

мерно такая же картина, но менее четкая, вероятно из-за слабой протонирующей способности данной кислоты.

Область поглощения II (таблица) проявляется как небольшой выступ к $\lambda_{\text{макс}} 1$; в муравьиной кислоте указанная область отсутствует. Возможно, что область поглощения II возникает как следствие специфического влияния растворителя, т. е. в серной кислоте происходит частичная протонизация неподеленной пары электронов атома кислорода фуранового кольца, которая отсутствует в муравьиной кислоте.

Фурфурол в H_2O характеризуется $\lambda_{\text{макс}} = 278 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{макс}} = 15\,000$ [6], поэтому линии в области III соответствуют, вероятно, локальному возбуждению фуранового кольца.

Область поглощения IV (таблица) относится к линиям переходных зарядов [1]. Линия переходного заряда всех молекул как в серной, так и в муравьиной кислоте характеризуется батохромным сдвигом относительно молекулы 12.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saeed A. A. H., Othman S. A. W., Jhalil K. A. Al., Atto A. T. // Canad. J. Spectr. 1981. V. 76. № 2. Р. 38.
2. Микитаев А. К., Коршак В. В., Мокаева К. З., Мусаева Э. Б., Шихалиева С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 661.
3. Василенко Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Белайц И. Л., Праведников А. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1741.
4. Ashraf M., El-Bayoumi, El-Aasser M., Abdel-Halim F. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 10. Р. 589.
5. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция органических соединений. М., 1971.
6. Rao Ч. И. Р. Электронные спектры в химии. М., 1964. С. 95.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
27.III.1986

УДК 541.64:542.944

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ХЛОРИРОВАНИЯ

Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Панчешникова Р. Б.,
Антонова Е. Д.

Скорость элиминирования HCl при деструкции галоидсодержащих полимеров определяется строением макромолекул и в первую очередь присутствием и распределением разнородных, в том числе и лабильных, звеньев в макромолекулах. Однако если, например, доли триад ВХ с различным окружением легко поддаются расчету в случае сополимеров ВХ в соответствии со значениями констант сополимеризации и составом сополимерного продукта [1], то для хлорированного ПЭ (ХПЭ) такой подход неприемлем. В связи с этим необходимо прежде всего знать характер распределения хлора по макроцепи ХПЭ, природу и содержание разнородных группировок и сопоставить кинетику термодеструкции с особенностями микроструктуры полимера.

Для получения ХПЭ использовали образцы ПЭНП (ГОСТ 16337-77) с $M=2\cdot10^4$, характеризующиеся содержанием ненасыщенных связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \sim 6\cdot10^{-4}$ и $\sim 6\cdot10^{-2} \text{ CH}_2/\text{моль}$ полимера. Хлорирование осуществляли в растворе четыреххло-

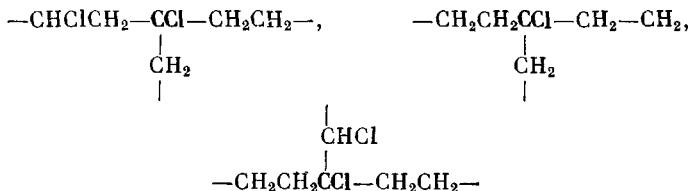
Таблица 1

Отнесения ЯМР-сигналов метиленовых групп и вероятности триад CH_2 -звеньев с различным окружением

Структурный элемент	Хим. сдвиг относитель. но ГМДС	[Cl] в ХПЭ, мол. %	Количество CH_2 -групп в ХПЭ, моль/моль	$I_{1,25}$	$I_{1,44}$	$I_{1,66}$	$I_{1,88}$	$I_{1,95}$	$I_{2,19}$	N_0	M_1	M_2
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1,25	2,5	0,98	0,94	0,03	0,03	0	0	0	0,97	0,03	0
$-\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1,44	10	0,96	0,87	0,07	0,05	0	0,01	0	0,94	0,05	0,01
$-\text{CHClCH}_2\text{CH}_2-$	1,66	14,5	0,93	0,75	0,12	0,07	0,02	0,02	0,02	0,87	0,09	0,04
$-\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}-$	1,86	18	0,91	0,66	0,12	0,13	0,02	0,04	0,03	0,78	0,15	0,07
<i>синдио</i> - $\text{CHClCH}_2\text{CHCl}$	1,95	20	0,90	0,60	0,15	0,14	0,03	0,05	0,03	0,75	0,17	0,08
<i>изо</i> - $\text{CHClCH}_2\text{CHCl}$	2,19	28,5	0,54	0,45	0,18	0,16	0,06	0,08	0,07	0,63	0,22	0,15
	—	33,5	0,41	0,37	0,23	0,20	0,05	0,07	0,08	0,60	0,25	0,15
	—	39,5	0,30	0,27	0,18	0,27	0,08	0,11	0,09	0,45	0,35	0,20

ристого углерода газообразным хлором (338 К) в присутствии ДАК в качестве инициатора. Степень хлорирования ХПЭ варьировали от 2,5 до 39 мол. % Cl.

Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Tesla BS-487 C» (80 МГц) и спектрометре фирмы «Brucker CXP-200» (200 МГц) при 293–333 К с использованием в качестве растворителя дейтерохлороформа и *o*-дихлорбензола. Для оценки вицинальных атомов хлора использовали область полос поглощения 4,7–5,1 м.д. [2]. Спектры ЯМР C^{13} 5–10%-ных растворов ХПЭ в CDCl_3 снимали на приборе JEOL FX-90Q (Япония) с рабочей частотой 22,5 МГц при нормальных условиях. Принимая во внимание, что



структурам в ХПЭ соответствуют линии в спектрах ЯМР ^{13}C : 64,5; 66,4 и 69,5 м.д. [3], провели количественную оценку атомов хлора при третичных атомах углерода по методике, описанной в работах [3, 4], с использованием корректированных интенсивностей резонанса с помощью поправочных коэффициентов [4]. ИК-спектры пленок ХПЭ (0,015–0,04 мм) получены на приборе JFS-85 фирмы «Brucker» (ФРГ) при комнатной температуре в атмосфере азота. По полосам поглощения в области 3620 cm^{-1} и 1725 cm^{-1} проводили оценку концентрации гидроксильных и карбонильных группировок [5]. Общее содержание связей $\text{C}=\text{C}$ оценивали согласно работе [6]. Термодеструкцию пленок толщиной 0,15–0,20 мм проводили (448 К) в токе очищенного сухого азота. Предварительно образцы вакуумировались при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Количество выделившегося HCl определяли методом кислотно-основного титрования по стандартной методике [7]. Экспериментальные кривые дегидрохлорирования обрабатывали на ЭВМ на языке «Бейсик» [8] по методу нелинейного регрессионного анализа.

В ХПЭ, содержащем атомы хлора, вплоть до 40 мол. %, отсутствуют геминальные атомы хлора, а содержание вицинальных Cl атомов составляет $< 1\%$ [9]. Отсюда можно полагать наличие преимущественно только трех типов пентад для макроцепи ХПЭ с центральной ВХ-группировкой, имеющей различное окружение: ААВАА(M_0); ААВАВ(M_1); ВАВАВ(M_2), где $A=\text{CH}_2$ и $B=\text{CHCl}$ -звенья.

Вероятности пентад M (M_0 , M_1 , M_2) с различным окружением можно рассчитать из соотношений: $M_0=p_{\text{AAV}}p_{\text{AVB}}p_{\text{VAA}} \sim p_{\text{AAV}}p_{\text{VAA}}$; $M_1=2p_{\text{AAV}}p_{\text{AVB}}p_{\text{VAB}} \sim 2p_{\text{AAV}}p_{\text{VAB}}$; $M_2=p_{\text{VAB}}p_{\text{AVB}}p_{\text{VAB}} \sim p_{\text{VAB}}^2$.

Таблица 2

Строение и кинетические характеристики процесса термодеструкции ХПЭ с различным содержанием хлора

[Cl], мол. %	M_0	M_1	M_2	$\langle C=C \rangle \cdot 10^3$	$\langle C=O \rangle \cdot 10^3$	$[CHCl - CHCl] \cdot 10^3$	$\langle C-Cl \rangle \cdot 10^3$	$K \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$L \cdot 10^2$
2,5	1,0	0	0	0,7	0,1	0	2,1	1,9	2,3
10	0,69	0,28	0,03	0,9	0,2	0	3,0	2,2	2,8
14,5	0,48	0,43	0,09	0,8	0,2	0	0,9	1,5	1,1
18	0,47	0,43	0,10	1,0	0,4	0	1,8	1,8	1,6
20	0,47	0,43	0,10	1,0	0,3	0	0,7	1,7	0,7
28,5	0,37	0,48	0,15	1,3	0,7	2,5	1,0	1,4	1,0
33,5	0,38	0,47	0,15	1,1	0,9	5,1	1,0	1,5	1,0
39,5	0,40	0,46	0,14	1,2	0,8	6,0	1,2	1,2	1,3

$$K_{cp} = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$$

Примечание. Все концентрации групп даны в моль/моль Cl.

Структурные фрагменты с соответствующим отнесением ПМР-сигналов метиленовых групп в ХПЭ суммированы в табл. 1. Там же приведены вероятности триад CH_2 -звеньев или, что одно и то же, доли метиленовых триад с различным окружением, определенные из интегральных интенсивностей ПМР спектров ХПЭ: $N_0 = p_{AAA} = I_{1,25} + I_{1,44}$; $N_1 = p_{AAB} + p_{BAA} = I_{1,66} + I_{1,80}$; $N_2 = p_{BAB} = I_{1,95} + I_{2,19}$. С ростом содержания Cl-атомов в макромолекулах ХПЭ количество гомотриад $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ убывает (табл. 1). Соответственно возрастает количество гетеротриад, имеющих в качестве соседа с CH_2- одну или две группы $-\text{CHCl}-$ (табл. 1). Зная вероятности триад, легко вычислить доли пентад с центральным BX-звеном:

$$M_0 = \left(N_1^2 / \sum_m \right) = N_1^2 / (N_1 + N_2)^2; \quad M_1 = 2N_1N_2 / \sum_m = 2N_1N_2 / (N_1 + N_2)^2;$$

$$M_2 = N_2^2 / \sum_m = N_2^2 / (N_1 + N_2)^2. \quad \text{Значения } M_0, M_1 \text{ и } M_2 \text{ для ХПЭ с различ-}$$

ным содержанием хлора в макромолекулах представлены в табл. 2. Микроструктура ХПЭ изменяется при малом содержании хлора ($<15\%$), но при $>25\% [\text{Cl}]$ характер распределения группировок $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CHCl}-$ практически неизменен.

Особенности строения ХПЭ предполагают и наличие структурных аномалий, в частности формирующих лабильные группы облегченного элиминирования HCl. К их числу в первую очередь необходимо отнести ненасыщенные группировки $\langle C=C \rangle$, вицинальные атомы хлора, кислородсодержащие группировки и атомы хлора у атомов углерода в узлах разветвления цепей. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что общее содержание ненасыщенных группировок $\langle C=C \rangle$ в макромоле-

кулах ХПЭ не превышает 10^{-3} моль/моль Cl ХПЭ. Количество вицинальных атомов хлора находится в тех же пределах и составляет $(0-0,6) \cdot 10^{-2}$ моль/моль Cl ХПЭ в зависимости от содержания хлора в цепи. Что касается кислородсодержащих аномальных группировок, то гидроксильные группы в ХПЭ отсутствуют, а карбонильных групп содержится в макрополиэтиле менее 10^{-3} моль/моль Cl. Концентрация атомов хлора при третичных атомах углерода $\langle C-Cl \rangle$ достигает наибольшего значения сре-

ди возможных хлорсодержащих аномальных группировок в ХПЭ ($\sim 10^{-2}$ моль/моль Cl ХПЭ) (табл. 2). Тем не менее содержание группировок ---C---Cl не достигает предельного значения, равного количеству разветвлений $6 \cdot 10^{-2}$ моль/моль полимера, что свидетельствует о присутствии в местах ветвлений помимо атомов хлора и атомов водорода.

Процесс дегидрохлорирования ХПЭ протекает с переменной скоростью (рис. 1); при этом корреляция между содержанием хлора в макро-

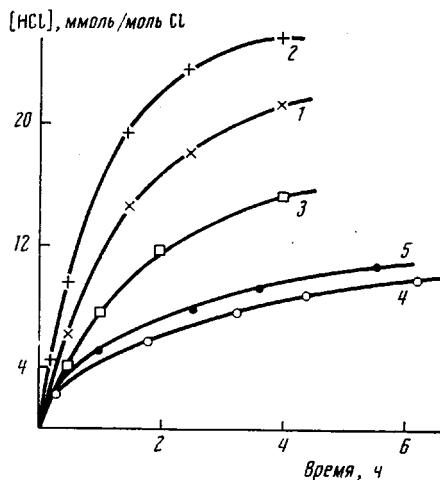


Рис. 1

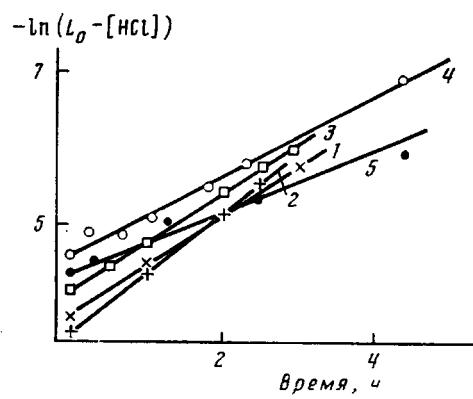


Рис. 2

Рис. 1. Элиминирование HCl при термодеструкции ХПЭ (448 K, N_2) во времени с содержанием хлора 2,5 (1), 10 (2), 18 (3), 28,5 (4) и 39% (5)

Рис. 2. Зависимости $\lg(L_0 - [HCl])$ от времени для образцов ХПЭ. Номера кривых 1–5 соответствуют обозначениям на рис. 1

цепи и скорость дегидрохлорирования ХПЭ отсутствует. Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением (рис. 2)

$$[HCl] = L_0 [1 - \exp(-Kt)] \quad (1)$$

Здесь $[HCl]$ – количество выделившегося HCl из ХПЭ; L_0 – содержание лабильных группировок; K – константа скорости реакции дегидрохлорирования ХПЭ. Кинетические характеристики процесса элиминирования HCl из ХПЭ с различным содержанием (2–40 мол. %) хлора, рассчитанные по формуле (1), представлены в табл. 2. Практическая неизменность численного значения константы дегидрохлорирования ХПЭ $K = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для всех образцов, различающихся по содержанию Cl в широких пределах (более чем на порядок), свидетельствует о наличии в составе макромолекул ХПЭ либо одной, либо нескольких (но с близкими константами распада) лабильных группировок. Однако общая тенденция взаимосвязи между содержанием лабильных группировок в ХПЭ и характером распределения атомов хлора в пентадах M не проявляется. Также отсутствует корреляция между концентрацией лабильных группировок L_0 и общим содержанием ненасыщенных связей ---C=C--- , вицинальных атомов хлора и карбонильных группировок в макромолекулярной цепи ХПЭ. Однако концентрации лабильных группировок и третичных атомов хлора ---C---Cl близки. С другой стороны, значение константы распада хлорсодержащих группировок с третичным атомом углерода также соответствует 10^{-4} с^{-1} при 448 K [10, 11] и близко к соответствующему значению константы дегидрохлорирования ХПЭ.

Таким образом, независимо от содержания хлора (<40 мол.%) в макроцепи разветвленного ХПЭ нестабильность полимерных продуктов в изученных условиях (448 К, N_2), объясняется прежде всего присутствием в макромолекуле третичных атомов углерода с атомом хлора в местах разветвлений. Вицинальные атомы хлора более стабильны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., 1982. 272 с.
2. Bikson B., Jagur-Grodzinski H., Vofsi D. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1163.
3. Zhikuan C., Lianghe S., Sheppard R. N. // Polymer. 1984. V. 25. № 3. P. 369.
4. Keller F., Pinther P., Hartmann M. // Acta Polymerica. 1980. V. 31. N. 7. S. 439.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 322 с.
7. Минскер К. С., Гатауллин Р. Ф., Янборисов В. М., Краснова Т. А., Сальников С. Б., Шмарлин В. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 781.
8. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. С. 504.
9. Панчешникова Р. Б., Антонова Е. Д., Дъердь Пасти, Дъердь Маришка, Гершевич А. И., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2532.
10. Hjertberg T., Sorvik E. M. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. Goteborg, 1976.
11. Haynie S. L., Villacorta G. M., Plitz I. M., Starnes W. H. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 3.

Башкирский государственный
университет
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.IV.1986

УДК 541.64:532.135

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЦЕПЕЙ

Семенов А. Н., Юрасова Т. А.

Для полимерных расплавов характерно своеобразное сочетание вязких и упругих свойств [1–3]. Характерное время действия напряжения, при котором упругое поведение переходит в вязкое, определяется средним временем жизни зацеплений макромолекул. По порядку величины оно совпадает с временем релаксации напряжения.

Для понимания динамических особенностей расплавов различных полимеров важно знать, как зависит время релаксации, а также модуль сдвига и вязкость расплава от структуры макромолекул, их ММ и плотности зацеплений.

Подобные зависимости были исследованы достаточно полно лишь для расплавов линейных цепей [2–6]. В последнее время появились расчеты, относящиеся к расплавам разветвленных макромолекул [7–10]. Оказалось, что даже малая доля точек ветвления в таком расплаве может привести к заметному изменению механических характеристик. В работе де Жена [7] была рассмотрена цепь с одной боковой ветвью в жесткой решетке препятствий; работы [8–10] посвящены расплавам звездообразных макромолекул. Было установлено, что время релаксации и вязкость таких расплавов зависят от числа заполнений в расчете на одну ветвь примерно по экспоненциальному закону. Это согласуется с результатами некоторых экспериментов [11–13].

Расплавы гребнеобразной структуры, очевидно, отличаются от расплавов «звезд» по своим релаксационным свойствам. Однако до сих пор изучению этих свойств не было уделено достаточно внимания. В настоящей работе вычислены динамические характеристики расплава гребнеобразных макромолекул (время релаксации напряжения, коэффициент диффузии, модуль сдвига и вязкость).