

4. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 525.
5. Ito K., Sakakura H., Jamashita J. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 12, p. 755.
6. Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 812.
7. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.
8. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 117.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
15.VII.1983

УДК 541.64:535.37

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблев Р. И.,
Казаков В. П.*

Для исследования деструкции и стабилизации полимеров применяют метод хемилюминесценции, в частности для получения информации о процессах окисления полимеров и оценки эффективности антиоксидантов [1–3]. Однако работ, посвященных изучению хемилюминесценции в полимерных средах, известно мало. Отсутствуют публикации по хемилюминесценции ПВХ. Между тем данный метод (учитывая его специфичность и высокую чувствительность) позволяет исследовать деструктивные реакции в ПВХ на начальных стадиях, регистрировать процессы, анализ которых другими методами сопряжен со значительными трудностями или вообще не представляется возможным.

Настоящая работа посвящена изучению хемилюминесценции в процессе деструкции ПВХ в твердой фазе.

При термоокислительном воздействии на промышленные образцы ПВХ, начиная с температуры порядка 363 К, в синей части спектра ($\lambda_{\text{макс}}=460$ нм) наблюдается хемилюминесценция (рис. 1, кривые 2, 3). Зависимость интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ от температуры характеризуется двумя четко выраженнымми компонентами. Интенсивность свечения достигает максимального значения при 388–393 К. Выше этой температуры хемилюминесценция уменьшается, однако при дальнейшем нагревании полимера (>403 К) снова резко возрастает (рис. 1).

Нагревание ПВХ в инертной атмосфере (аргоне) также сопровождается эффектом хемилюминесценции (рис. 2, кривые 2 и 3), но в этом случае обнаруживается лишь первая компонента люминесценции. Повышение температуры вплоть до 495 К не приводит к появлению второй компоненты.

Таким образом, при деструкции ПВХ наблюдается явление хемилюминесценции, причем характер зависимости $I_{\text{л}}$ от температуры (рис. 1) свидетельствует о том, что люминесценция обусловлена по крайней мере двумя различными факторами. Свечение при температурах выше 403 К, очевидно, связано с окислительной деструкцией ПВХ; на это указывает исчезновение второй компоненты хемилюминесценции при переходе от окислительной атмосферы к инертной.

Хемилюминесценция при термической (в атмосфере аргона) деструкции ПВХ и наличие первой компоненты хемилюминесценции при термоокислительной экспозиции полимера обусловлено реакциями с участием

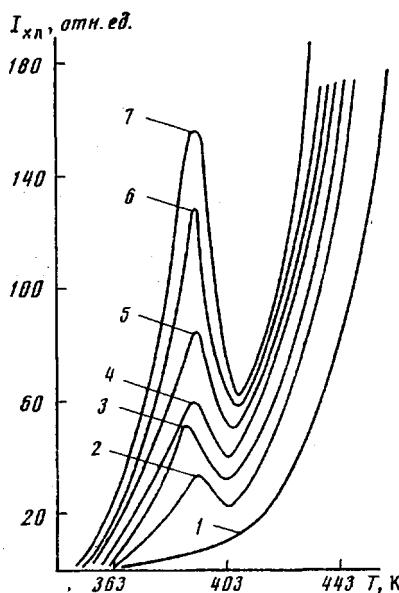


Рис. 1

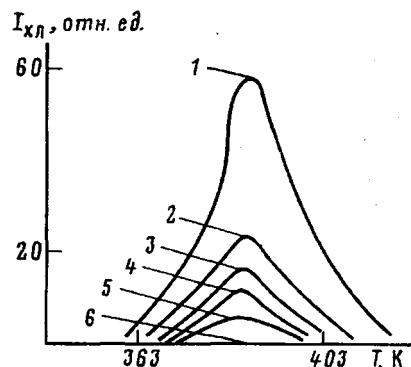


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности хемилюминесценции ПВХ от температуры при деструкции полимера в атмосфере O_2 : 1 – ПВХ С-70, предварительно прогретый при 382 К в аргоне или подвергнутый экстракции этанолом; 2 – исходный ПВХ С-70; 3 – исходный ПВХ С-90; 4–7 – ПВХ (экстрагированный этанолом)+ДАК ($4 - 3,2 \cdot 10^{-6}$, $5 - 6,4 \cdot 10^{-6}$, $6 - 12,8 \cdot 10^{-6}$, $7 - 16,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г ПВХ)

Рис. 2. Хемилюминесценция при термической деструкции ПВХ в аргоне: 1 – ПВХ С-70 (экстрагированный этанолом)+ДАК ($3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г ПВХ); 2 – исходный ПВХ С-90; 3 – исходный ПВХ С-70; 4–6 – ПВХ С-70, предварительно прогретый в аргоне в течение 10 (4), 20 (5) и 30 мин (6)

молекул инициатора, оставшегося в полимерной матрице после полимеризации ВХ. Использованные в работе промышленные образцы ПВХ С-70 и С-90 содержат, соответственно, ДАК и ди(2-этилгексил)пероксидикарбонат. В процессе термического или термоокислительного воздействия на полимер инициатор распадается на свободные радикалы, реакции которых и вызывают появление первой компоненты хемилюминесценции. Термическая экспозиция ПВХ при постоянной температуре приводит к непрерывному расходованию инициатора, что сопровождается падением интенсивности свечения во времени (рис. 3, кривые 2 и 3).

Хемилюминесценция при термодеструкции ПВХ в инертной атмосфере полностью исчезает, если полимер предварительно подвергнуть экстракции этанолом в аппарате Сокслета. Следовательно, первая компонента зависимости $I_{xl} = f(T)$ обусловлена присутствием инициатора в полимерной матрице.

Введение ДАК в предварительно экстрагированный этиловым спиртом ПВХ приводит к увеличению интенсивности первой компоненты (рис. 1, кривые 4–7; рис. 2, кривая 1). При этом наблюдается линейная зависимость между интенсивностью свечения и количеством ДАК в полимере (рис. 4), что позволяет по данным хемилюминесценции промышленных образцов ПВХ и указанной зависимости легко определить остаточное содержание инициатора в полимерной матрице. Например, в случае ПВХ С-70, полученного в присутствии ДАК, остаточное содержание инициатора составляет $(0,4-0,5) \cdot 10^{-6}$ моль/г ПВХ.

Введение в исходный ПВХ С-70 и в модельную систему, состоящую из экстрагированного ПВХ и ДАК ($16 \cdot 10^{-6}$ моль/г ПВХ), ингибиторов radicalных процессов – 4-метил-2,6-ди-*трит*-бутилфенола или дифенохи-

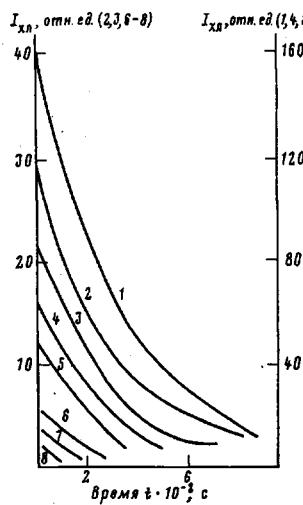


Рис. 3

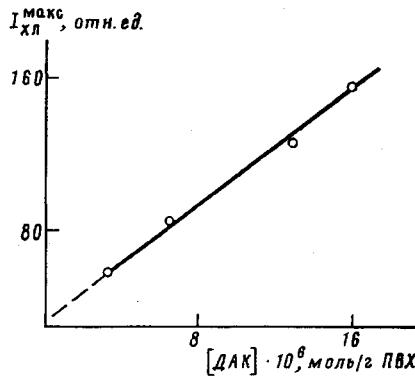


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности хемилюминесценции (первой компоненты) при термической (1, 3-5, 7, 8) и термоокислительной деструкции при 382 К (2, 6) исходного (2, 3, 6-8) и предварительно подвергнутого экстракции этанолом ПВХ С-70 (1, 4, 5) в отсутствии (3, 5) и в присутствии $16 \cdot 10^{-6}$ моль/г ПВХ ДАК (1, 4, 5), $5 \cdot 10^{-5}$ моль/г ПВХ 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенола (4, 6, 7) и $2 \cdot 10^{-5}$ моль/г ПВХ дифенохинона (8)

Рис. 4. Зависимость максимальной интенсивности первой компоненты хемилюминесценции $I_{хл}^{макс}$ ПВХ в среде O_2 от содержания ДАК, введенного в предварительно очищенный полимер

иона — значительно уменьшает хемилюминесценцию (рис. 3), причем при деструкции ПВХ в инертной атмосфере дифенохинон более эффективно тушит люминесценцию, чем 4-метил-2,6-ди-трит-бутилфенол. Это обусловлено более высокой реакционностью хинонов, чем пространственно-затрудненных фенолов по отношению к алкильным радикалам [4], образующимся при разложении ДАК.

Поскольку непрерывное изменение интенсивности хемилюминесценции при нагревании ПВХ в инертной атмосфере обусловлено расходом инициатора, то по известным выражениям для реакций первого порядка можно рассчитать время полного распада непрореагировавшего инициатора в полимерной системе при данной температуре. Полагая, что константа скорости мономолекулярного распада ДАК при 382 К равна $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [5], из уравнения

$$k_{\text{расп}} t = 2,3 \lg \frac{[Y]_0}{Y}, \quad (1)$$

где $[Y]_0$ и $[Y]$ — исходная и текущая концентрации инициатора соответственно; t — время; $k_{\text{расп}}$ — константа скорости мономолекулярной реакции, находим, что при 382 К диазосоединение распадается практически полностью за ~ 30 мин. Следовательно, прогревая предварительно ПВХ в течение времени, достаточного для полного разложения остаточного инициатора в полимере, можно добиться исчезновения эффекта хемилюминесценции ПВХ при его термодеструкции в инертной атмосфере. Из рис. 2 видно, что период времени предварительного прогревания образца ПВХ С-70, необходимый для исчезновения свечения, хорошо совпадает с расчетным временем полного распада ДАК.

Стадией, ответственной за излучение света при термической экспозиции исходного суспензионного ПВХ, является взаимодействие свободных радикалов, формирующихся при распаде инициатора. Поэтому интен-

Кинетические параметры термораспада ДАК в ПВХ при термической деструкции полимера

| T, K | $k_{\text{расп}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$ | $E_{\text{расп}}, \text{кДж/моль}$ | T, K | $k_{\text{расп}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$ | $E_{\text{расп}}, \text{кДж/моль}$ |
|--------------------------------------|---|------------------------------------|--|---|------------------------------------|
| Исходный образец ПВХ С-70 | | | Модельная система ПВХ + ДАК | | |
| 371 | 1,4 | | 368 | 0,6 | |
| 377 | 1,8 | | 375 | 0,9 | |
| 383 | 4,3 | 100±10 | 378 | 1,3 | |
| 386 | 5,3 | | 385 | 3,8 | 123±10 |
| 393 | 7,1 | | 396 | 6,5 | |
| 400 | 10,5 | | | | |

сивность хемилюминесценции

$$I_{\text{хл}} = \eta k [R^\cdot]^2, \quad (2)$$

где η — выход хемилюминесценции; k — константа скорости бимолекулярного взаимодействия свободных радикалов; $[R^\cdot]$ — их концентрация.

Применяя условие стационарности и считая, что термораспад инициатора протекает по реакции первого порядка, можно получить выражение, связывающее интенсивность хемилюминесценции с кинетическими параметрами разложения инициатора [6]

$$I_{\text{хл}} = \eta r A [Y]_0 e^{-k_{\text{расп}} t} e^{-E_{\text{расп}}/RT}, \quad (3)$$

где r — число радикалов, образующихся при распаде одной молекулы инициатора; A — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{расп}}$ — энергия активации распада инициатора.

На основании экспериментальных результатов, полученных при изучении хемилюминесценции ПВХ С-70, по уравнению (3) были рассчитаны значения $k_{\text{расп}}$ и $E_{\text{расп}}$ (таблица). Кроме того, указанные параметры были аналогичным образом определены для модельной полимерной системы, состоящей из ПВХ, предварительно подвергнутого тщательной экстракции этанолом, и ДАК, который вводили через раствор в ПВХ в количестве $16 \cdot 10^{-6}$ моль/г ПВХ.

Как видно из таблицы, константа скорости и энергия активации распада инициатора для промышленного ПВХ С-70, полученного с использованием в качестве инициатора полимеризации ДАК, и модельной системы имеют близкие значения. Учитывая, что полимеризация ВХ является гетерофазным процессом [7], некоторое несовпадение кинетических параметров для исходного ПВХ и модельной системы ПВХ+ДАК следует связывать с различиями в локальном окружении молекул инициатора. Такое различие, обусловленное характерной для гетерофазной полимеризации окклюзией молекул инициатора макроцепями, определяет выход первичных радикалов из клетки и соответственно вносит различия в значения константы $k_{\text{расп}}$.

Таким образом, деструкция промышленных образцов ПВХ сопровождается эффектом хемилюминесценции. Свечение ПВХ обусловлено, во-первых, окислением полимерных молекул и, во-вторых, — процессом, первичным актом которого является распад в полимерной матрице неизрасходованного при синтезе ПВХ инициатора. Хемилюминесценция, вызванная окислением полимера, преобладает при температурах выше 403 К.

При решении проблем деструкции и стабилизации ПВХ необходимо иметь в виду, что в полимерной матрице присутствует непрореагировавший инициатор, ибо образующиеся при его разложении свободные радикалы, атакуя макромолекулы, снижают температурный порог начала окисления ПВХ и тем самым промотируют окислительное дегидрохлорирование полимера. Это, в частности, хорошо видно на примере ПВХ С-70

(рис. 1). Благодаря наличию в полимере инициатора промышленный образец ПВХ характеризуется (при равных температурных условиях) в ~2–2,5 раза более высокой интенсивностью хемилюминесценции, обусловленной взаимодействием полимера с кислородом, по сравнению с этим же образцом ПВХ, но не содержащим инициатор.

Использовали промышленные образцы супензионного ПВХ марки С-70 и С-90, соответствующие ГОСТ 14332-69.

Хемилюминесценцию измеряли на установке, аналогичной описанной в работе [1]. Ампулу с навеской ПВХ (50 мг) помещали в термостатируемую печь хемилюминесцентной установки. Скорость нагревания печи при измерении зависимости интенсивности свечения (в относительных единицах) от температуры во всех опытах оставалась постоянной (5 град/мин). Деструкцию ПВХ проводили в токе осущен-ного кислорода или аргона, который подавался непосредственно к поверхности полимера со скоростью 4 л/ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashby G. E. J. *Polymer Sci.*, 1961, v. 50, № 3, p. 99.
 2. Schard M. P., Russel C. A. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1964, v. 8, № 2, p. 985.
 3. Matisova-Rychla L., Ambrovic P., Kulickova N., Rychly J., Holcik J. *J. Polymer Sci.: Polymer Symp.*, 1976, v. 57, N 7, p. 181.
 4. Денисов Е. Т. *Кинетика гомогенных химических реакций*. М.: Высшая школа, 1978, с. 159.
 5. Денисов Е. Т. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. М.: Наука, 1971, с. 51.
 6. Шляпинтох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вычутинский А. А., Цепалов В. Ф. *Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов*. М.: Наука, 1966, с. 93.
 7. Зильберман Е. Н. *Получение и свойства поливинилхлорида*. М.: Химия, 1968, с. 45.

Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
15.VII.1983

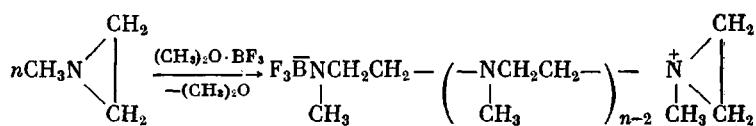
Институт химии Башкирского филиала АН СССР

УДК 541.64:542.952:546.27

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В.,
Пономаренко В. А.*

В опубликованных ранее работах [1–3] приведены результаты исследования полимеризации N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора в массе мономера. Полимеризация протекает с количественным выходом полимера линейного строения и заданной ММ. Инициирование полимеризации осуществляется за счет комплексообразования мономера с трехфтористым бором в результате обменной реакции и последующего превращения комплекса при взаимодействии его с мономером в активный центр цвиттер-ионной структуры.



Исследование полимеризации N-метилэтиленимина под влиянием эфира трехфтористого бора в присутствии растворителей не проводилось. Поэтому в настоящей работе изучалась полимеризация N-метилэтиленимина в различных растворителях: аprotонных (ТГФ, бензол) и в поляр-