

РАСПАД ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИЭТИЛЕНА НА РАДИКАЛЫ В РАСТВОРЕ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов

Гидроперекиси играют важную роль в процессах автоокисления органических соединений, в том числе полимеров, так как они распадаются на свободные радикалы и инициируют цепную реакцию окисления. Если в углеводородах реакция распада гидроперекисей на радикалы достаточно хорошо изучена [1], то в отношении гидроперекисей, образующихся при окислении полимеров, такие исследования еще не проводились.

Особенно важны количественные данные по распаду на радикалы гидроперекисей в твердых полимерах. Настоящая работа предпринята с целью количественного изучения распада на радикалы (а также брутто-распада) гидроперекиси полиэтилена как в растворе, так и в твердой фазе.

Методика эксперимента

Полиэтилен низкого давления с молекулярным весом $4 \cdot 10^4$, полученный полимеризацией этилена в хлористом этиле с катализатором $(C_2H_5)_2TiCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$, очищали путем переосаждения из раствора в ксилоле. Гидроперекись полиэтилена (POOH) получена окислением 1%-ного раствора полиэтилена в хлорбензоле при 115° в присутствии гидроперекиси метилэтилкетона. Концентрацию гидроперекисных групп определяли иодометрически: к навеске POOH приливали 5–10 мл хлорбензола, через 2 часа приливали 5 мл уксусной кислоты и 5 мл насыщенного раствора KI в метаноле, колбу заполняли углекислым газом; через 12 час. выделившийся иод оттитровывали тиосульфатом.

Скорость распада POOH на радикалы в растворе измеряли как методом ингибиторов [1], так и путем измерения скорости инициированного окисления кумола. Акцептором свободных радикалов служил фенил- β -нафтиламин (перекристаллизовывали из метанола). За его расходованием в опыте следили, измеряя в пробах оптическую плотность при длине волны 3090 Å на спектрофотометре СФД-2. Скорость расходования ингибитора не зависит от его начальной концентрации (в диапазоне $1.5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг полимера). Стехиометрический коэффициент ингибирования f для фенил- β -нафтиламина равен 4 [2].

Для измерения скорости инициирования по скорости окисления кумола на манометрической установке, описанной в [1], измеряли скорость окисления кумола w_{ii} в присутствии растворенной POOH. Скорость инициирования w_i находили по формуле

$$w_i = \frac{w_{ii}^2 k_b}{k_2^2 [RH]^2},$$

$k_2/\sqrt{k_b} = 0.33 \cdot 10^{-2}$ моль $^{-1/2}$ сек $^{-1/2}$ (при 78°) и $k_2/\sqrt{k_b} = 0.53 \cdot 10^{-2}$ моль $^{-1/2}$ сек $^{-1/2}$ (при 91.5°), согласно данным [1], $[RH] = 7.0$ моль/л. Скорость инициирования только за счет POOH находили по разности $w_{ii}^{POOH} = w_i - w_i^0$, где w_i^0 относится к опыту без POOH.

Этот же метод был использован нами для определения k_p по скорости окисления твердого полиэтилена, для которого [3] $k_2[RH]/\sqrt{k_b} = 1.0 \cdot 10^{10} \exp(-21250/RT)$, моль $^{1/2}$ кг $^{-1/2}$ сек $^{-1/2}$.

Обсуждение результатов

Распад POOH в отсутствие кислорода изучен как в растворе хлорбензола, так и в твердом полиэтилене. Концентрацию POOH измеряли иодометрически. Перекись расходуется по реакции первого порядка, константа скорости брутто-распада k_p не зависит от $[POOH]_0$. Значения k_p для раствора и твердой фазы близки. Средняя ошибка в измерении k_p составляет 20%. Усредненные значения k_p равны: $4.4 \cdot 10^{-4}$ (100°), $6.6 \cdot 10^{-4}$ (110°) и

$9,1 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ (120°). Энергия активации брутто-распада $E = 20 \pm 4$ ккал/моль. Для сравнения можно привести данные работы [4], где для распада гидроперекиси полиэтилена получены величины: $k_p = 3,2 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ (100°) и $1,7 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ (120°), $E = 25$ ккал/моль и отмечено, что величины k_p одинаковы в растворе и в твердой фазе.

Для того чтобы выяснить роль индуцированного распада в суммарном расходовании POOH, были поставлены опыты по распаду гидроперекиси полиэтилена в присутствии ингибитора N-фенил-β-нафтиламина. Ингиби-

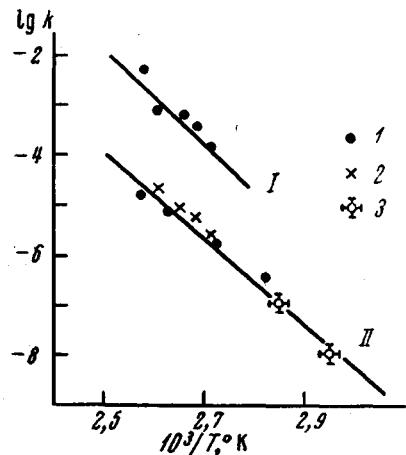


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg k_p^{InH}$ (I) и $\lg k_i$ (II) от обратной температуры
Константы измерены методом: 1 — ингибиторов; 2 — инициированного окисле-
ния в твердой фазе; 3 — инициированного окисления в кумоле

Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода w_o , (1) и скорости иницииро-
вания w_i (2) от [POOH] в опытах по окислению кумола при 91,5° и $P_O = 1$ атм

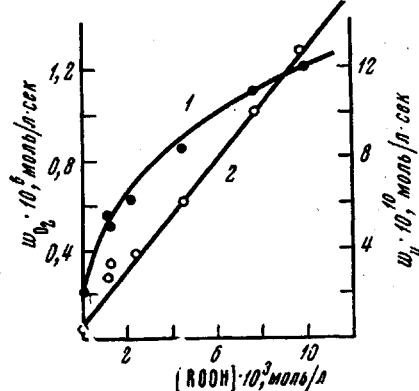


Рис. 2

тор уменьшает значение k_p , что доказывает наличие индуцированного распада. Средняя ошибка в измерении k_p^{InH} составляет 15 %. Усредненные значения k_p^{InH} равны: $1,3 \cdot 10^{-4}$ (110°), $3,9 \cdot 10^{-4}$ (115°), $5,9 \cdot 10^{-4}$ (122°), $9,0 \cdot 10^{-4}$ (125°) и $5,0 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ (129,6°). Энергия активации составляет 35 ± 5 ккал/моль (рис. 1, прямая I).

Измерения w_i методом инициированного окисления кумола показали (рис. 2), что $w_i = k_i [POOH]$; $k_i = 1,2 \cdot 10^{-8}$ (78°) и $1,2 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$ (91,5°). Константа k_i не зависит от концентрации полимера в растворе, т. е. не зависит от вязкости среды.

Константы скорости инициирования в хлорбензоле и в кумоле совпадают (рис. 1), что указывает на распад гидроперекисной группы на радикалы по реакции без участия C—H-связи растворителя.

Как видно из рис. 1 (прямая II), значения k_i в растворе и в твердой фазе укладываются на одну прямую линию в координатах $\lg k_i - 1/T$, т. е. распад POOH на радикалы происходит как в растворе, так и в твердой фазе с одной и той же константой скорости $k_i = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-35000/RT)$ сек $^{-1}$. Константа скорости брутто-распада $k_p = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-35000/RT)$ сек $^{-1}$; отношение констант скоростей $k_i / 2k_p = 2,0 \cdot 10^{-3}$.

Предэкспонента в выражении для k_i имеет значение, характерное для реакций мономолекулярного распада молекул, а энергия активации равна энергии разрыва O—O-связи в гидроперекисной группе. Следовательно, наиболее вероятной является реакция $POOH \rightarrow PO^\cdot + OH^\cdot$. Реакция $POOH + PH \rightarrow PO^\cdot + H_2O + P^\cdot$ в полиэтилене, видимо, не происходит (или протекает очень медленно).

Выводы

1. Методом ингибиторов и по скорости инициированного окисления измерена константа скорости распада на радикалы гидроперекиси полизтилена в растворе и в твердой фазе; константа одинакова для процесса в растворе и в твердой фазе: $k_i = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-35\ 000/RT)$ сек⁻¹. Высказано предположение об образовании радикалов в результате мономолекулярного распада по О—О-связи.

2. Брутто-распад гидроперекиси полизтилена в растворе и в твердом полизтилене происходит по реакции первого порядка; константа скорости этого распада равна $k_p = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-35\ 000/RT)$ сек⁻¹. Доля гидроперекиси, распадающейся на радикалы, равна $\sim 10^{-3}$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
2. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Т. Г. Подлипная, Высокомолек. соед., Б11, 761, 1969.
3. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 1812, 1969.
4. J. C. W. Chien, E. I. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.

УДК 678.742:541(15+64)

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАДИАЦИОННОГО СПИВАНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

И. П. Ким, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов

Как известно, полизобутилен (ПИБ) под действием ионизирующего излучения только лишь деструктирует. Ранее было показано, что введение в ПИБ небольших количеств *n*-дивинилбензола (ДВБ) приводит к эффективному радиационному спиванию этого полимера, при этом образуется вулканизационная структура с параметрами трехмерной сетки, соответствующей спищим эластомерам. Сшивание ПИБ в этом случае происходит, видимо, за счет инициирования полимеризации ДВБ активными центрами, образующимися при радиолизе ПИБ. Выяснение природы этих центров и явилось целью настоящей работы.

В работе использовали перегнанный ДВБ, очищенный от растворителя и стабилизатора (n_D^{35} 1,5837, т. пл. 29°). Пленки ПИБ толщиной ~ 50 мк выдерживали в парах ДВБ при комнатной температуре в запаянных стеклянных ампулах, предварительно откаченных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Количества введенного в полимер мономера определяли по привесу; оно составляло порядка 15–20 вес.%. Пленки ПИБ, содержащие ДВБ, облучали в светонепроницаемых чехлах при 77°К γ -лучами Co^{60} дозой 5 Мрад при мощности дозы 4,2 Мрад/час. Облученные образцы размораживали до комнатной температуры — одни медленно (в течение 3–5 час.), другие быстро (помещая образцы в водяную баню с температурой 50°). В размороженных таким образом образцах определяли степень спшивания и выход гель-фракции по набуханию в циклогексане [2].

В табл. 1 приведены данные о выходе гель-фракции и поперечных связей в зависимости от скорости размораживания образца. Как видно из этой таблицы, выход гель-фракции примерно одинаков для разных скоростей размораживания и в случае облучения непосредственно при комнатной температуре, однако концентрация поперечных связей ($N_{\text{п.с.}}$) сильно зави-