^0 - \beta_0 T,$$

где  $E_0^0$  — значение модуля Юнга при 0 К,  $\beta_0$  — постоянный для данного тела коэффициент, величина которого пропорциональна квадрату параметра Грюнайзена  $G_0$  [3]. Эта формула хорошо описывает поведение модуля Юнга при нормальных и повышенных температурах для волокон высокоориентированных полимеров [3].

В настоящей работе изучается температурная зависимость модуля Юнга в области низких температур  $T < \theta_D$ . Работа состоит из двух частей. В первой части для упрощенной модели полимера как линейной цепочки атомов выведена формула для температурной зависимости модуля Юнга, во второй — проверяется ее выполнимость для ряда высокоориентированных волокон полиимидов.