

**РАСПАД  $\alpha$ -ОКСИАЛКИЛ-ТРЕТ.БУТИЛПЕРЕКИСЕЙ В ВЯЗКИХ  
РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛСИЛОКСАНА**

***A. И. Шрейберт, Н. У. Быкадовов, А. Г. Пестов,  
С. Ю. Сизов, Ю. К. Гаевский***

$\alpha$ -Монооксиалкил-трет.бутилперекиси являются эффективными инициаторами процессов полимеризации метилметакрилата [1] и вулканизации силоксановых каучуков [2]. Распад перекисей  $\alpha$ -оксиалкил-трет.бутила проводили в газовой фазе или в растворителях с низкой вязкостью [3].

В обычных органических растворителях с низкой вязкостью выход радикалов в объем из «клетки» происходит за счет диффузии свободных радикалов [4]. Клеточный эффект в вязких средах в случае распада  $\alpha$ -оксиалкил-трет.бутилперекисей не изучен. На примере алифатических [5] и ароматических перекисей [6], а также перекиси бензоила [7] показано, что с увеличением вязкости раствора вероятность выхода радикалов в объем ( $\beta$ ) уменьшается.

В данной работе исследована зависимость  $\beta$  от вязкости раствора для перекисей  $\alpha$ -оксиэтил-трет.бутила (ОЭТБ),  $\alpha$ -оксиметил-трет.бутила (ОМТБ),  $\alpha$ -оксиизопропил-трет.бутила (ОПТБ),  $\alpha$ -оксибутил-трет.бутила (ОИПТБ),  $\alpha$ -окситрихлорэтил-трет.бутила (ОТХЭТБ).

**Экспериментальная часть**

Исходные перекиси получали аналогично [2]; они имели следующие константы: ОЭТБ: т. кип. 47°C/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4093; ОМТБ: т. кип. 49°C/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4130,  $d_4^{20}$  0,9715; ОПТБ: т. кип. 56°C/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4063,  $d_4^{20}$  0,9101; ОИПТБ: т. кип. 49°C/8 мм,  $n_D^{20}$  1,4130,  $d_4^{20}$  0,9715; ОТХЭТБ: т. пл. 51°, содержание активного кислорода 7,25%.

Растворителем служил хлорбензол, который очищали встрихиванием с серной кислотой, промывали раствором соды, сушили пятиокисью фосфора и перегоняли: т. кип. 131,9°. Вязкость раствора изменяли введением в хлорбензол различных количеств полиэтилсилоксана (мол. вес  $\sim$  5000—7000). Константы скорости распада перекисей и их эффективность измеряли по методу, предложенному в работе [8]. В качестве акцептора свободных радикалов применяли фенил- $\beta$ -нафтиламин (неозон Д), перекристаллизованный из метанола. Концентрацию неозона Д определяли спектрофотометрически на приборе СФ-4 по поглощению света с длиной волны 3100 Å в циклогексане. Полиэтилсилоксан на используемой волне не поглощает. Стехиометрический коэффициент ингибирования  $f$  определяли по методу [9]. Для неозона Д он равен  $4,0 \pm \pm 0,02$ , что хорошо совпадает с данными работы [5]. Проведенные специально опыты показали, что в отсутствие перекисей ингибитор не расходуется. Опыты проводили при 130°. Как и в [8],  $\beta$  определяли по соотношению израсходованного ингибитора и инициатора

$$\beta = f\Delta [\text{InH}]/[\text{ROOR}]_0,$$

где  $\Delta [\text{InH}]_{\infty}$  — количество ингибитора, израсходованного к концу опыта,  $[\text{ROOR}]_0$  — начальная концентрация перекиси. 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 неозона Д за время  $t$ . Опыты с разными концентрациями ингибитора и инициатора показали, что  $k$  и  $\beta$  не зависят от их начальной концентрации. Константу скорости инициирования находили по формуле

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

Вязкость растворов определяли на вискозиметре ВПЖ-2 ГОСТ 10028 при температуре опыта.

### Обсуждение результатов

Результаты измерений  $k$ ,  $k_i$  и  $\beta$  приведены в таблице. Ошибка опыта  $\pm 7,0\%$ . Для исследованных  $\alpha$ -оксиалкил-трет.бутилперекисей вероятность выхода радикалов в объем уменьшается с увеличением вязкости (рисунок). Предположим, что радикалы выходят в объем только путем диффузии, тогда  $\beta = k_d/(k_d + k_p)$ , где  $k_d$  — константа скорости диффузии,  $k_p$  — константа скорости рекомбинации радикалов в клетке.

Вязкость  $\eta$  и  $k$  связаны друг с другом соотношением  $k_d = kT/\lambda^3\eta$ ; отсюда находим

$$\beta/(1 - \beta) = \text{const}/\eta \quad (1)$$

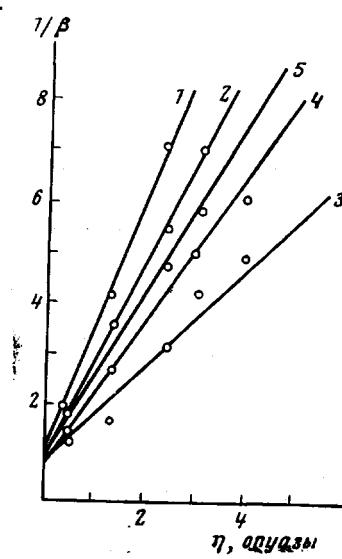
В таблице приведены значения  $\beta$ , полученные экспериментально и рассчитанные по формуле (1) для изученных  $\alpha$ -оксиалкил-трет.бутилперекисей. Сравнение этих величин показывает удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных по формуле (1) значений  $\beta$ , свидетельствующее о выходе радикалов в объем исключительно по диффузионному механизму.

Эффективность выхода радикалов в объем при одинаковой вязкости среды при термическом распаде  $\alpha$ -оксиалкил-трет.бутилперекисей, как видно из таблицы, возрастает с уменьшением реакционной способности образующегося радикала.

Поскольку реакционная способность свободных радикалов ( $\alpha$ -оксиалкилперекисей), определяется характером заместителей [3], различие в величинах  $\beta$  следует отнести именно за этот счет.

Значения  $k$ ,  $k_i$  и  $\beta$

Перекись	$\eta$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$\beta = \frac{2\Delta[\ln H]_\infty}{[\text{ROOR}]_0}$	$\beta = \frac{k_i}{2k}$	$k \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$	$k_i \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$	β рассчитано по уравнению (1)	const в уравнении (1)	$k_p \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$
ОЭТБ	0,50	0,55	0,54	6,82	7,40	0,45	0,40	0,68
	1,35	0,24	0,20	6,11	2,54	0,23		
	2,40	0,14	0,13	4,34	1,18	0,14		
	3,05	0,12	0,11	4,20	0,92	0,12		
	4,00	0,09	0,07	2,30	0,35	0,09		
ОПТБ	0,50	0,58	0,60	15,12	18,20	0,48	0,47	0,57
	1,35	0,28	0,26	12,84	6,67	0,26		
	2,40	0,18	0,18	10,17	3,66	0,16		
	3,05	0,14	0,12	8,85	2,12	0,13		
	4,00	0,11	0,09	6,08	1,10	0,10		
ОИПТБ	0,50	0,83	0,75	21,20	32,83	0,65	1,00	0,27
	1,35	0,64	0,54	19,01	20,81	0,43		
	2,40	0,32	0,35	15,31	11,05	0,29		
	3,05	0,24	0,19	12,20	4,75	0,24		
	4,00	0,20	0,22	5,80	4,64	0,20		
ОМТБ	0,50	0,71	0,69	17,24	23,90	0,56	0,66	0,41
	1,35	0,38	0,39	15,50	12,02	0,33		
	2,40	0,24	0,22	14,12	6,35	0,22		
	3,05	0,20	0,17	13,08	4,80	0,18		
	4,00	0,16	0,13	12,70	3,50	0,14		
ОТХЭТБ	0,50	0,55	0,51	9,21	9,40	—	0,58	0,46
	1,35	0,28	0,25	7,09	3,54	0,30		
	2,40	0,21	0,22	4,80	2,11	0,20		
	3,05	0,17	0,16	3,90	1,25	0,16		
	4,00	0,11	0,08	1,43	0,23	0,12		



Зависимость  $1/\beta$  от вязкости:  
 1 — ОЭТБ; 2 — ОПТБ; 3 — ОИПТБ;  
 4 — ОМТБ и 5 — ОТХЭТБ

Используя формулу (1), из наклона прямых в координатах  $1/\beta - \eta$  (рисунок) можно оценить константы скорости рекомбинации радикалов при  $130^\circ$  по формуле

$$k_p = \frac{k T \Delta (1/\beta)}{\lambda^3 \Delta \eta},$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $\lambda^3$  — объем дифундирующей молекулы, который принимали равным объему молекулы хлорбензола.

Для ОПТБ величины  $\beta$  при  $110$ ,  $120$  и  $130^\circ$  равны, соответственно,  $0,22$ ,  $0,25$  и  $0,28$ ; энергия активации для  $\beta$  равна  $3,6$  ккал/моль.

### Выводы

Методом ингибиторов изучен распад на радикалы пяти  $\alpha$ -оксиалкилтрет.бутилперекисей в вязких растворах полиэтилсилоксана в хлорбензоле при  $130^\circ$ . Показано, что выход радикалов в объем из «клетки» происходит в основном путем диффузии.

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
11 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шрейберт, В. П. Прокопьев, А. Ш. Агишев, Высокомолек. соед., **Б11**, 64, 1969.
2. Н. У. Быкадов, Р. А. Рубанова, А. И. Шрейберт, Научные труды Волгоградского политехнического ин-та, 1969.
3. А. И. Кириллов, Ж. органич. химии, **2**, 1048, 1966; Р. В. Кучер, Н. А. Туровский, А. Е. Батог, там же, **5**, 600, 1969.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 28.
5. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Подлипная, Высокомолек. соед., **Б11**, 761, 1969.
6. В. Л. Антоновский, Л. Д. Безбородова, М. Э. Ясельман, Ж. физ. химии, **43**, 2286, 1969.
7. П. Е. Мессерле, В. Р. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, **166**, 158, 1966.
8. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1500.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965; Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2037.
10. С. Г. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эрлинг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 994.

УДК 53:621.3.011.5:541.64:678.674

### ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА

*И. М. Эрлих, Л. Я. Раппопорт, А. И. Корчагина,  
Г. Е. Медведева*

Сорбированная полимером влага оказывает пластифицирующее действие [1, 2], проявляющееся в смещении максимума дипольно-сегментальных потерь в область низких температур. У полимеров, содержащих полярные COO-группы в боковой цепи [3—5], поглощенная влага вызывает появление нового максимума потерь, который при последующем увлажнении смещается в область низких температур.