

раз) предэкспоненциальный множитель. Экстраполяция данных, полученных в работе [9], к температуре 200° и обычным «ингибиторным» концентрациям показывает, что доля реакции (4) в общем балансе гидроперекисных групп незначительна. В этом случае зависимость величины  $\delta$  от  $[IH]$  описывается независимо от механизма формулой (2), скорость распада гидроперекиси будет практически независимой от  $[IH]$ , и для описания действия антиоксидантов-аминов можно использовать все формулы, выведенные в наших предыдущих работах [1–3] на основе изучения фенольных антиоксидантов.

## Выводы

Изучено окисление изотактического полипропилена (расплав) с добавками антиоксидантов фенил- $\beta$ -нафтиламина и дилаурилтиодипропионата при 200°. Механизм взаимного усиления в смесях данных антиоксидантов сводится к уменьшению критической концентрации одного из компонентов (амина) в присутствии второго.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1401, 1966.
2. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 50.
3. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 6, 1895, 1964.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
6. Ю. А. Шляпников, Р. П. Юрьевичене, Всесоюзный симпозиум по вопросам производства и применения труб и деталей трубопроводов из полиэтилена. Вильнюс, июнь, 1966, стр. 130.
7. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтэиздат, 1934.
8. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
9. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.

УДК 541.(64+24):542.943

## О МЕХАНИЗМЕ РАЗРЫВА СВЯЗИ С – С И ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

*И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников*

Непосредственной причиной разрыва полимерной цепи в окисляющих-ся полиэтилене или полипропилене может быть распад либо одного из свободных радикалов, ведущих цепь окисления ( $R^\cdot$  или  $RO_2^\cdot$ ), либо валентно-насыщенной группы, образующейся в ходе окисления, например гидроперекисной группы.

Рассмотрим первый случай. В зависимости от местоположения свободной валентности, макрорадикалы  $R^\cdot$  и  $RO_2^\cdot$  могут быть срединными ( $X_c^\cdot$ ) и концевыми или околоконцевыми ( $X_e^\cdot$ ). Разрыв полимерной цепи в ре-

зультате распада срединного макрорадикала приведет к образованию двух соизмеримых по величине осколков, один из которых будет иметь свободную валентность у конца полимерной цепи, т. е. будет концевым макрорадикалом. Таким образом, процесс разрыва цепи можно написать как



Разрыв полимерной цепи в результате превращения концевого макрорадикала приводит обычно к отщеплению валентно-насыщенного низкомолекулярного осколка, т. е. не приводит к изменению числа концевых радикалов. Распад концевого радикала с образованием низкомолекулярного радикала, который рано или поздно прореагирует с одной из макромолекул, так же, как и прямая реакция  $X_k \cdot$  с соседней макромолекулой, ведет к образованию срединных радикалов (т. е. является реакциями типа  $X_k \cdot \rightarrow X_c \cdot$ ). Учитывая, что инициирующая стадия реакции ведет к образованию почти исключительно срединных радикалов, можно написать систему уравнений баланса радикалов  $X_c \cdot$  и  $X_k \cdot$ :

$$dx_c / dt = w_i + k_{ck}x_k - k_{kc}x_c - w_{rc} \quad (2)$$

$$dx_k / dt = k_{ck}x_c - k_{kc}x_k - w_{rk}, \quad (3)$$

где  $x_c$ ,  $x_k$  — концентрации  $X_c \cdot$  и  $X_k \cdot$ ,  $k_{ck}$  и  $k_{kc}$  — константы скоростей (эффективные) превращения  $X_c \cdot$  в  $X_k \cdot$  и обратно, а  $w_i$ ,  $w_{rc}$  и  $w_{rk}$  — скорости инициирования и гибели радикалов  $X_c \cdot$  и  $X_k \cdot$ . В стационарном случае  $dx_c / dt = dx_k / dt = 0$ . Очевидно, что путем измерения молекулярного веса регистрируются не любые разрывы полимерной цепи, а только процессы типа (1), т. е. измеряемая скорость деструкции равна

$$w_p = k_{ck}x_c \quad (4)$$

Прежде чем перейти к конкретным примерам, рассмотрим второй путь деструкции.

Одним из следствий распространения цепи внутри отдельной макромолекулы (ряда последовательных реакций типа  $X_c \cdot \rightarrow X_c \cdot$ ) является образование блоков из  $n_6$ , расположенных в непосредственной близости звеньев, содержащих гидроперекисные группы [1]. Обозначив вероятность разрыва цепи при распаде одной гидроперекисной группы  $\rho_1$  (при этом вероятность распада группы ООН без разрыва цепи будет равна  $1 - \rho_1$ ), находим вероятность того, что после распада всей гидроперекиси внутри данного блока произойдет хотя бы один разрыв

$$\rho_6 = 1 - (1 - \rho_1)^{n_6} \quad (5)$$

Одновременно при распаде гидроперекисной группы могут с вероятностью  $\delta$  (в общем случае не совпадающей с  $\rho_1$ ) образовываться вторичные свободные радикалы  $X_2 \cdot$ , в основном концевые или низкомолекулярные [2].

Скорость образования окисленных блоков  $w_6$  будет складываться из скоростей инициирования и передачи цепи, т. е.

$$w_6 = w_i + k_{cc}x_c + k_{2c}x_2, \quad (6)$$

где  $x_2$  — концентрация  $X_2 \cdot$ , а  $k_{cc}$  и  $k_{2c}$  — эффективные константы скорости передачи цепи путем взаимодействия  $X_c \cdot$  и  $X_2 \cdot$  с соседней макромолекулой. Скорость образования регистрируемых разрывов полимерной цепи (скорость деструкции)  $w_p = \rho_6 w_6$  при  $\rho_6 \approx 1$  практически совпадает с  $w_6$ .

Покажем, что оба механизма разрыва цепи могут приводить к одинаковым зависимостям скорости деструкции полимера от скоростей инициирования и обрыва цепи.

Так, при инициированном окислении расплава или раствора полимера в отсутствие ингибитора входящие в (2) и (3) скорости обрыва цепи равны  $w_{rc} = k_1 x_c^2 + k_2 x_c x_k$ ;  $w_{rk} = k_2 x_c x_k + k_3 x_k^2$ . При  $x_c \neq x_k$ ;  $k_1 = k_2 = k_3 = k_r$  основная масса радикалов гибнет путем рекомбинации либо  $X_c$ , либо  $X_k$ . Полагая  $k_{rk} x_k \ll w_u$ ,  $x_k \gg x_c$ , находим согласно (2) и (3)

$$w_p = k_{ck} x_c = w_u + k_{kc} \sqrt{\frac{w_u}{k_r}} \quad (7)$$

Аналогично во втором случае, полагая константы передачи и обрыва цепи для  $X_c$  и  $X_k$  равными между собой, получаем согласно (6)

$$w_p = \rho_6 w_b = \rho_6 w_u + \rho_6 k_c \sqrt{\frac{w_u}{k_r}}, \quad (8)$$

где  $k_c = k_{cc} = k_{2c}$ . При  $\rho_6 \approx 1$  формулы (7) и (8) эквивалентны и, следовательно, соблюдение зависимости типа  $w_p = a\sqrt{w_u} + bw_u$  не дает оснований для выбора между различными механизмами деструкции.

Зависимость  $w_p$  от  $w_u$  типа (7) или (8) наблюдалась в работе [3] при окислении полиэтилена в растворе. К сожалению, авторы при выводе формулы  $w_p = a\sqrt{w_u} + bw_u$  пренебрегли различием в поведении срединных и концевых радикалов во время деструкции и пришли к ошибочным выводам о механизме разрыва связи C—C, в частности, о том, что член, пропорциональный  $w_u$ , равен скорости деструкции цепи, происходящей при взаимодействии двух радикалов  $RO_2$ .

При ингибиранном окислении скорости инициирования и обрыва цепи пропорциональны концентрации ингибитора [IH] [4], т. е.

$$w_u = ak_0 [O_2][IH], \quad w_{rc} = k_r [IH] x_c \text{ и } w_{rk} = k_r [IH] x_k.$$

Если причиной разрыва цепи является распад  $X_c$ , то

$$w_p = k_{ck} x_c = \frac{ak_0 k_{ck} (k_{kc} + k_r [IH]) [O_2]}{k_r (k_{ck} + k_{kc} + k_r [IH])} \quad (9)$$

Согласно (9), в зависимости от соотношения между константами,  $w_p$  может не зависеть от концентрации ингибитора (при  $k_r [IH] \gg k_{ck} + k_{kc}$ ), линейно зависеть от нее (при  $k_{ck} \gg k_r [IH] \gg k_{kc}$ ) или изменяться с концентрацией по какому-то промежуточному закону.

Если причиной разрыва цепи является распад гидроперекисных групп, то полагая, как и выше,  $k_{cc} = k_{2c} = k_c$ , а также считая, что константы взаимодействия с ингибитором  $k_r$  для всех радикалов равны между собой, находим согласно (6)

$$w_p = \rho_6 w_b = \rho_6 \left\{ ak_0 [IH] [O_2] + \frac{ak_0 k_c}{k_r} [O_2] \right\}, \quad (10)$$

где

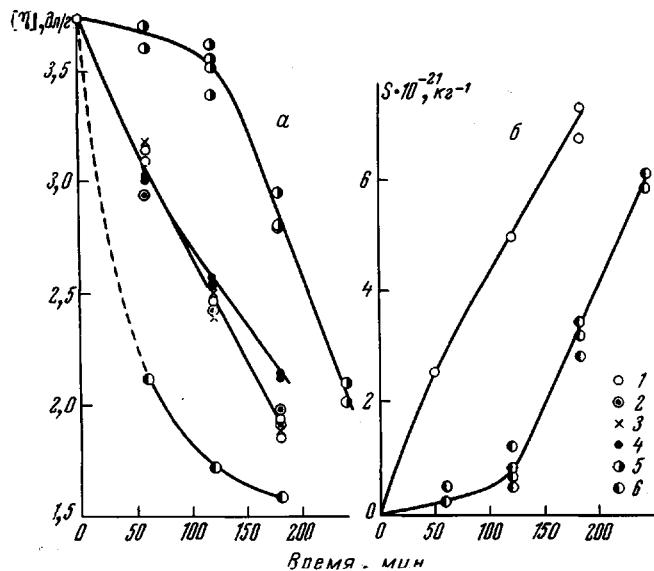
$$\rho_6 = 1 - (1 - \rho_1)^v_6 = 1 - (1 - \rho_1)^{1+k/(k_r [IH] + k_{cc})} \quad (11)$$

(здесь  $k$  — константа скорости реакции радикала  $X_c$  с соседним звеном той же макромолекулы).

Ранее мы показали, что при окислении полипропилена, содержащего сильный антиоксидант,  $w_p$  пропорциональна концентрации антиоксиданта (ингибитора) [4, 5]. Попытка замедлить деструкцию путем уменьшения  $\rho_1$ , для чего в полипропилен, кроме основного антиоксиданта, вводили восстановитель гидроперекиси (дидецилсульфид), оказалась неудачной, и в работе [4] мы отдали предпочтение первому механизму деструкции. В настоящей работе мы предприняли повторную попытку замедлить деструкцию полипропилена во время периода индукции ингибиранного окисления добавкой эфира фосфористой кислоты (дифенилизооктилфосфита), также являющегося восстановителем гидроперекиси [6].

Полипропилен с молекулярным весом 150 000 и антиоксидант 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (т. пл. 127°) очищали, как описано в [5]; дифенилизооктилфосфит ( $n_D^{20}$  1,526) и другие вещества использовали без специальной очистки. Методика работы не отличалась от описанной ранее [4].

Кривые изменения молекулярного веса полипропилена во время периода индукции ингибионного окисления при 200°, давлении кислорода 300 мм рт. ст. и начальной концентрации фенола 0,023 моль/кг приведены на рисунке, из которого видно, что при окислении полипропилена в присутствии индивидуального фенола



Изменение характеристической вязкости  $[\eta]$  (а) и рост числа разрывов полимерной цепи  $S$  (б) в периоде индукции окисления полипропилена, ингибированного фенолом (0,023 моль/кг) с различными добавками: 1 — без добавок; 2 — с 0,05 моль/кг терефталевой кислоты; 3 — с 6 вес.%  $\alpha$ -гексадекана; 4—6 — с 0,05 моль/кг дилаурилтиодипропионата, дифенилизооктилфосфита, гексаметилендиамина соответственно

молекулярный вес быстро падает. На скорость падения молекулярного веса не влияют добавки 6 вес.% нормального углеводорода,  $\alpha$ -гексадекана, а также 0,05 моль/кг органического сульфида, дилаурилтиодипропионата и терефталевой кислоты. В присутствии 0,05 моль/кг гексаметилендиамина скорость сильно возрастила. И только в присутствии дифенилизооктилфосфита (0,05 моль/кг) скорость падения молекулярного веса сильно уменьшилась. При этом начальная скорость деструкции полимерных цепей ( $w_p$ ), рассчитанная по изменению молекулярного веса [4], в присутствии фосфита снижалась в  $\sim 10$  раз.

Резкое снижение скорости деструкции под влиянием восстановителя гидроперекисных групп свидетельствует о том, что основным путем разрыва полимерных цепей является распад гидроперекисных групп, накапливающихся в ходе окисления, а распад радикалов  $RO_2^{\cdot}$  не вносит в этот процесс заметного вклада даже при 200°. Очевидно, распад гидроперекисных групп не обязательно сопровождается образованием свободных радикалов.

## Выводы

1. Рассмотрены закономерности деструкции полимерных цепей при различных механизмах разрыва связей С—С и показано, что различные механизмы разрыва связи могут приводить к одним и тем же зависимостям скорости деструкции от скоростей инициирования и обрыва цепи.

2. Показано, что эффективные восстановители гидроперекисных групп могут сильно снижать скорость деструкции полимерных цепей. Следовательно, основной причиной разрыва полимерной цепи является распад гидроперекисных групп.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4000, 1957.
2. Л. Л. Ясина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, **10**, 435, 1969.
3. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., **A11**, 1622, 1969.
4. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **B9**, 352, 1967.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., **4**, 1228, 1962.
6. Р. П. Юревичене, Диссертация, 1968.

УДК 541.64 : 542.954 : 547.446

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРОВ — ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОЛЕЙ ГУАНИДИНА С АЛЬДЕГИДАМИ

*Е. Е. Никифорова, А. Б. Даванков, В. В. Коршак*

В последнее время возрос интерес к ионообменным материалам, растворимым в воде и органических растворителях [1], обладающим высокой реакционной способностью, обусловленной, очевидно, линейной структурой их молекул, большой концентрацией и доступностью функциональных групп, что обеспечивает быстрое протекание процессов ионного обмена или комплексообразования. Это свойство олигомерных полизелектролитов позволяет по-новому решать вопросы анализа, извлечения, концентрирования и разделения сложных смесей цветных и благородных металлов.

Впервые водорастворимые ионобменные смолы поликонденсационного типа были синтезированы Даванковым и Лауфер [2] и применены для осаждения комплексных анионов золота и серебра.

В работах [3, 4] показана возможность использования низкомолекулярных аминов жирного и ароматического рядов в качестве «жидких» слабоосновных анионитов, применяемых в процессах экстракции редких металлов для их выделения, очистки или разделения. Много работ посвящено получению водорастворимых анионитов химическими превращениями полистирола, поливинилтолуола, поливинилпиродина и поливинилпирролидина [5—9].

Синтез водорастворимых анионитов введением ионогенных групп в молекулу полимера или сополимера требует специальных условий проведения реакций химических превращений, предупреждающих межмолекулярное взаимодействие и образование нерастворимого полимера сетчатой структуры.

Получение водорастворимых ионитов полимеризацией и поликонденсацией веществ, содержащих ионогенные группы, не требует дополнительной обработки полимера или сополимера, сопровождающейся в большинстве случаев нежелательными побочными процессами. В связи с этим появилась необходимость в синтезе новых полимерных и олигомерных материалов, способных к комплексообразованию и ионному обмену.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию олигомерных водорастворимых соединений поликонденсаций солей гуанидина с формальдегидом.

Известно, что полионы, содержащиеся в растворах полизелектролитов, способны образовывать устойчивые комплексные ионы с двух- и трехвалентными ионами низкомолекулярных соединений [10]. Эта способность была подтверждена нами для олигомерных соединений, полученных поликонденсацией солей гуанидина (иминомочевины) с альдегидами.