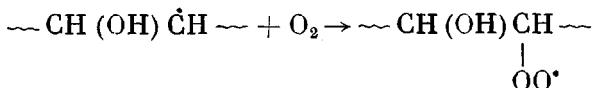


получим

$$w = \left[\frac{k_0 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4} \right]^{1/2} \cdot [\text{ПК}] [\text{ПВС}]^{1/2} \cdot [\text{Ag}^+]^{1/2} \quad (4)$$

В обсужденной схеме предполагали два типа окислителей: Ag^{2+} и SO_4^- . Ранее было установлено [2], что, когда в качестве окислителя имеются только ион-радикалы SO_4^- кислород не влияет на скорость реакции ПК и ПВС. Однако в данной работе показано, что кислород замедляет реакцию, хотя не влияет ни на скорость термического распада персульфата, ни на скорость реакции ПК и Ag^+ .

Это приводит к мысли, что SO_4^- и Ag^{2+} по-разному окисляют ПВС, т. е. отрывают разные атомы водорода из молекулы ПВС. По-видимому SO_4^- с большей вероятностью отрывает водород от спиртовой группы, а Ag^{2+} — преимущественно водород у атомов углерода. Замедляющее действие кислорода, видимо, обусловлено дезактивацией спиртового радикала реакций



Образовавшийся перекисный радикал не может вызвать индуцированного распада персульфата по реакции с константой скорости k_2 .

Выводы

- Установлено, что ионы Ag^+ увеличивают скорость окисления поливинилового спирта персульфатом калия в водных растворах. Влияние катионов Cu^{2+} и Co^{2+} на скорость этой реакции мало.
- Кислород замедляет скорость катализированного ионами Ag^+ окисления поливинилового спирта персульфатом калия, а в отсутствие Ag^+ не оказывает существенного влияния.
- Предложен радикально-цепной механизм реакции, объясняющий полученные экспериментальные данные.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
13 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкин, Л. А. Варданян, Арм. химич. ж., 20, 338, 1967.
- Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкин, Уч. записки Ереванского гос. ун-та, Естественные науки, 1, 15, 1967.
- Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкин, Химия перекисных соединений, изд-во «Наука», 1964, стр. 265.
- Н. М. Бейлерян, Диссертация, 1962.
- S. Fronoeus, C. Ostman, Acta chem. scand., 10, 320, 1956.
- R. Bacon, Trans. Faraday Soc., 42, 140, 1946.

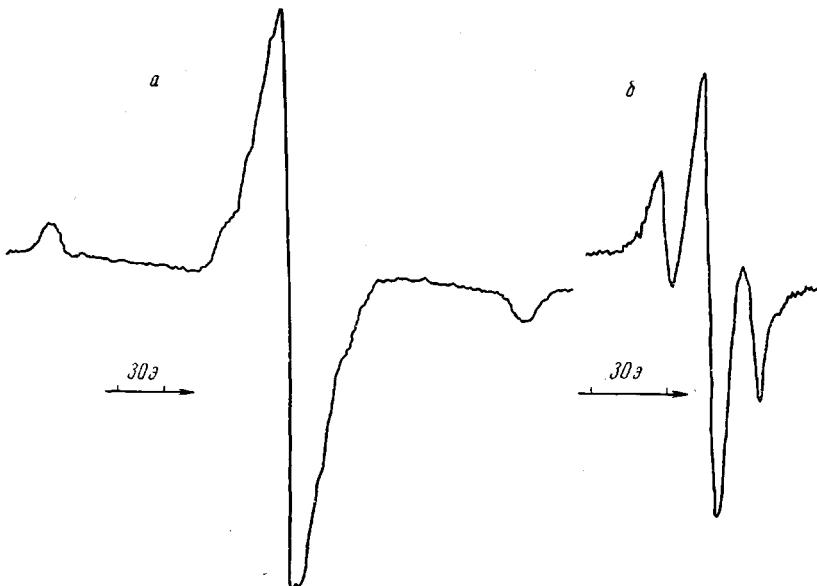
УДК 541.64:678.743

СВОБОДНЫЕ МАКРОРАДИКАЛЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ

B. A. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский

Образование свободных радикалов при механическом разрушении политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом ЭПР ранее было зарегистрировано в работе [1]. В этой работе разрушение ПТФЭ производили фрезерованием в среде жидкого азота, в связи с чем наблюдали только спектр перекисных радикалов.

В настоящей работе разрушение ПТФЭ (фторопласт-4 промышленного производства) производили в стеклянной вибрационной мельнице, охлаждаемой жидким азотом. Образцы перед дроблением обезгаживали путем прогревания в высоком вакууме при 150—200° в течение 2—3 час. Перед отпайкой от вакуумной системы рабочий сосуд мельницы заполняли гелием до давления ~ 500 мм рт. ст., что обеспечивало эффективное охлаждение разрушенного полимера.



Спектры ЭПР свободных макрорадикалов, образующихся при механическом разрушении политетрафторэтилена, при -77 (a) и 295 К (б)

Регистрацию спектров ЭПР производили на спектрометре РЭ-1301. После дробления ампулу с продуктами разрушения без размораживания переносили в резонатор спектрометра и начальные спектры записывали при 77 К.

Спектр ЭПР, зарегистрированный при 77 К, показан на рисунке, a. Спектр состоит из интенсивной центральной линии с неразрешенной структурой и двух небольших боковых пиков, отстоящих на расстоянии примерно 200 э от центра спектра.

При повышении температуры продуктов разрушения спектр изменяется; при комнатной температуре детектируется триплет с расщеплением $\Delta H = 17$ э и соотношением интенсивностей линий, близким к $1:2:1$ (рисунок, спектр б). Температурные изменения спектра обратимы, поэтому оба спектра, показанные на рисунке, принадлежат радикалам одного и того же типа. Эти радикалы не являются ни фторалкильными ($-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$), ни фтораллильными радикалами ($-\text{CF}_2-\text{C}\dot{\text{F}}-\text{CF} = \text{CF}-\text{CF}_2-$), так как спектры ЭПР этих радикалов отличны от спектров, зарегистрированных нами при разрушении фторопласта-4. При комнатной температуре спектр радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$ представляет собой дублет квинтетов с расщеплениями ~ 90 и 30 э [2], а спектр радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF} = \text{CF}-\text{CF}_2-$ дублет квинтетов с расщеплениями ~ 8 и 25 э [3].

Можно предположить, что наблюдавшиеся нами спектры принадлежат концевым радикалам $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$. То, что это предположение справедливо, следует из работ Ивасаки с сотр. [4, 5] и Клиншпона и Милинчука [6]. В работах [4, 5] теоретически и экспериментально было показано, что спектры ЭПР свободных радикалов с двумя α -атомами фтора, стаби-

лизированных в поликристаллических или аморфных матрицах, вследствие сильной анизотропии сверхтонкого взаимодействия* имеют широкие «крылья», проявляющиеся при записи первой производной сигнала ЭПР в виде пиков, отстоящих на 200 э от центра спектра (эксперименты проводили с порошками облученных γ -лучами низкомолекулярных модельных соединений). Авторы работы [6] наблюдали спектр, подобный изображенному на рисунке, а после облучения УФ-светом образца из ПТФЭ, содержащего перекисные радикалы. Существенно, что им удалось зарегистрировать обратимые изменения спектра в интервале температур 77—420°К. При 420°К спектр состоял из трех триплетов с расщеплениями соответственно в 79 и 17 э, что, несомненно, отражает изотропное СТВ с двумя α - и двумя β -атомами фтора. При температурах вблизи комнатной так же, как и в наших опытах, спектр состоял из трех линий с $\Delta H = 17$ э (измерения при температурах выше комнатной мы не смогли произвести из-за сравнительно небольшой интенсивности сигнала). Авторы [6] связывали наблюдавшиеся ими спектры ЭПР с радикалами $-\text{CF}_2-$ — CF_2 .

Таким образом, можно заключить, что зарегистрированные нами спектры ЭПР принадлежат свободным макрорадикалам вида $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$, образующимся вследствие разрыва химических связей в основных цепях макромолекул.

Авторы глубоко благодарны С. Н. Журкову за интерес и внимание к работе и В. В. Раеру за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

Показано, что спектр ЭПР, зарегистрированный при низкотемпературном разрушении политетрафторэтилена в бескислородных условиях, принадлежит концевым свободным макрорадикалам $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
16 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Е. М. Саминский, Э. Н. Казбеков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 29, 358, 1959.
2. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 8, 811, 1960.
3. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 3, 615, 1962.
4. M. Iwasaki, J. Chem. Phys., 45, 990, 1966.
5. M. Iwasaki, K. Toriguma, B. Eda, J. Chem. Phys., 42, 63, 1965.
6. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий 1, 242, 1967.
7. R. J. Cook, J. R. Rowlands, D. H. Whiffen, Molek. Phys., 7, 31, 1963.
8. П. В. Счастлив, Г. М. Жидомиров, Ж. структ. химии 8, 154, 1967.

УДК 541.64:678.745

ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРИЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ТИОАМИДНЫЕ

С. З. Шалаби, Г. А. Габриелян, А. А. Конкин

Модификация свойств поликарбонитрила (ПАН) в настоящее время привлекает все большее внимание исследователей.

Целью работы является исследование превращения нитрильных групп ПАН в тиоамидные при взаимодействии с сульфидратом аммония

* Анизотропное взаимодействие с атомами F_α обусловлено в основном делокализацией неспаренного электрона на p-орбитуле фтора ($\rho_{\pi}^F \approx 0,10-0,15$) [7, 8].