

состояния равновесия системы, может оказывать влияние на эксплуатационные свойства изделий.

Использование представлений о флюктуациях концентрации, об ассоциатах олигомеров и ссылка [11] в данной работе использованы лишь для того, чтобы подчеркнуть, что имеются фундаментальные физические основания, определяющие неизбежность изменения локальной концентрации компонентов в казалось бы термодинамически равновесной системе, которое, в свою очередь, может вызвать реорганизацию структуры раствора как целого без изменения концентрации макроскопической системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 587.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
3. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
4. Френкель С. Я. В кн.: Физика сегодня и завтра. Л.: Наука, 1973, с. 176.
5. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2313.
6. Берлин А. А., Смирнов Б. Р. Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, № 1, с. 93.
7. Берлин А. А., Жильцова Л. А., Межиковский С. М. Коллоид. журн., 1978, т. 40, № 3, с. 595.
8. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Под ред. Морозова Л. А. М.: Химия, 1972. 169 с.
9. Королев Г. В. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физике химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 1, с. 144.
10. Межиковский С. М., Жильцова Л. А., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 1, с. 42.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
12. Баум Б. А. Металлические жидкости – проблемы и гипотезы. М.: Наука, 1979. 120 с.

Институт химической физики АН СССР  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
22.I.1985

УДК 541.64 : 543.45

#### РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-бис-АЛЛИЛКАРБОНАТА

Никифоренко В. С., Кондратович А. А., Зайцев Ю. С.,  
Алексеев Н. Н.

В работе [1] показана возможность использования показателя преломления  $n_D$  для анализа тонких химических превращений при получении линейных полимеров. Рефрактометрический анализ синтеза спищих полимеров в литературе не рассматривался.

Образование пространственно-спищих полимеров сопровождается изменениями физического состояния полимеризата в процессе химической реакции. При анализе начального этапа процесса можно выделить две стадии. На первой образуется разбавленный раствор макромолекул в мономере. Вторая стадия характеризуется перекрыванием макромолекулярных клубков и образованием спищих макромолекул. В точке фазового превращения на кинетической кривой, как следует из работ [2, 3], должна появиться сингулярная точка или должен произойти разрыв сплош-

ности. Поэтому возник вопрос о правомерности применения рефрактометрического метода для анализа кинетики образования сшитых полимеров. Для исследования был выбран бифункциональный мономер диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ДЭГБАК), полимеры на основе которого широко применяются [4–6].

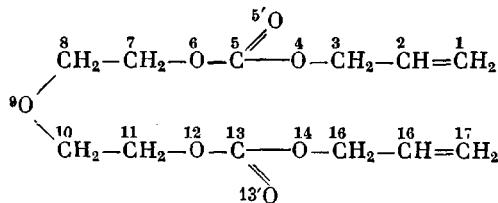
Оценим, как изменяется показатель преломления при проведении гомополимеризации ДЭГБАК в присутствии инициатора — перекиси бензоила (ПБ). Для этого, используя выражения (1) и (2), взятые из работы Аскадского А. А. и Матвеева Ю. И. [7] и видоизмененные для случая гомополимеризации ДЭГБАК, рассчитали показатель преломления исходных  $n_0$  и конечных  $n_k$  продуктов реакции

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{m_A \left( \sum_i R_i \right)_A + m_B \left( \sum_i R_i \right)_B}{m_A V_A + m_B V_B} \quad (1)$$

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{(m_A - m_k) \left( \sum_i R_i \right)_A + m_B \left( \sum_i R_i \right)_B + m_k \left( \sum_i R_i \right)_C}{(m_A - m_k) V_A + m_B V_B + m_k V_C}, \quad (2)$$

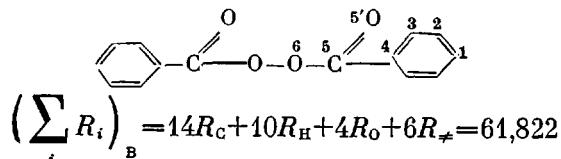
где А, В, С — индексы относящиеся к мономеру ДЭГБАК, инициатору ПБ и полимеру ДЭГБАК соответственно;  $m_k$  — конечная степень превращения, выраженная в молях;  $(\sum_i R_i)$  — молекулярные рефракции компонентов;  $V_i$  — ван-дер-ваальсовы объемы соответствующих компонентов.

Расчет молекулярных рефракций проводили, используя значения атомных рефракций, приведенных в таблицах Эйзенлора [8] для ДЭГБАК

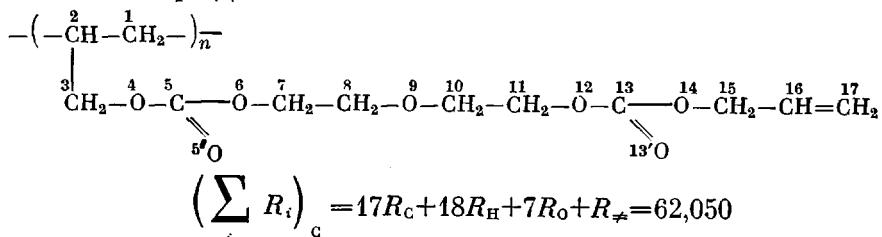


$$\left( \sum_i R_i \right)_A = 12R_c + 18R_h + 7R_o + 2R_{\neq} = 63,783$$

для ПБ

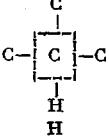
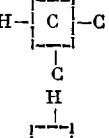
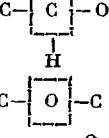
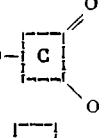
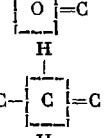
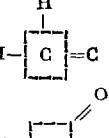
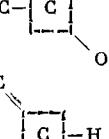
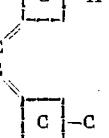
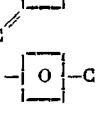
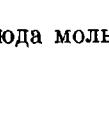


для гомополимера ДЭГБАК



Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена рассчитали, используя значения инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов [7] (таблица).

**Расчет ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена**

Повторяющееся звено	Инкремент объема выделенного атома, $\text{\AA}^3$ [7]	Расчет ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена
	9,0	$\left( \sum_i V_i \right)_A = 2\Delta V_{C,1} + 2\Delta V_{C,2} + 6\Delta V_{C,3} + 2\Delta V_{C,5} + 5\Delta V_{O,4} + 2\Delta V_{O,5} = 224,3$
	13,1	
	16,2	$\left( \sum_i V_i \right)_B = 10\Delta V_{C,1} + 2\Delta V_{C,4} + 2\Delta V_{C,5} + 2\Delta V_{O,6} + 2\Delta V_{O,5} = 193,5$
	3,4	
	19,0	
	5,85	
	13,1	$\left( \sum_i V_i \right)_C = \Delta V_{C,1} + \Delta V_{C,2} + 6\Delta V_{C,3} + 5\Delta V_{O,4} + 2\Delta V_{C,5} + 2\Delta V_{O,5} + \Delta V_{C,16} + \Delta V_{C,17} = 216,2$
	17,1	
	15,7	
	12,7	
	8,4	
	Оценено в 3,3–3,4	

Отсюда мольный объем компонентов реакций составит

$$V_A = \frac{0,6023 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_A}{K_{cp}} = 198,4$$

$$V_B = \frac{0,6023 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_B}{K} = 171,1$$

$$V_C = \frac{0,6023 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_C}{K_{cp}} = 191,2$$

Коэффициент молекулярной упаковки  $K_{cp}$  принят равным 0,681 на основе данных работы [9]. Теперь, подставляя рассчитанные значения в уравнения (1) и (2), получили для мономера ДЭГБАК  $n_0=1,4806$ ; для

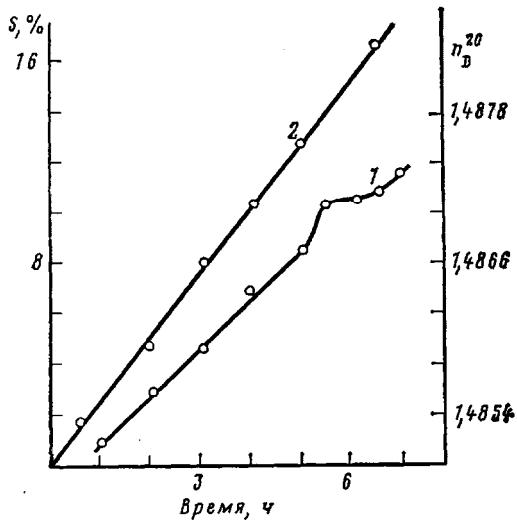


Рис. 1

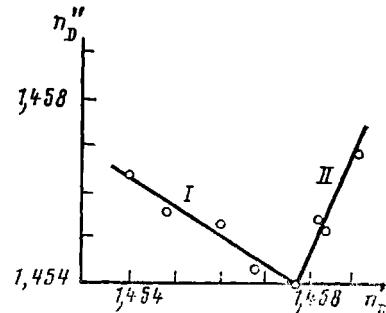


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость показателя преломления полимеризата (1) и степени превращения (2) при полимеризации ДЭГБАК; 338 К; [ПБ]=1 вес.% от массы мономера  
Рис. 2. Зависимость показателя преломления образующегося полимера  $n_D'''$  от показателя преломления полимеризата  $n_D'$  при гомополимеризации ДЭГБАК. Пояснение в тексте

смеси мономера с 1%-ным количеством ПБ  $n'_0=1,4819$ . Значит при превращении 1-го % мономера ДЭГБАК в полимер произойдет изменение показателя преломления до 1,4825, т. е. разница составит  $6 \cdot 10^{-4}$ .

Таким образом, для контроля реакции радикального превращения ДЭГБАК в полимер могут использоваться рефрактометры, позволяющие измерять показатель преломления с точностью  $\pm (4-5) \cdot 10^{-4}$ , т. е. на большинстве современных вариантов рефрактометра Аббе. Экспериментальные данные, приведенные ниже, получены на рефрактометре марки УРЛ модель 1, что позволяло измерять показатель преломления с точностью до  $(1-2) \cdot 10^{-4}$ . Это обеспечивало измерение степени превращения в  $\pm 0,34\%$ .

Кинетические кривые, полученные при гомополимеризации ДЭГБАК методом рефрактометрии (рис. 1, кривая 1), характеризовались наличием максимума в пределах степени превращения  $\sim 10\%$ . В то же время на кинетических кривых, полученных гравиметрически (рис. 1, кривая 2), максимум отсутствует. Зависимость показателя преломления полимеризата от показателя преломления образующегося полимера (рис. 2) разбивается на два участка. Участок I характеризует полимеры, получен-

ные до максимума на кривой 1 рис. 1, а полимеры участка II получены из растворов после максимума. На зависимости глубины процесса от разности показателя преломления полимеризата и мономера (рис. 3) нами наблюдался разрыв сплошности.

Все это свидетельствует о том, что превращение мономера ДЭГБАК в полимер характеризуется двумя состояниями системы: первое состояние характерно для начальной стадии процесса, в которой происходит непрерывное изменение показателя преломления, вызванное увеличивающимся количеством полимера; второе состояние характеризуется появлением вещества с новыми свойствами. По-видимому, на этой стадии процесса наряду с образованием линейного полимера образуется и спицкий полимер

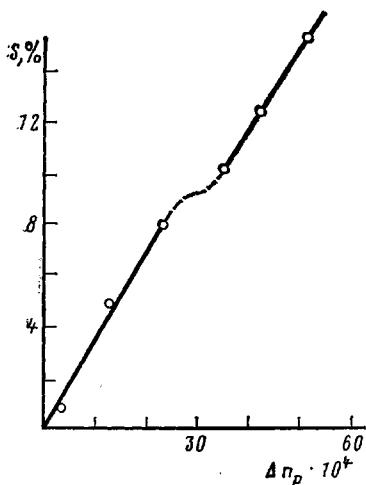


Рис. 3

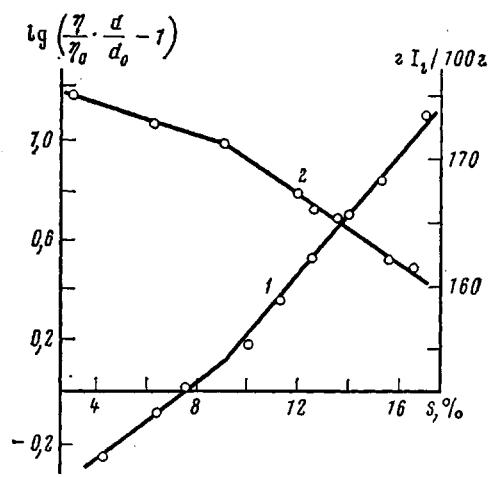


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени превращения от разности показателя преломления полимеризата и мономера при полимеризации ДЭГБАК

Рис. 4. Произведение вязкости системы на плотность полимера (1), а также остаточная ненасыщенность полимеризата (2) как функция степени превращения при полимеризации ДЭГБАК

за счет использования второй двойной связи мономера. Для проверки этой гипотезы, нами проведено измерение произведения вязкости системы  $\eta$  и плотности полимера  $d$  как функции глубины процесса (рис. 4, кривая 1). Как следует из полученных данных, при конверсии 9,2 вес.% наблюдается резкое изменение величины  $\eta d$ . Этот факт может найти объяснение только в случае, если допустить, что на стадии процесса до критической глубины образование полимера происходит через использование одной двойной связи, а далее в ракацию вступает и вторая связь. Экспериментальное определение остаточной ненасыщенности полимеризата как функции времени процесса (рис. 4, кривая 2) показало, что действительно после степени превращения 9,2 вес.% расходование двойных связей резко возрастает.

Наличие таких двух стадий в процессе получения полимера ДЭГБАК приводит к тому, что при изучении кинетики процесса при определении степени превращения необходимо пользоваться двумя пересчетными коэффициентами: до степени превращения 9% (стадия I):  $S = \Delta n / 2,91 \cdot 10^{-4}$ ; после 10%-ной степени превращения (стадия II):  $S = \Delta n / 3,3766 \cdot 10^{-4}$ .

Проведенный анализ показал, что рефрактометрический метод может быть применен при изучении кинетики синтеза пространственноспицких полимеров, в частности полимера ДЭГБАК. Процесс гомополимеризации ДЭГБАК характеризуется наличием двух стадий, для которых характер-

на различная степень использования двойной связи мономера, что приводит к появлению двух коэффициентов пересчета при определении степени превращения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафьева Г. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., А, 1982, т. 24, № 11, с. 2447.
2. Хамский Е. В., Богатыренко А. С., Мелюкова Н. Д. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 3, с. 790.
3. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. З-е изд., перераб. Л.: Химия, 1983. 352 с.
4. Dial W. R., Bissinger W. R., De Witt B. J., Strain F. Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, № 12, p. 2447.
5. Starkweather H. W., Eirich F. R. Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, № 12, p. 2452.
6. Алексеев Н. Н., Бордюлевич А. И., Дедовец Г. С., Савоскин В. М., Николаева А. И., Проценко Е. И., Никифоренко В. С. Пласт. массы, 1984, № 5, с. 52.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
8. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen 5. Berlin: Auflage, 1923, B. 2, S. 919.
9. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластмасс

Поступила в редакцию:  
28.1.1985.

УДК 541.64:539.2

#### О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Гладышев Г. П., Машуков Н. И., Микитаев А. К.,  
Ельцин С. А.

В последние годы принцип «нецепного» ингибиования широко применяют для стабилизации полимеров [1–3]. Использование этого принципа в случае термоокислительной деструкции основано на связывании диффундирующими в материал кислорода активным акцептором, как правило, высокодисперсным металлом с дефектной структурой [2, 3]. Однако в литературе встречается много противоречивых сведений, касающихся влияния переходных металлов и их окислов низшей валентности на окислительную деструкцию многих органических материалов [4–8]. Так, известно, что полимеры, такие как полисилоксаны [2], полиолефины [4] и др., увеличивают ресурс работы в присутствии высокодисперсного железа. В то же время имеются сведения о вредной роли железа и других металлов переменной валентности при эксплуатации полимеров в окислительной среде [5, 7, 8]. Эти противоречивые данные легко понять при детальном рассмотрении механизма термоокислительной деструкции в присутствии ингибиторов «нецепного» типа. Для примера рассмотрим простую схему окислительной деструкции в присутствии акцептора кислорода  $Z$ , который может являться катализатором окислительных процессов, вызывая, как обычно, спад перекисных соединений, что приводит к появлению новых цепей и развитию цепного процесса.

##### 1. Инициирование

