

нию с БФ значительно возрастает при повышении температуры, что, вероятно, связано с гораздо меньшим иницирующим действием ингибитора при использовании в качестве антиоксидантов полисопряженных соединений.

### Выводы

1. Проведено сравнительное исследование эффективности ингибирования термоокислительной деструкции полипропилена термолизованным антраценом и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) при различных температурах от 160 до 200°. Показано, что при повышении температуры эффективность ингибирования термолизованным антраценом относительно бисфенола увеличивается в 8,5 раза.

2. Показано, что при повышенных температурах (~200°) концентрационная зависимость индукционного периода для бисфенола описывается кривой, проходящей через максимум. Для термолизованного антрацена аналогичная зависимость не имела экстремума. Дано объяснение полученным фактам.

3. Сделан вывод об эффективности ингибирования термолизованным антраценом термоокислительной деструкции полиолефинов при достаточно высоких температурах.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26 XII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 27.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963; Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1652.
3. W. L. Hawkins, Mrs. M. A. Worthington, J. Polymer Sci., A1, 3489, 1963.
4. С. И. Басс, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 39, 2281, 1965.
5. С. И. Басс, И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A9, 556, 1967.
6. В. К. Афонский, А. А. Берлин, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 8, 699, 1966; Пласт. массы, 1968, № 9, 8.
7. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

УДК 541.64:678.664

### КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ «БЛОКИРОВАННЫХ» ИЗОЦИАНАТОВ

*А. М. Тартаковская, А. А. Благодравова,  
Ю. А. Стрелихеев*

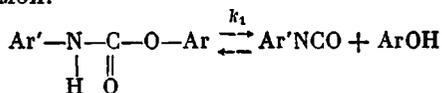
Полимеры, образующиеся в результате взаимодействия изоцианатов с различными олигомерами, содержащими гидроксильные группы, за последнее время приобретают все большее и большее значение для получения защитных покрытий. Однако некоторые специфические условия, в которых осуществляется процесс нанесения пленкообразующего материала на поверхность и дальнейшее образование защитного покрытия, обуславливают технологические трудности при работе с такими реакционноспособными соединениями, как изоцианаты. Вследствие этого большое внимание уделяется исследованиям в области «блокированных» или «скрытых» изоцианатов, диссоциирующих при нагревании с выделением свободных изоцианатов. Существенным фактором при использовании блокированных изоцианатов является температура их диссоциации.

В ранее опубликованных работах [1, 2] определены температуры диссоциации блокированных изоцианатов, полученных при взаимодействии фенилизотиоцианата со

следующими фенолами: фенолом, *o*- и *p*-крезолом, *o*- и *p*-хлорфенолом, *o*- и *p*-бромфенолом, *o*- и *p*-нитрофенолом. Как видно из приведенных в этих работах данных, температура распада блокированных изоцианатов находится в зависимости от pH блокирующего фенола. Кроме того, на температуру распада оказывает влияние положение заместителя в молекуле уретана (блокированного изоцианата).

В настоящей работе были определены кинетические закономерности реакции диссоциации блокированных изоцианатов. В качестве модельных соединений использовали дифенилкарбамат, 4-метилфенил-N-фенилкарбамат, 2-метилфенил-N-фенилкарбамат, 4-хлорфенил-N-фенилкарбамат, 2-хлорфенил-N-фенилкарбамат, 4-бромфенил-N-фенилкарбамат, 2-бромфенил-N-фенилкарбамат, 4-нитрофенил-N-фенилкарбамат, 2-нитрофенил-N-фенилкарбамат.

Метод для измерения был принят спектрофотометрический на спектрофотометре ИКС-14. Концентрацию фенилизотиоцианата в процессе диссоциации определяли по изменению величины оптической плотности (*D*) на полосе валентного колебания группы NCO при частоте 2275 см<sup>-1</sup>. В качестве среды было использовано вазелиновое масло; начальная концентрация уретана составляла 168 · 10<sup>-3</sup> моль/л. Предварительно построенные калибровочные кривые показали, что указанная концентрация находится в интервале концентраций, где выполняется закон пропорциональности между величинами оптической плотности и концентрацией реагента. Реакцию проводили в кювете из фтористого лития (толщина 100 мк), помещенной в специальный термостатированный кюветодержатель. Температура в кювете поддерживалась с точностью до 1,0—0,5°. Измерения проводили при температурах, превышающих температуру начала диссоциации вышеперечисленных карбаматов. Реакцию диссоциации блокированных изоцианатов можно представить следующей схемой:



Согласно приведенному уравнению реакция диссоциации блокированных изоцианатов, вероятно, является реакцией первого порядка; соот-

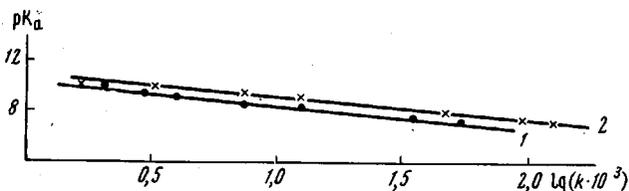


Рис. 2. Зависимость  $pK_a$  замещенных фенолов от логарифма константы скорости диссоциации соответствующих уретанов по уравнению Бренстеда:

1 — 160, 2 — 180°

ветственно скорость выделения свободного фенилизотиоцианата описывается следующим уравнением:

$$dc : dt = k_1 c,$$

где *c* — концентрация фенилизотиоцианата в момент времени *t*, *k*<sub>1</sub> — константа скорости диссоциации карбамата.

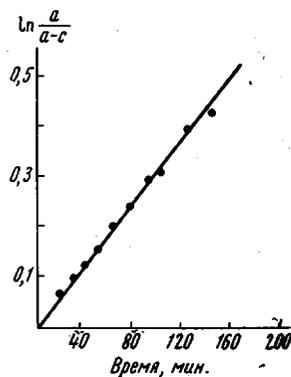


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции диссоциации дифенилкарбамата при 180°

Таблица 1

## Константы скорости диссоциации «блокированных» изоцианатов

Соединение	Температура начала диссоциации, °C	Температура, °C	$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	Температурный коэффициент реакции, ккал/моль
Дифенилкарбамат	140--143	140	1,0	9,1
		160	2,1	
		180	3,3	
4-Метилфенил-N-фенилкарбамат	145--148	140	0,6	5,8
		160	1,3	
		130	1,7	
2-Метилфенил-N-фенилкарбамат	140--143	140	0,8	14,7
		160	1,4	
		180	3,0	
4-Хлорфенил-N-фенилкарбамат	125--127	140	1,1	18,0
		130	2,8	
		180	7,5	
2-Хлорфенил-N-фенилкарбамат	107--110	140	1,5	20,0
		160	3,2	
		180	8,8	
4-Бромфенил-N-фенилкарбамат	125--127	140	1,2	22,0
		160	4,0	
		130	12,5	
2-Бромфенил-N-фенилкарбамат	107--110	140	1,9	22,6
		160	5,1	
		180	16,3	
4-Нитрофенил-N-фенилкарбамат	97--100	100	1,7	14,5
		120	6,0	
		140	11,7	
2-Нитрофенил-N-фенилкарбамат	82--85	85	18,0	14,2
		100	39,7	

Таблица 2

Константы скорости диссоциации «блокированных» изоцианатов  
(Реакция в присутствии катализатора — дилаурината дибутилолова)

Соединение	Температура начала диссоциации, °C	Температура, °C	$k \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	Температурный коэффициент реакции, ккал/моль
Дифенилкарбамат	98--100	120	5,0	11,4
		140	10,1	
		160	15,0	
4-Метилфенил-N-фенилкарбамат	98--100	120	4,9	11,5
		140	10,0	
		160	13,8	
2-Метилфенил-N-фенилкарбамат	97--99	120	7,5	10,6
		140	14,5	
		160	21,7	
4-Хлорфенил-N-фенилкарбамат	88--90	100	3,8	14,3
		120	10,0	
		140	16,6	
2-Хлорфенил-N-фенилкарбамат	85--87	100	15,4	9,0
		120	28,6	
		140	59,0	
4-Бромфенил-N-фенилкарбамат	88--90	100	6,0	14,6
		120	16,4	
		140	19,8	
2-Бромфенил-N-фенилкарбамат	85--87	100	17,8	9,15
		120	33,5	
		140	56,3	
4-Нитрофенил-N-фенилкарбамат	78--80	90	8,8	18,7
		100	18,6	
		110	32,9	
2-Нитрофенил-N-фенилкарбамат	65--67	67	15,0	19,8
		80	52,6	
		90	73,5	

Скорость реакции диссоциации определяли по дифференциальному методу Вант-Гоффа путем измерения наклона касательных к кривым, описывающим зависимость концентрации от времени. Константу скорости рассчитывали в соответствии с кинетическим уравнением для реакции первого порядка, согласно которому константа скорости равна численному значению тангенса угла наклона прямой,

построенной в координатах:  $\ln \frac{a}{a-c}$  — время, где

$a$  — начальная концентрация уретана,  $c$  — концентрация изоцианата в момент времени  $t$ .

Полученные результаты (как видно из рис. 1) позволяют действительно характеризовать реакцию диссоциации блокированных изоцианатов как реакцию первого порядка. Значение констант скорости диссоциации, а также температурные коэффициенты реакции, приведены в табл. 1.

Установлено, что константы скорости диссоциации вышеперечисленных блокированных изоцианатов хорошо коррелируются с  $pK_a$  (константами ионизации) соответствующих замещенных фенолов согласно уравнению Бренстеда (рис. 2).

Влияние *para*-заместителей в молекуле карбамата на скорость диссоциации, подчиняется уравнению Гаммета (рис. 3), а константа реакции  $\rho = +2,00$ .

Так как диссоциация блокированных изоцианатов представляет собой обратимую реакцию, а, известно, что реакция синтеза сильно ускоряется металлоорганическими соединениями (в частности оловоорганическими), то представлялось целесообразным проверить влияние катализатора на процесс термической диссоциации исследуемого ряда соединений. В качестве катализатора был выбран дилауринат дибутилолова. Для исследования реакции диссоциации в присутствии дилаурината дибутилолова была использована та же методика, что и при исследовании некатализируемой реакции. Дилауринат дибутилолова в количестве  $3,38 \cdot 10^{-5}$  моль/л (в виде толуольного раствора) вводили непосредственно в раствор карбамата в вазелиновом масле. Константу скорости диссоциации рассчитывали в соответствии с кинетическим уравнением для реакции первого порядка. В табл. 2 приведены константы скорости диссоциации блокированных изоцианатов в присутствии дилаурината дибутилолова, а также рассчитанные температурные коэффициенты реакции.

## Выводы

1. Природа и положение заместителя в молекуле «блокированного» изоцианата оказывает существенное влияние на скорость диссоциации: электронно-акцепторные заместители увеличивают скорость диссоциации. Существенное влияние природы заместителя в молекуле карбамата на скорость диссоциации подтверждает также достаточно большая положительная величина константы реакции  $\rho = +2,00$ .

2. Введение катализатора понижает температуру распада на тем большую величину, чем выше была указанная температура некатализируемого распада. Положение заместителя в молекуле карбамата незначительно сказывается на температуре начала диссоциации.

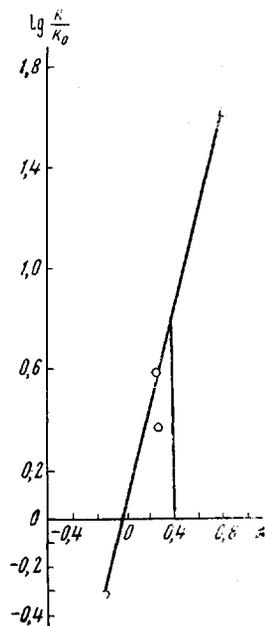


Рис. 3. Корреляционная кривая по уравнению Гаммета при 130°

3. Как и в случае некатализируемой реакции, скорость диссоциации карбаматов в присутствии катализатора сильно увеличивается электронно-акцепторными заместителями в ядре блокирующего фенола, особенно находящимися в *орто*-положении к реакционному центру.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт  
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию  
26 XII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Тартаковская, А. А. Благодирова, Ю. А. Стрелихеев, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 1.
2. А. М. Тартаковская, А. А. Благодирова, Ю. А. Стрелихеев, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 5, 6.

УДК 541.143:515

### ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ. ПЕРЕКИСНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*Э. Р. Клишпонт, В. Б. Милинчук, С. Я. Шшежецкий*

Ранее было показано [1, 2], что перекисные радикалы, образующиеся при взаимодействии  $\gamma$ -облученного полипропилена (ПП) с кислородом, под действием света диссоциируют и, в частности, превращаются в алкильные радикалы.

Поскольку превращение перекисных радикалов под действием света непосредственно связано с проблемой устойчивости полимеров в условиях одновременного действия ионизирующих излучений и световых потоков, мы провели более детальное исследование фотопревращений перекисных радикалов, образованных  $\gamma$ -облучением ПП и последующим взаимодействием их с кислородом.

Образцы изотактического ПП толщиной 80 мк, помещенные в стеклянные ампулы и откачанные до вакуума  $10^{-5}$  мм, облучали  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  при комнатной температуре. Для получения аллильных и полиеновых радикалов образцы облучали дозами 15 и 200 *Мрад* соответственно. При напуске в ампулы воздуха аллильные и полиеновые радикалы превращались в перекисные радикалы. После этого образцы помещали в кварцевые ампулы, которые откачивали до давления  $10^{-5}$  мм, а затем заполняли гелием до давления 600 мм, что обеспечивало хороший тепловой контакт полимера с тепловым резервуаром. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ 1301 при 77° К. В качестве источника света использовали ксеноновую лампу ДКСШ-1000.

#### Результаты и их обсуждение

Как было показано [1, 3], в облученном ПП при комнатной температуре в зависимости от дозы облучения стабилизируются аллильные и полиеновые радикалы. При контакте с кислородом из аллильных и полиеновых радикалов образуются перекисные радикалы  $R_1$  и  $R_2$ , спектры ЭПР которых идентичны (рис. 1, спектр 1).

Под действием УФ-света наблюдаются изменения формы спектра и концентрации радикалов. Эти изменения зависят от длины волны света и происхождения перекисного радикала.

Спектр ЭПР перекисных радикалов  $R_1$  изменяется при воздействии света ( $\lambda \geq 280$  мкм) — в спектре наряду с сигналом перекисного радикала появляются четыре компонента сверхтонкой структуры (рис. 1, *a*, спектр 2). При этом суммарная концентрация радикалов практически не изменяется. После воздействия более коротковолновым светом в спектре появляется одиночная линия, наложенная на центральную часть квартета, и дополнительный спектр из четырех узких линий с расщеплением  $\sim 23$  гс и относительно малой интенсивностью (на рис. 1, *a*, спектр 3 отмечен стрелками). Этот спектр исчезает при температуре жидкого азота. Воз-