

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

УДК 541.143:515

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

Э. Р. Клинишонк, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий

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 откаченные до вакуума  $10^{-5}$  мм, облучали  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  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 ( $\lambda \geq 280$  мк) — в спектре наряду с сигналом перекисного радикала появляются четыре компоненты сверхтонкой структуры (рис. 1, а, 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  $\sim 23$  Гц и относительно малой интенсивностью (на рис. 1, а, спектр 3 отмечен стрелками). Этот спектр исчезает при температуре жидкого азота. Воз-

можно, что он принадлежит метильному радикалу, образование которого, по-видимому, связано с непосредственным действием УФ-света на полимер [4, 5].

Спектр ЭПР перекисных радикалов  $R_2$  изменяется под действием более длинноволнового света с  $\lambda \approx 370$  мк. Особенность фотопревращений перекисных радикалов  $R_2$  заключается в том, что при этой длине волны света только часть их претерпевает превращения. Часть перекисных ра-

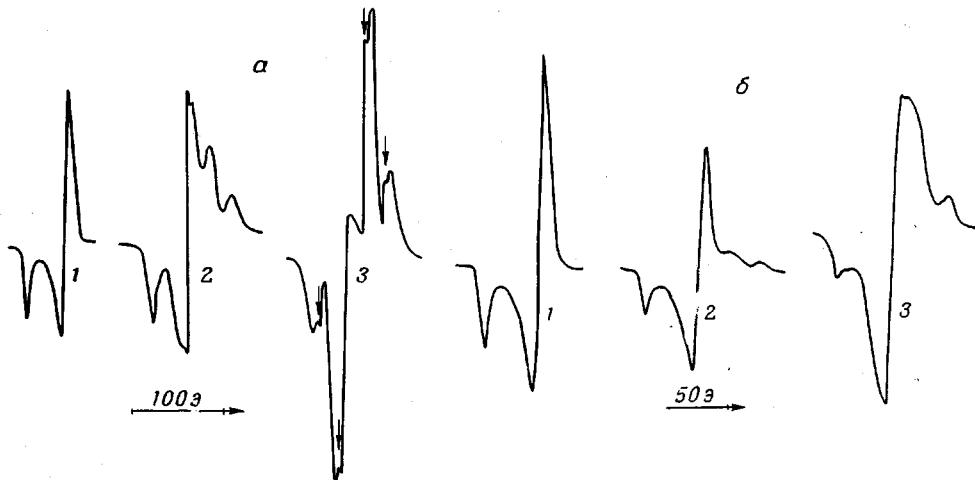


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов  $R_1$  (а) и  $R_2$  (б) до (1) и после облучения светом с  $\lambda \geq 280$  (2) и  $< 280$  мк (3) при 77°К

дикалов  $R_2$  вообще не превращается при сколь угодно длительном воздействии света и с более короткой длиной волны.

На рис. 2 представлена зависимость концентрации радикалов от времени при облучении светом разных длин волн образца ПП, содержащего радикалы  $R_2$ . Несмотря на длительность экспозиции, концентрация перекис-

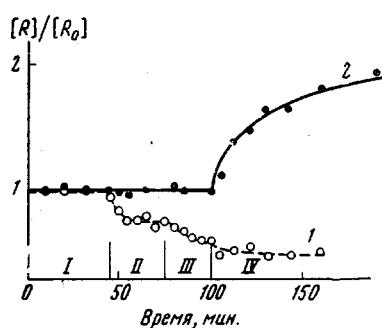


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов в ПП, содержащем перекисные радикалы  $R_2$ , при облучении светом разных длин волн  $\lambda$  (мк):  
 1 —  $> 400$ ; II —  $\geq 370$ ; III —  $\geq 280$ ;  
 IV —  $< 280$  при 77°К.  
 1 — Перекисные радикалы; 2 — общая концентрация радикалов

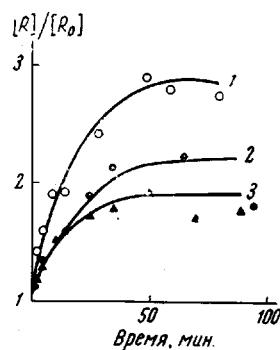
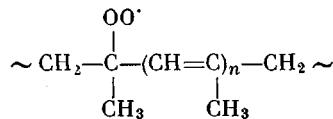


Рис. 3. Изменение концентрации радикалов в ПП, содержащем перекисные радикалы  $R_1$ , при облучении светом при 77 (1); 120 (2) и 193°К (3)

ных радикалов уменьшается сравнительно слабо, а при некотором значении вообще перестает изменяться. При длине волны  $\lambda < 280$  мк происходит увеличение общей концентрации радикалов, предельное значение которой  $[R] = 3 \cdot [R_0] - 2[R_2']$ , где  $[R]$  — общая концентрация радикалов  $[R_0]$  и  $[R_2']$  — исходная и оставшаяся концентрации перекисных радика-

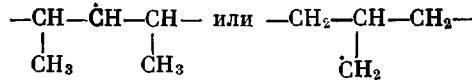
лов  $R_2$ . Как видно из рис. 3, при фотопревращении перекисных радикалов  $R_1$  при  $77^\circ\text{K}$  общая концентрация радикалов растет с самого начала, достигая утроенного значения начальной.

Скорость исчезновения перекисных радикалов практически не зависит от температуры. Однако при повышении температуры снижается предельно достижимая общая концентрация радикалов (рис. 3, кривые 2 и 3), что можно объяснить рекомбинацией радикалов. Обнаруженную устойчивость перекисных радикалов  $R_2$ , образующихся из полиеновых радикалов, по-видимому, следует сопоставить с аналогичным поведением в отношении света полиеновых радикалов, которое мы наблюдали ранее [3]. Исходя из этого, можно думать, что оптическое поглощение перекисных радикалов

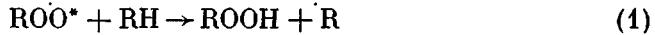


определяется взаимодействием неспаренного электрона радикала с полиеновой цепочкой, т. е. между неспаренным электроном, локализованном на атоме кислорода и системой сопряженных двойных связей, существует сверхсопряжение.

Спектр ЭПР, состоящий из четырех линий сверхтонкой структуры, возникающий при фотопревращении обоих типов перекисных радикалов, вероятно, следует отнести к алкильным радикалам



Так как радикалы  $R_2$  под действием света не полностью превращаются, в спектре наблюдается примесь сигнала перекисных радикалов (рис. 1, б, спектр 3). Возрастание общей концентрации радикалов при действии света указывает на то, что превращения перекисных радикалов сопровождаются их реакциями с макромолекулами. Относительно этих реакций могут быть сделаны лишь некоторые предположения. По-видимому, возбужденные перекисные радикалы отрывают атом водорода, образуя алкильные радикалы и гидроперекисные группы



Под действием коротковолнового света ( $\lambda < 280 \text{ мкм}$ ) гидроперекисные группы распадаются [6]:



Гидроксил отрывает водород с образованием нового макрорадикала:



Образовавшиеся алкохильные радикалы могут изомеризоваться в алкильные. Таким образом, исчезновение перекисного радикала приводит к образованию трех новых радикалов, что и наблюдается на опыте.

При действии суммарного света на перекисные радикалы  $R_1$  кинетика накопления радикалов описывается уравнением [7]

$$[\text{R}] = \left\{ 1 + 2 \left( 1 + \frac{1}{\alpha - 1} e^{-\alpha t} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} e^{-t} \right) \right\} [\text{R}_0], \quad (4)$$

где  $a = k_2/k_1$ ;  $k_1$  — константа скорости превращения перекисных радикалов в алкильные;  $k_2$  — константа скорости распада гидроперекисей;  $\tau = k_1 It$ , где  $I$  — интенсивность света;  $t$  — время облучения. На рис. 4 приведена кривая накопления радикалов, построенная согласно уравнению (4). Значения констант  $Ik_1 = 0,07 \text{ мин}^{-1}$  и  $Ik_2 = 0,15 \text{ мин}^{-1}$  были определены из линейных аноморфоз кривых исчезновения перекисных радикалов при облучении светом с  $\lambda \geq 280 \text{ мкм}$  и накопления радикалов при последующем облучении УФ-светом с  $\lambda < 280 \text{ мкм}$ . Видно, что экспериментальные значения хорошо согласуются с расчетной кривой.

Если справедлив рассмотренный механизм, то наблюдающаяся «стабильность» некоторой части перекисных радикалов типа  $R_2$  может быть объяснена как их относительно большей устойчивостью, так и отсутствием в ближайшем соседстве в достаточном количестве связей С—Н, с которыми могут вступать в реакцию перекисные радикалы  $R_2$ .

Обнаруженное в данной работе увеличение общего числа радикалов при фотораспаде перекисных радикалов указывает, таким образом, на вероятный механизм образования активных центров цепного процесса фотоокислительной деструкции полимеров.

Авторы выражают благодарность В. М. Антоновой за помощь в работе.

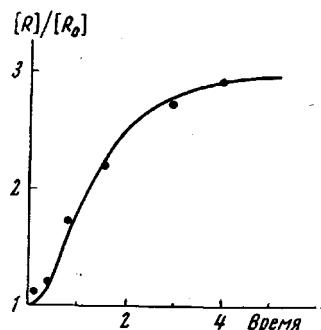


Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов от времени при облучении нефильтрованным светом образца ПП, содержащего перекисные радикалы  $R_1$ . Сплошная кривая построена по уравнению (4). Точки экспериментальные

### Выводы

1. Методом электронного парамагнитного резонанса исследована кинетика фотопревращений перекисных радикалов в изотактическом полипропилене и установлены особенности фотопревращений перекисных радикалов, полученных из алкильных и полиеновых радикалов.

2. Показано, что общая концентрация радикалов в полимере увеличивается в три раза при облучении светом  $\lambda < 280 \text{ мкм}$ .

3. Рассмотрен вероятный механизм фотопревращений перекисных радикалов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
30 XII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
2. В. К. Милинчук, Э. Р. Клинишпольт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 211.
3. Э. Р. Клинишпольт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 71, 1969.
4. B. Rånby, V. Yoshida, J. Polymer Sci., C12, 263, 1966.
5. H. L. Browning, H. D. Ackermann, H. W. Patton, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1433, 1966.
6. Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, А. А. Батурина, Кинетика и катализ, 7, 601, 1966.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 179.