

**РАСПАД НА РАДИКАЛЫ ТРЕТ.БУТИЛПЕРЭФИРОВ  
В ВЯЗКИХ РАСТВОРАХ**

***Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев,  
Т. Г. Подлипная***

В обычных органических растворителях с низкой вязкостью выход радикалов в объем из «клетки» происходит за счет диффузии свободных радикалов [1]. «Клеточный эффект» в вязких средах изучен недостаточно. В работах [2—5] на примере перекиси бензоила, азодиизобутиронитрила и диацильных перекисей показано, что вероятность выхода радикалов в объем уменьшается с увеличением вязкости. Нами в [6] показано, что в вязких растворах выход радикалов, образующихся при термическом распаде перекисей бутирила, лаурила и стеарина, в объем из клетки происходит не только за счет диффузии радикалов, но и путем реакции радикалов инициатора с окружающими их молекулами. В настоящей работе исследована зависимость  $\beta$  от вязкости раствора для перекисных соединений, используемых в качестве инициаторов радикальной полимеризации: трет.бутилпербутирата (ТБПБ), трет.бутилперизобутират (ТБПИБ), трет.бутилперфенилацетата (ТБПФА) и трет.бутилпер- $\alpha$ -Br-капроната (ТБП- $\alpha$ -Br-К).

**Экспериментальная часть**

Методика проведения опытов, способы очистки реагентов, методы изучения распада инициаторов на радикалы и определения вязкости растворов изложены в работе [6]. В качестве акцептора свободных радикалов применяли фенил- $\beta$ -нафтиламин (неозон Д), перекристаллизованный из метанола. Концентрацию неозона Д определяли спектрофотометрически на приборе СФД-2 по поглощению света с длиной волны 3090 Å (полистирол на используемой длине волны поглощает слабо). Определен стехиометрический коэффициент ингибирования  $f$  ( $f$  — число радикалов, гибнущих на

Значения  $k$ ,  $k_t$  и  $\beta$

Перефир	$\eta$ , ст.п.з.	$\frac{2\Delta[\ln H]_\infty}{[ROOR]_0}$	$\beta = \frac{k_i}{2k}$	$k = \frac{-\lg \left( 1 - \frac{\Delta[\ln H]}{\Delta[\ln H]_\infty} \right)}{0,43 t}$ $\text{сек}^{-1} \cdot 10^4$	$k_i = 26k$ , $\text{сек}^{-1} \cdot 10^4$	$\beta$ , рассчитанное по уравнению (1)		$k_p \cdot 10^{-10}$ , $\text{сек}^{-1}$
						const в уравнении (1)	const в уравнении (1)	
ТБПБ	0,34	0,80	0,43 *	0,69 **	—			
	1,3	0,49	0,34 *	0,32 **	0,51			
	2,6	0,33	0,33 *	0,22 **	0,34	1,36		2,4
	8,4	0,26	0,27 *	0,14 **	0,07			
ТБПИБ	0,34	0,60	0,53	5,6	6,4	—		
	1,3	0,28	0,32	4,3	3,8	0,28		
	2,6	0,14	0,16	7,5	2,4	0,16	0,49	7,3
	8,4	0,06	0,10	9,7	1,6	0,06		
ТБП- $\alpha$ -Br-К	0,34	0,66	0,74	13,6	20,0	—		
	1,3	0,46	0,40	12,1	9,8	0,38		
	1,9	0,34	0,26	13,5	6,8	0,29	0,80	3,1
	2,6	0,21	0,30	2,4	1,4	0,23		
	8,4	0,06	0,20	1,6	0,66	0,09		
ТБПФА	0,34	0,46	0,46	20	18	—		
	1,3	0,24	0,28	20	12	0,18		
	2,6	0,17	0,18	17	58	0,10	0,29	7,3
	8,4	0,0	—	—	—	0,03		

\* Рассчитано по формуле  $k = \frac{\lg c_0 / c}{0,43 t}$ ; \*\* рассчитано по формуле  $k_i = \frac{-4 \frac{d[\ln H]}{dt}}{[ROOR]_0}$ .

одной молекуле ингибитора) для неозона Д по сравнению с  $\alpha$ -нафтолом (предполагали, что для  $\alpha$ -нафтола  $f$  равен 2). Коэффициент  $f$  для неозона Д равен 4 (точность  $\pm 10\%$ ).

Опыты проводили при  $110^\circ$ . Как и в [6],  $\beta$  определяли по соотношению израсходованного ингибитора и инициатора  $\beta = f [\Delta \text{InH}]_\infty / [\text{ROOR}]_0$ , где  $\Delta [\text{InH}]_\infty$  — количество ингибитора, израсходованного к концу опыта,  $[\text{ROOR}]_0$  — начальная концентрация инициатора. Опыты проводили до полного распада, продолжительность которого находили по формуле

$$k = -\lg \left( 1 - \frac{\Delta [\text{InH}]}{\Delta [\text{InH}]_\infty} \right) / 0,43t,$$

где  $\Delta [\text{InH}]$  — изменение концентрации ингибитора за время  $t$ . Опыты с разными концентрациями неозона Д показали, что  $k$  и  $\beta$  не зависят от  $[\text{InH}]_0$ , и следовательно, неозон Д не реагирует с инициатором и не влияет на  $\beta$ . Константу скорости инициирования определяли по формуле  $k_i = 2\beta k$ , а для ТБПБ по формуле

$$k_i = -f \frac{d [\text{In H}]}{dt} / [\text{ROOR}]_0$$

### Обсуждение результатов

Результаты измерений  $k$ ,  $k_i$  и  $\beta$  приведены в таблице. Средняя ошибка  $\pm 10\%$ .

Для исследованных перэфиров вероятность выхода радикалов в объем  $\beta$  уменьшается с увеличением вязкости (рисунок). Качественно полученные результаты согласуются с предположением о диффузионном механизме выхода радикалов в объем из клетки. Действительно, если радикалы выходят в объем только путем диффузии, то

$$\beta = \frac{k_D}{k_D + k_p} \quad \text{где } k_D \text{ — константа скорости}$$

диффузии,  $k_p$  — эффективная константа скорости рекомбинации радикалов в клетке. Вязкость  $\eta$  и  $k_D$  связаны друг с другом соотношением  $k_D = \frac{kT}{\lambda^3 n}$  [7]; отсюда находим  $\beta/(1-\beta) =$

$= \text{const} / \eta$  (1). В таблице приведены также экспериментальные и рассчитанные по формуле (1) значения  $\beta$  для изученных перэфиров.

Как видно из таблицы, удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных по формуле (1) значений  $\beta$  свидетельствует о выходе радикалов в объем для исследованных перэфиров исключительно по диффузионному механизму. Все исследованные перекиси при распаде образуют малоактивные радикалы  $R^\cdot$ , и это способствует проявлению чисто диффузионного механизма выхода радикалов в объем.

Зависимость  $1/\beta$  от вязкости  $\eta$ :

1 — ТБПБ; 2 — ТБП- $\alpha$ -Br-K;

3 — ТБПИБ и 4 — ТБПФА

по формуле (1) значений  $\beta$  свидетельствует о выходе радикалов в объем для исследованных перэфиров исключительно по диффузионному механизму. Все исследованные перекиси при распаде образуют малоактивные радикалы  $R^\cdot$ , и это способствует проявлению чисто диффузионного механизма выхода радикалов в объем.

Используя формулу (1), из наклона прямых в координатах  $1/\beta - \eta$  (рисунок) можно оценить константы скорости рекомбинации радикалов при  $110^\circ$  по формуле

$$k_p = \frac{kT}{\lambda^3} \frac{\Delta \left( \frac{1}{\beta} \right)}{\Delta \eta},$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $\lambda^3$  — объем диффундирующей молекулы, который принимали равным объему молекулы хлорбензола. Вычисленные значения  $k_p$  приведены в таблице.

Для ТБПИБ определена температурная зависимость выхода радикалов в объем из клетки. При  $90$ ,  $110$ ,  $120$  и  $130^\circ$   $\beta$  равные соответственно  $0,56$ ;  $0,60$ ;  $0,68$ ;  $0,75$ . Энергия активации для  $\beta$  равна  $3 \text{ ккал/моль}$ .

## Выводы

Методом ингибиторов изучен распад на радикалы четырех трет.бутил-перэфиров в вязких растворах полистирола в хлорбензоле при 110°. Показано, что выход радикалов в объем из «клетки» происходит преимущественно диффузионным путем.

Филиал Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VIII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 28—31.
2. П. Е. Мессерле, С. Р. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 166, 158, 1966.
3. Г. П. Гладышев, П. Е. Мессерле, Т. Т. Омаров, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 168, 1093, 1966.
4. G. Haas, J. Polymer Sci., 39, 493, 1959; 54, 287, 1961; 55, 33, 1961.
5. С. С. Иванчев, Л. В. Скублина, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б9, 706, 1967.
6. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1500.
7. С. Глесстоун, К. Лейдлер, Г. Эйриг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 494.

УДК 678.01:54:661.728

## РАДИАЦИОННОЕ СПИВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АКРОЛЕИНОМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПИТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

М. М. Ишанов, У. Азиев, Г. В. Никонович,  
Х. У. Усманов

В литературе имеются многочисленные исследования по вопросам признания несминаемых свойств тканям из хлопка, что свидетельствует об огромном практическом значении поисков в указанном направлении.

Сшивание проводят, воздействуя на целлюлозу как химическими [1—3], так и радиационными методами [4]. Радиационный метод является наименее изученным, хотя представляет большие возможности для достижения желаемых результатов путем вариации дозы облучения, мощности дозы, изменения температуры и т. д.

В работе [4] сшивание макромолекул целлюлозы проводили последовательной обработкой хлопчатобумажной ткани некоторыми дивинильными

Влияние дозы облучения на радиационное сшивание хлопчатобумажной ткани  
(бязь) акролеином из паровой фазы  
(Мощность дозы 70 р/сек, 40°)

Доза, Mrad	Привес, %	Скорость превращения, %/час	Альдегидные группы, % по отношению к привесу		Прочность по основе, кГ	Удлинение по основе, мм	Сумма углов несминаемости (О + У), градусы
			связанный альдегид	свободный альдегид			
Контрольные необлученные			—	—	22	5	107
0,01	0,4	9,0	—	—	20	4	134
0,025	0,7	7,0	—	—	19	4	144
0,1	2,5	6,5	64,0	36,0	19	4	154
0,25	4,1	4,1	69,4	30,6	19	4	174
0,5	6,0	3,0	77,9	22,1	19	4	198
1,0	8,0	2,0	79,4	20,6	18	3	221
1,5	10,0	1,67	—	—	17	3	242
2,0	13,0	1,05	89,4	10,6	15	3	248

Примечание. О и У — основа и уток соответственно.