

дикалов инициатора и не участвовать в бимолекулярном обрыве. В этом случае ММ полимера должна определяться реакцией передачи цепи на мономер; в выбранных условиях ($T=70^\circ$, $c_m=1.8 \cdot 10^{-5}$ [8]) ПММА должен характеризоваться $M_n \approx 5 \cdot 10^6$ и узким ММР. Экспериментальные значения M_n и M_w/M_n близки теоретическим (таблица).

Таким образом, радикальная полимеризация MMA, инициированная хемосорбированными на поверхности твердой фазы пероксидами, имеет некоторые отличия в ММР образующегося полимера от гомогенной полимеризации MMA. При этом в зависимости от химического строения инициатора возможен как родственный обрыв макрорадикалов, так и безобрывный характер протекания процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Ениколопян Н. С., Полозов Б. В., Дмитриенко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М., Литковец А. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2064.
2. Попов В. А., Зверева Ю. А., Климов Е. С., Палаева Т. В., Гришин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1654.
3. Попов В. А., Гришин А. Н., Зверева Ю. А., Палаева Т. В., Фомин В. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 760.
4. Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 3, с. 655.
5. Попов В. А., Гузев В. В., Зверева Ю. А., Гришин А. Н., Палаева Т. В., Савельев А. П., Потапова С. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2489.
6. Батчева Л. И., Потапова С. Н., Савельев А. П., Попов В. А., Борт Д. Н., Гузев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 12, с. 892.
7. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 340 с.
8. Stilker M., Meyerhoff G. Makromolek. Chem. 1978, B, 179, № 11, S. 2729.

Поступила в редакцию
25.III.1986

УДК 541.64:542.943

ИНИЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛОГЕКСАДИЕНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е.

Окисление полиолефинов в твердой фазе подчиняется в целом тем же закономерностям, что и окисление в растворе, однако агрегатное состояние вещества оказывает существенное влияние на протекание отдельных стадий процесса. Как правило, в твердом полимере замедляются как реакции продолжения, так и реакции обрыва цепи [1]. Скорость окисления зависит также от степени кристалличности полиолефина [2, 3].

В этой связи представляло интерес изучить инициированное окисление твердого циклического полиолефина — полициклогексадиена, являющегося, по данным электрононографических исследований (рис. 1), полностью аморфным, и сравнить с окислением его в растворе в хлорбензоле [4].

Полициклогексадиен (ПЦГД) с $M=4200$ ($[\eta]=0.21$ дL/g, плотность 0,92 г/см³), полученный анионной полимеризацией циклогексадиена-1,3 [5], очищали центрифугированием и двукратным переосаждением этиловым спиртом из 5%-ных бензольных растворов. Для опытов использовали порошок ПЦГД с диаметром частиц 0,5–1,0 мм и удельной поверхностью 0,2 м²/г.

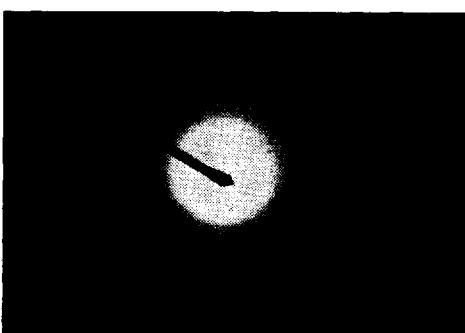


Рис. 1. Электронограмма пленки ПЦГД

Инициатор — ДАК и ингибитор — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-тет-бутилфенол) (InH) дважды перекристаллизовывали из этилового спирта.

Образцы ПЦГД окисляли молекулярным кислородом в манометрической установке при атмосферном давлении и скорости циркуляции кислорода 3–5 л/ч. В выбранных условиях окисление ПЦГД протекает в кинетическом режиме: количество поглощенного кислорода прямо пропорционально массе образца и скорость окисления не зависит от его парциального давления.

Содержание гидропероксида ПЦГД (РООН) анализировали иодометрически.

Скорость инициирования w_i определяли методом ингибиторов по времени расходования InH в процессе окисления $w_i = f w_{\text{InH}} = f [\text{InH}] / t$, где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, равный 2,6 [6]. Скорость расходования ингибитора не зависела от его концентрации в пределах $(1-13) \cdot 10^4$ моль/кг, т. е. все свободные радикалы погибали на молекулах ингибитора.

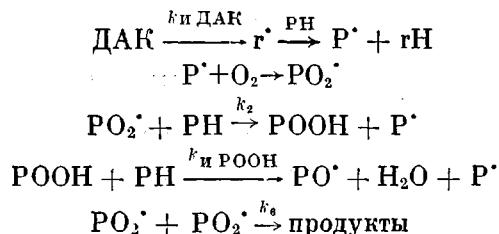
Установлено, что начальная скорость окисления w зависит от способа введения низкомолекулярных добавок (рис. 2). Применение CCl_4 , полностью растворяющего ПЦГД и ДАК, приводит к значительному увеличению скорости инициированного окисления. В том случае, когда растворителем для ДАК служит этиловый спирт, в котором ПЦГД нерастворим, w практически совпадает со скоростью автоокисления ПЦГД. По-видимому, это связано с распределением инициатора на поверхности частиц ПЦГД, в то время как окисление развивается в объеме полимера. Кроме того, следы растворителя могут повышать молекулярную подвижность в полимере и влиять на величину k_2 и k_6 , а следовательно, и w . С учетом изложенного выше был выбран легко удаляемый в вакууме CCl_4 .

Образцы ПЦГД после приготовления, как правило, содержат гидропероксидные группы в количестве $(2-10) \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Окисление порошка ПЦГД, инициированное собственными гидропероксидными группами, в начальный период времени подчиняется параболическому закону $\Delta[\text{O}_2] = -b^2 t^2$, где комплексный параметр

$$b = 0,5 k_2 / \sqrt{k_6} [\text{PH}] \sqrt{k_i \text{роон}}$$

характеризует радикальную реакцию с вырожденным разветвлением цепей, когда основным источником радикалов является гидропероксид, а цепи обрываются по бимолекулярной реакции пероксидных радикалов [7].

Предварительно было установлено, что на начальных стадиях инициированного ДАК окисления ПЦГД поглощенный кислород идет в основном на образование РООН ($w_{\text{роон}}/w=0,8$, где $w_{\text{роон}}$ — скорость образования РООН), который расходуется по бимолекулярной реакции с РН с константой скорости $6,6 \cdot 10^{-6}$ кг/моль·с (363 К). Тогда окисление ПЦГД в присутствии ДАК можно представить схемой



При этом скорость окисления должна описываться выражением

$$w = k_2 / \sqrt{k_6} [\text{PH}] \sqrt{w_{\text{роон}} + w_{\text{дак}}}, \quad (1)$$

где $w_{\text{роон}}$ и $w_{\text{дак}}$ — значения скоростей инициирования за счет собственного РООН и введенного ДАК соответственно. Изучение зависимости скорости инициирования от [ДАК] показало, что экспериментальные точки спрямляются в соответствии с равенством

$$w_{\text{дак}} - w_{\text{роон}} = k_i \text{ дак} [\text{ДАК}],$$

из которого были определены значения $k_{\text{иДАК}}$ (табл. 1). Общее выражение $k_{\text{иДАК}}$ имеет вид

$$k_{\text{иДАК}} = (6,9 \pm 0,2) \cdot 10^4 \exp(-70,4 \pm 1,0/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Найденное значение эффективной энергии активации брутто-процесса инициирования, равное 95,6 кДж/моль, близко к значению энергии активации ($E=102$ кДж/моль) реакции инициированного ДАК окисления растворителя ПЦГД в хлорбензоле [4].

Скорость поглощения кислорода в присутствии ДАК скачкообразно возрастает по сравнению с автоокислением и остается постоянной при увеличении концентрации ДАК (рис. 2). Одной из причин независимости w от $[ДАК]$ может быть ограниченная растворимость ДАК в твердом ПЦГД. Однако линейные зависимости $w_{\text{и}}$ от $[ДАК]$ и t от $[InH]$ указывают на

Таблица 1

Зависимость $k_{\text{иДАК}}$ от температуры
($[InH]=1,2 \cdot 10^{-3}$, $[ДАК]=1,0 \cdot 10^{-1}$, $[POOH]=4,6 \cdot 10^{-2}$ моль/кг)

T, K	$w_{\text{и}} \cdot 10^7$	$w_{\text{и}} [POOH] \cdot 10^7$	$w_{\text{и}} [ДАК] \cdot 10^7$	$k_{\text{иДАК}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$
	моль/кг · с			
348 *	4,9	3,1	1,8	1,8
353	8,2	5,7	2,5	2,5
358	13,8	9,9	3,9	3,9
363	20,0	15,0	5,0	5,0

* $[POOH]=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

отсутствие ограничений в растворимости низкомолекулярных добавок в ПЦГД в изученных условиях.

Постоянство w при увеличении $[ДАК]$, по-видимому, обусловлено участием низкомолекулярных радикалов ДАК в реакциях передачи и обрыва кинетических цепей, а именно ростом k_6 .

Параметр $k_2/\sqrt{k_6}$, характеризующий окисляемость твердого ПЦГД, вычисленный из выражения (1), выше, чем при его автоокислении в тех же условиях [7] ($k_2/\sqrt{k_6}=1,7 \cdot 10^{-2}$ (кг/моль · с) $^{1/2}$) и уменьшается с ростом $[ДАК]$. Аналогичная зависимость характерна и для длины цепи v (рис. 3).

Такой кинетический эффект вызван, вероятно, тем, что низкомолекулярные радикалы ДАК легко диффундируют в аморфном ПЦГД и переносят свободную валентность по объему полимера, передавая кинетические цепи по диффузионному механизму. С другой стороны, низкомолекулярные радикалы могут реагировать с макрорадикалами, ускоряя реакцию обрыва кинетических цепей [8]. Следовательно, скорость окисления ПЦГД в присутствии низкомолекулярного инициатора должна зависеть от его диффузионной подвижности.

Действительно, при окислении порошка ПЦГД с более высокомолекулярным пероксидом лауроила (ПЛ) начальная скорость окисления выше, чем с ДАК при равных $w_{\text{и}}$, и остается постоянной при изменении [ПЛ] от $0,1 \cdot 10^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (рис. 2).

Отметим, что в присутствии ДАК параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ порошка ПЦГД близок к значению этой величины для ПИ ($5 \cdot 10^{-2}$ (кг/моль · с) $^{1/2}$) [9] и более чем на порядок выше $k_2/\sqrt{k_6}$ порошка ПП, окисленного в сравнимых условиях [10], что можно объяснить структурными особенностями полимеров.

Как и следовало ожидать, $k_2/\sqrt{k_6}$ ПЦГД в растворе в хлорбензоле не-

сколько выше, чем в твердой фазе (табл. 2), например, $k_2/\sqrt{k_b} = 6,7 \cdot 10^{-2}$ (л/моль·с) $^{1/2}$ при $[РН] = 0,22$ осново-моль/л (353 К) [4].

Вероятность выхода радикалов из клетки e при распаде ДАК в твердом ПЦГД значительно ниже, чем в растворе. Если предположить, что константа скорости распада ДАК в ПЦГД k_p равна $6 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$ [11], то $e_{ДАК} = k_p/2k_b = 0,02$ (353 К). В растворе ПЦГД в хлорбензole $e_{ДАК} = 0,56$ [4] и практически совпадает со значением $e_{ДАК}$ в чистом растворителе [12]. В то же время, вероятность выхода радикалов из клетки при распаде гидропероксида ПЦГД в условиях автоокисления мало зависит от вяз-

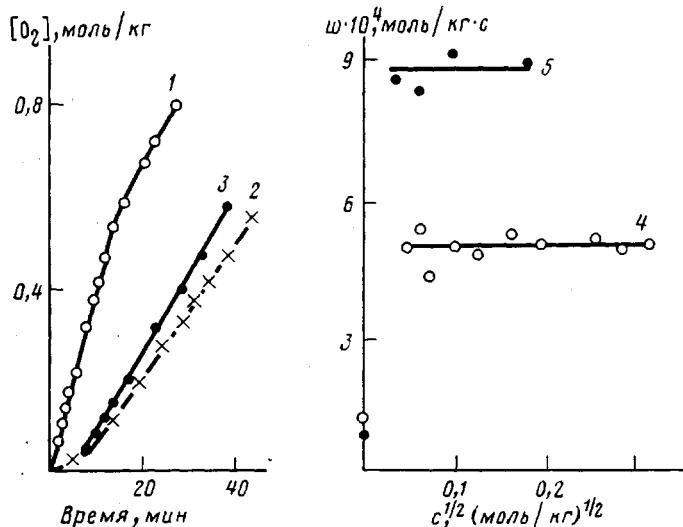


Рис. 2. Зависимости количества поглощенного кислорода от времени (1–3) и скорости окисления порошка ПЦГД от $[ДАК]$ (4) и $[ПЛ]$ (5) при 353 К. $[ДАК] \cdot 10^{-3} = 3,0$ (растворитель CCl_4) (1), 4,9 моль/кг (растворитель C_2H_5OH) (2); 3 – без инициатора

кости среды. Так, в твердом ПЦГД $e_{РОН} = 0,20$ (363 К), а в растворе в толуоле $e_{РОН} = 0,24$ (363 К, $[РН] = 1,14$, осново-моль/л).

Существенное уменьшение $e_{ДАК}$ в твердом ПЦГД по сравнению с его раствором и незначительное влияние вязкости среды на $e_{РОН}$ можно,

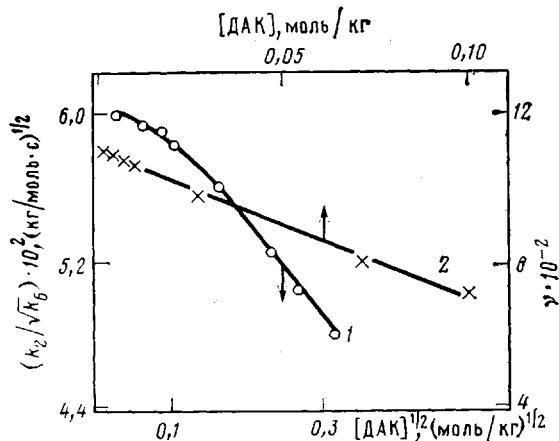


Рис. 3. Зависимости реакционной способности ($k_2/\sqrt{k_b}$) (1) и длины цепи v (2) от $[ДАК]$ при окислении порошка ПЦГД (353 К)

Таблица 2

Кинетические параметры инициированного окисления порошка ПЦГД
 $([ДАК]=2,5 \cdot 10^{-2}$, $[РООН]=7,8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг)

T, K	$w \cdot 10^4$	$w_{II} \cdot 10^6$	v	$k_2 / \sqrt{k_4 \cdot 10^2},$ (кг/моль·с) $^{1/2}$
	МОЛЬ/КГ·С			
343	2,52	0,53	477	2,8
353	4,42	1,03	429	3,5
363	8,88	2,67	332	4,3

по-видимому, объяснить природой радикалов и различием в механизмах их инициирования [8]. В случае радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ выход его из клетки обусловлен диффузией, тогда как для радикала, возникающего при распаде РООН и находящегося в цепи макромолекулы, передача свободной валентности возможна только при взаимодействии со стенкой клетки, т. е. в результате химической эстафеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
2. Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 465.
3. Tüts Ferenc, Iring Rezcone, Laszlo Hedvigszuszca. Magyar kém. folyoirat, 1983, v. 89, № 1, p. 7.
4. Юрина О. Д., Буговская Г. В., Агабеков В. Е., Наумова С. Ф. Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 5, с. 437.
5. Ерофеев Б. В., Чапланова Ж. Д., Валенко А. Я. Весні АН БССР, Сер. хім. науок, 1979, № 2, с. 112.
6. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
7. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. Докл. АН БССР, 1986, т. 30, № 1, с. 66.
8. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 359.
9. Пиогровский К. Б., Иванова Л. М., Пчелинцев В. В., Дыкина Т. В. Журн. прикл. химии, 1978, № 7, с. 1635.
10. Шаница Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
11. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 781.
12. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
28.III.1986

УДК 541.64:539.199

ПРОТЯЖЕННОСТЬ ВЫПРЯМЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ В ВОЛОКНАХ ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Чмель А. Е., Савицкий А. В., Горшкова И. А.,
Баптизманский В. В.

Согласно модели ориентационного упрочнения [1], увеличение прочности полимеров при вытяжке объясняется распрямлением участков макромолекул, связывающих узлы. Результаты расчета, основанного на представлении о перестройке при вытяжке сетки узлов молекулярных цепей, возникшей при переходе раствора или расплава в высокоэластическое состояние, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными дан-