

рассчитана комбинация констант скоростей  $k_{\text{а}}^{1/2} k_p^{-1} (2k_d)^{-1/2} = 1,12 \cdot 10^{-2}$  моль<sup>1/2</sup>·мин<sup>-1/2</sup> при 60°, которая практически совпадает с приведенной выше величиной. Следовательно, при высоких концентрациях альгината натрия, по-видимому, преобладает обрыв цепи полимерными радикалами.

Таким образом, приведенная кинетическая схема согласуется с результатами исследования кинетики привитой полимеризации МА к альгинату натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беркман Я. П., Шутер Л. М., Берлин Ад. А., Курятников Э. И. А. с. 233907 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1969, № 3, с. 79.
2. Курятников Э. И., Берлин Ад. А., Шутер Л. М., Визгерт Р. В., Фоменко З. Ф., Золотарева А. И., Калентьев В. А. А. с. 305251 (СССР).—Опубл. в Б. И., № 18, с. 103.
3. Rusan V., Asandei N., Simionescu Cr. Cellulose Chem. Technol., 1967, v. 1, № 6, p. 655.
4. Курятников Э. И., Берлин Ад. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, № 3, с. 498.
5. Кисленко В. Н., Мучко Л. М., Берлин Ад. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 4, с. 251.
6. Григорьев А. П. Практикум по технологии полимеризационных пластических масс. М.: Высш. шк., 1964, с. 51.
7. Кисленко В. Н., Берлин Ад. А. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, № 6, с. 1379.
8. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. М.: Финансы и статистика, 1982, с. 169.

Львовский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
7.II.1986

УДК 541.64:532.72

## РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНАХ

Шибряева Л. С., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П.

Ориентационная вытяжка кристаллического полимера сопровождается перестройкой его надмолекулярной структуры [1], что приводит к изменению сорбционных и диффузионных характеристик полимерного вещества [2, 3], а также изменению скоростей химических реакций с участием полимера [4, 5].

В работе [4] было показано, что начальная скорость поглощения кислорода при окислении ориентированных образцов ПП значительно ниже, чем при окислении изотропных. Однако до сих пор не ясно, какую роль в повышении стабильности полимера может играть изменение растворимости кислорода при ориентации полимера.

В настоящей работе впервые изучено влияние ориентационной вытяжки ПП и поли-4-метилпентена-1 (ПМП) на растворимость и коэффициент диффузии кислорода. В качестве характеристики структуры полимера использовали растворимость вещества средней ММ — фенилбензоата (ФБ) с  $M=198$ .

Пленки полимеров толщиной 90–240 мкм прессовали из порошков ПП и ПМП (фирмы «Монтэдисон») при 180 и 235° соответственно. Полученные изотропные образцы полимеров подвергали ориентационной вытяжке (кратность вытяжки 9) методом точечного нагревания под нагрузкой при 130°. Кристалличность исходных пленок ПП и ПМП составляла 59 и 36%, а после ориентации 65 и 45% соответственно.

Растворимость и коэффициент диффузии кислорода измеряли с помощью специальной манометрической установки, снабженной терmostатированной ячейкой объемом 0,5 см<sup>3</sup>. В ходе опыта регистрировали уменьшение давления кислорода в системе, происходящее за счет его растворения в полимере. Для расчета коэффициента диффузии использовали формулы, справедливые для начального и конечного

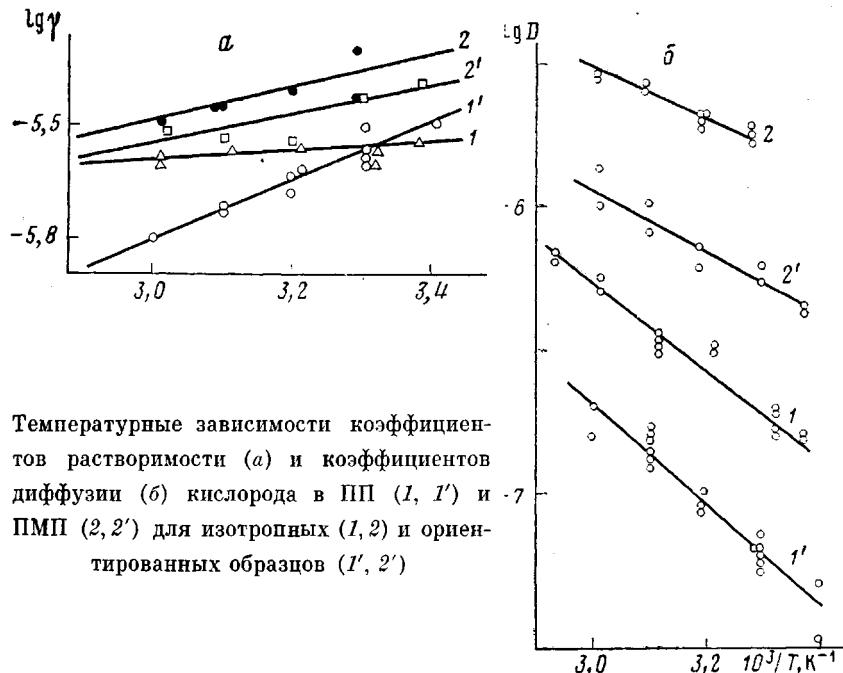
участка кривой изменения давления со временем [6]

$$(P_0 - P)/(P_0 - P_\infty) = 4/l \left( \frac{Dl}{\pi} \right)^{0.5} \quad (1)$$

$$(P - P_\infty)/(P_0 - P_\infty) = 8\pi^{-2} \exp(-\pi^2 D l t^{-2}), \quad (2)$$

где  $P_0$ ,  $P$  и  $P_\infty$  – начальное, текущее и конечное давление кислорода в системе;  $t$  – время;  $l$  – толщина образца. Различия в значениях коэффициентов диффузии, рассчитанных по формулам (1) и (2), не превышали 20%. Ошибка в определении коэффициента растворимости  $O_2$  не превышала 15%.

Растворимость ФБ в полимере определяли, выдерживая пленки в насыщенных парах ФБ при  $40^\circ$  в течение 2 сут с последующим спектрофотометрическим анализом концентрации ФБ в полимере.



Температурные зависимости коэффициентов растворимости (а) и коэффициентов диффузии (б) кислорода в ПП (1, 1') и ПМП (2, 2') для изотропных (1, 2) и ориентированных образцов (1', 2')

Как видно из таблицы, вытяжка ПП и ПМП приводит к незначительному (в 1,2–1,6 раза) уменьшению растворимости кислорода и ФБ при  $40^\circ$  и более заметному ( $\sim 3$  раза) уменьшению  $D$ . Растворимость кислорода при той же температуре в ПП ниже, чем в ПМП, а растворимость ФБ, наоборот, в ПП несколько выше, чем в ПМП.

Растворимость кислорода в полиолефинах уменьшается с ростом температуры, при этом в соответствии с уравнением

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

зависимости растворимости кислорода от температуры в координатах  $\lg \gamma - 1/T$  трансформируются в прямые линии (рисунок). Теплота растворения  $\Delta H$  кислорода в ПП растет при переходе от изотропного к ориентированному полимеру; в ПМП изменения  $\Delta H$  незначительны.

Как было установлено ранее [7, 8], растворимость ФБ и близких к нему по ММ веществ определяется формой и концентрацией зон нарушения ближнего порядка в аморфной части полимера. Снижение этой растворимости при ориентации полимера свидетельствует о перестройке, а возможно, и частичной ликвидации таких зон в процессе вытяжки полимера.

В интервале  $20$ – $70^\circ$  коэффициенты диффузии кислорода в изотропном и ориентированном ПП и ПМП растут с температурой (рисунок), эффективные энергии активации диффузии кислорода  $E$  для изотропных и ориен-

тированных образцов полимеров в пределах ошибки эксперимента близки между собой. По-видимому, диффузия молекул кислорода определяется мелкомасштабными перемещениями участков макромолекул, подвижность которых при ориентации мало меняется.

Значения  $D_{O_2}$  в ПП при  $40^\circ$  в 7–8 раз ниже, чем в ПМП, что, возможно, связано с большей плотностью аморфных участков ПП по сравнению с ПМП.

Согласно данным работы [4], период индукции окисления ориентированного ( $\lambda=9$ ) ПП при  $130^\circ$  и  $P_{O_2}=600$  мм рт. ст. в 4 раза меньше периода индукции окисления изотропных образцов. Различия этих величин для

#### Параметры диффузии и растворимости кислорода и фенилбензоата в полимерах

Поли- мер	Кратность вытяжки	Кислород						$[F_B] \cdot 10^4$ при $40^\circ$ , моль/кг	
		$D \cdot 10^7$ при $40^\circ$	$D_o \cdot 10^3$	$E$ , кДж/моль	$\gamma \cdot 10^6$ при $40^\circ$	$\gamma_o \cdot 10^7$	$\Delta H$ , кДж/моль		
		см <sup>2</sup> /с	моль/кг·ГПа						
ПП	0	2,75	44	$31,2 \pm 4,2$	3,0	11,5	$-2,5 \pm 2$	6,2; 6,7	
	9	0,95	66	$35,0 \pm 4,2$	2,5	0,0364	$-17,0 \pm 2$	4,0	
ПМП	0	21,50	2,2	$18,0 \pm 4,2$	4,7	1,0	$-10,0 \pm 2$	4,3; 4,2	
	9	7,40	2,4	$21,0 \pm 4,2$	3,9	1,4	$-8,6 \pm 2$	2,9; 3,1	

ПМП при тех же условиях составляют всего 1,5–1,6 раза [5]. Скорости окисления на глубоких стадиях (более 0,1 моль/кг поглощенного кислорода) ориентированных и изотропных образцов ПП и ПМП близки между собой.

На основе данных таблицы можно оценить растворимость кислорода в ПП и ПМП при  $130^\circ$ . Растворимость  $O_2$  в ориентированном и изотропном образцах ПП равна соответственно,  $5,8 \cdot 10^{-7}$  и  $2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·ГПа, т. е. различаются в 4 раза. В ПМП эти величины составляют соответственно  $1,8 \cdot 10^{-6}$  и  $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·ГПа, т. е. растворимость практически не изменяется.

При изменении концентрации кислорода в изотропном ПП в 4 раза (что можно достичь, изменяя давление кислорода над образцом от 600 до 150 мм рт. ст.) период индукции окисления возрастает только в 2 раза [9]. Таким образом, наблюдаемое в работе [4] четырехкратное возрастание периода индукции ориентированного ПП нельзя объяснить только уменьшением растворимости (а следовательно, и концентрации) кислорода в окисляющемся полимере.

С точки зрения зонной модели окисления полимера [10, 11] ориентация полимера приводит к деформации участков окисляющегося вещества — микрореакторов, в которых протекает реакция окисления, в результате чего удельная поверхность этих «реакторов» возрастает. Это приводит к увеличению доли радикалов, выходящих из реактора в более упорядоченное вещество. Как показано в работе [11], увеличение выхода радикалов должно привести к замедлению реакции окисления на ее начальной стадии и не может сильно влиять на скорость окисления на глубоких стадиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 86.
2. Peterlin A. // J. Macromolec. Sci. B. 1975. V. 11. № 1. P. 57.
3. Moisan J. Y. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 10. P. 997.
4. Panoport H. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2045.
5. Panoport H. Я., Шибряева Л. С., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 831.
6. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений М., 1968. С. 229.

7. Ливанова Н. М., Марьин А. П., Ериков Ю. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 410.
8. Марьин А. П., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2685.
9. Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Е., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1552.
10. Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализ. 1978. № 2. С. 503.
11. Шляпников Ю. А., Монахова Т. В., Богаевская Т. А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 7. С. 997.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.II.1986

УДК 541.64:547.1'.128

## О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТETРАСИЛОКСАНА С 1,3,5-TRIMETIL-1,3,5-TRI- $\beta$ -АДАМАНТИЛЭТИЛ- ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОМ И СВОЙСТВАХ ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Но Б. И., Попов Ю. В., Воронков Ю. В.

Известно, что полимеры, содержащие адамантильные радикалы, характеризуются высокой термической и гидролитической устойчивостью, а также стойкостью к окислению, воздействию света и растворителей [1]. Однако основное число работ посвящено введению фрагмента адамантана в цепь полимера реакциями поликонденсации и гомополимеризации [2, 3].

В настоящей работе для получения линейных полисилоксанов с концевыми гидроксильными группами проводили сополимеризацию октаметилциклотетрасилоксана (I) с 1,3,5-триметил-1,3,5-три- $\beta$ -адамантилэтилциклотрисилоксаном (II) и изучали возможности этого процесса для увеличения термо- и морозостойкости полученных сополимеров.

Соединение I синтезировали по методике [5].

**Синтез соединения II.** В колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром помещали 84 г (1 моль) NaHCO<sub>3</sub>, 79,1 г (1 моль) пиридина и 520 мл ацетона. К смеси в течение 1 ч при 25–30° и перемешивании добавляли по каплям 276,9 г (1 моль) 1-(метилдихлорилэтил)адамантана. После введения всего силана смесь перемешивали еще 3 ч при 30°, затем раствор отфильтровывали от осадка солей. Осадок на фильтре промывали ацетоном, фильтраты объединяли, отгоняли на водяной бане ацетон, а остаток перегоняли в вакууме. Получали 218,7 г (98,5%) соединения II в виде прозрачной смолы. Найденная и вычисленная ММ составляла 692 и 666 соответственно.  $T_{\text{пл}}=99-100^{\circ}$ , т. кип. 280°/3 мм рт. ст. Найдено, %: C 70,50; H 10,42; Si 12,37. C<sub>39</sub>H<sub>66</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 70,27; H 9,90; Si 12,61.

### Свойства ПДМС

Содержание гетерозвеньев в ПДМС, мол. %	Выход, %	T <sub>c</sub> , °	Относительная вязкость 1%-ного раствора в толуоле	M · 10 <sup>-3</sup>
5,6	86	—130	1,76	38,3
8,4	85	—124	1,58	26,4
14,2	81	—120	1,64	31,7
21,5	80	—112	1,42	21,5

**Сополимеризация.** 1,6 г соединения II растворяли в 1,5 мл ксиола и приливали 7,4 г соединения I, смесь нагревали до 85° и вводили 0,03 вес.% тетрабутиламмонийного основания. Процесс вели 60–90 мин. На протяжении всего процесса определяли относительную вязкость. Затем повышением температуры до 130–140° проводили дезактивацию катализатора в течение 30 мин. Полученный полимер переосаждали из бензольного раствора спиртом и высушивали в вакууме. Данные приведены в таблице. Меняя соотношение исходных реагентов, получили сополимеры с различным содержанием гетерозвеньев.