

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б11, 693, 1969.
2. P. J. Flory, V. Crescenzi, J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 86, 146, 1964.
3. P. J. Flory, Statistical mechanics of chain molecules, International Publishers, 1969.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
5. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
6. J. E. Mark, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 138, 1964.
7. A. Cifferi, Trans. Faraday Soc., 57, 846, 853, 1961.
8. A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi, J. Polymer Sci., C15, 285, 1966; A. Nakajima, A. Saijo, J. Polymer Sci., 6, A-2, 735, 1968.
9. G. V. Schulz, A. Haug, J. Phys., Chem., 34, 328, 1962.
10. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
11. M. Kurata, W. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.

УДК 541.64 : 547.582.3

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОЛИЗОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

*A. A. Берлин, B. M. Кобрянский, B. M. Мисин*

Исследования полимеров с системой сопряжения (ПСС) позволили обнаружить влияние содержащихся в них парамагнитных центров на реакционную способность, каталитические и физико-химические свойства ПСС (эффект локальной активации) [1, 2]. Недавно было показано, что уменьшение концентрации свободных спинов ПСС при их использовании в качестве ингибиторов термоокисления дифенилметана, парафиновых углеводородов и полипропилена приводит к резкому падению из стабилизирующей активности. При этом период индукции термоокисления совпадает с индукционным периодом процесса гашения парамагнетизма ПСС [3, 4]. В связи с этим приобретает значительную актуальность вопрос о стабильности парамагнитных центров (ПМЦ) при различных энергетических воздействиях, радикальных и других реакциях ПСС, выяснение механизма процесса гибели ПМЦ и связанного с ним изменения структуры и свойств ПСС.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ПСС в основном на примере термолизованного полифенилацетилена (ПФАТ) с перекисью бензоила (ПБ).

Работу проводили на спектрофотометре СФ-4 с наборными и сварными кюветами с термостатированием  $\pm 1^\circ$  и на приборе ЭПР-2 с термостатированием  $\pm 2^\circ$ . Концентрацию ПФАТ меняли от  $10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, ПБ от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  моль/л. ПФАТ получали по методике [5] и термолизовали 0,5 часа при  $400^\circ$ . Полученный продукт имел молекулярный вес  $M_n = 410$ , определенный методом обратной эбулиоскопии, и концентрацию ПМЦ  $6 \cdot 10^{17}$  спин/г. ПБ очищали двукратным переосаждением из хлороформа в метанол и сушили в вакууме  $10^{-3}$  мм при  $20^\circ$ . Все остальные используемые в работе вещества очищали по стандартным методикам.

Из рис. 1 видно, что в присутствии ПФАТ на кривой выделения  $\text{CO}_2$  наблюдается индукционный период. Оказалось, что за время индукционного периода концентрация ПМЦ в ПФАТ уменьшается ниже пределов чувствительности прибора ЭПР-2. В дальнейшем после индукционного периода начинается выделение  $\text{CO}_2$ , но с меньшей скоростью, чем в отсутствие ПФАТ. Можно предположить, что отсутствие выделения  $\text{CO}_2$  объясняется большей скоростью взаимодействия образующихся при распаде ПБ радикалов с ПФАТ, чем распадом их на фенильный радикал и молекулу  $\text{CO}_2$ .

В результате реакции оптическая плотность ПФАТ в области длин волн  $> 500$  мкм падает, причем скорость уменьшения оптической плотности возрастает с ростом длины волны (рис. 2). На этом же рисунке (кривая 2) приведен спектр поглощения реакционной смеси после выдержки в течение 1 часа в инертной атмосфере при 20°. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что присутствие ПБ приводит к падению оптической плотности ПФАТ в области длин волн  $> 500$  мкм. Так как скорость распада ПБ в бензole при 20° очень мала, то надо полагать, что

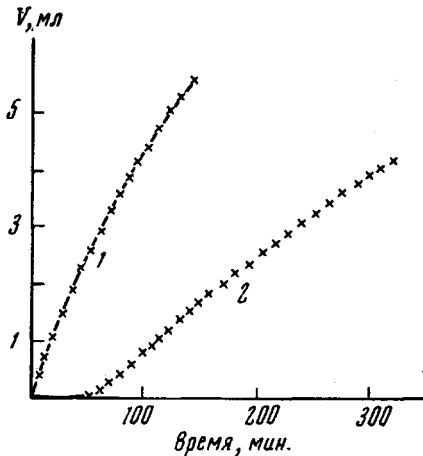


Рис. 1

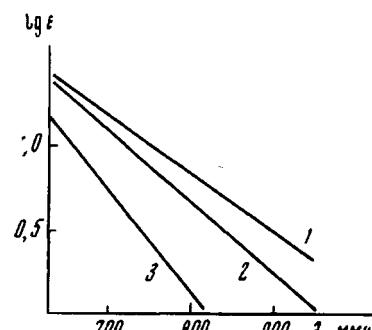


Рис. 2

Рис. 1. Кривые выделения  $\text{CO}_2$  при распаде ПБ в бензоле в отсутствие (1) и в присутствии ПФАТ (0,1 моль/л) (2); [ПБ] = 0,01 моль/л

Рис. 2. УФ-спектры растворов ПФАТ в бензоле в полулогарифмических координатах: ПФАТ (1); ПФАТ + ПБ (0,1 моль/л) после выдержки в течение 1 часа при 20 и 70° соответственно (2, 3); [ПФАТ] = 0,1 моль/л

присутствие ПФАТ влияет на скорость распада ПБ. Оказалось, что в присутствии ПБ в полимере уменьшается и концентрация ПМЦ. При эквимольном соотношении ПФАТ : ПБ (концентрация 0,1 моль/л) и 20° концентрация ПМЦ в ПФАТ падает от  $6 \cdot 10^{17}$  до  $10^{16}$  спин/г. Титрованием ПБ было установлено, что в присутствии ПФАТ перекись распадается при комнатной температуре и что концентрация разложившейся перекиси по порядку величины близка к концентрации ПМЦ в полимере. Распад ПБ в присутствии ПФАТ при комнатной температуре протекает без выделения  $\text{CO}_2$ . Тот факт, что выделение  $\text{CO}_2$  полностью отсутствует, свидетельствует о том, что на активных центрах полимера гибнут не один, а оба образующихся радикала. Оказалось, что при 20° полного исчезновения ПМЦ в полимере не происходит. Предельная концентрация ПМЦ в ПФАТ  $\approx 8 \cdot 10^{15}$  спин/г, причем в течение первого часа реакции достигается почти равновесная концентрация ПМЦ. Прекращение реакции при концентрации ПМЦ  $8 \cdot 10^{15}$  спин/г может быть связано или с малой активностью оставшихся ПМЦ, или с наличием полимерных ассоциатов. Последующее нагревание реакционной смеси приводит к полной гибели ПМЦ в полимере и уменьшению оптической плотности раствора до предельного значения (рис. 2, кривая 3). С исчезновением ПМЦ в полимере дальнейшее нагревание не приводит к изменениям в спектрах поглощения.

Как видно из рис. 3, кривые с концентрациями ПБ  $10^{-1}$  и  $10^{-2}$  моль/л совпадают, т. е. увеличение концентрации ПБ выше 0,1 от концентрации ПФАТ не приводит к дополнительным изменениям в спектрах поглощения. Совпадение кривых можно объяснить тем, что концентрация ПБ

$10^{-2}$  моль/л достаточна для того, чтобы в ПФАТ прореагировали все центры, активные в данных условиях, и увеличение концентрации ПБ не должно приводить к изменению в спектрах поглощения. При повышении температуры до  $70^\circ$  (рис. 3, б) положение кривых отношения оптических плотностей растворов ПФАТ до и после реакции с ПБ изменяется. Наблюдается пропорциональность между количеством введенной перекиси и уменьшением оптической плотности растворов при ведении реакции в течение 1 часа. Оказалось, что при проведении реакции в течение 20 час.

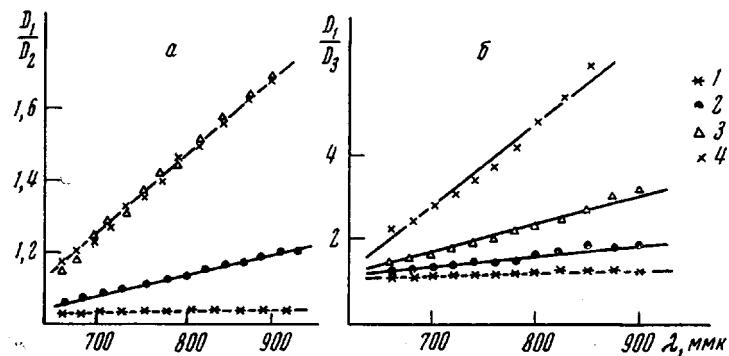


Рис. 3. Отношения оптических плотностей растворов ПФАТ до и после реакции с ПБ при  $20^\circ$  (а),  $70^\circ$  (б): [ПФАТ] = 0,1 моль/л; [ПБ] = 0,001 (1), 0,005 (2), 0,01 (3), 0,1 моль/л (4)

все кривые с концентрацией ПБ выше 5%, по отношению к концентрации ПФАТ, сливаются, при этом концентрация ПМЦ растворов падает ниже пределов чувствительности прибора ЭПР-2.

**Изменения концентрации ПМЦ и ширины линии сигнала ЭПР в ходе реакции при различных соотношениях ПФАТ : ПБ  
(Концентрация ПФАТ 0,1 моль/л)**

[ПБ], моль/л	Изменение концентрации ПМЦ $\cdot 10^{-17}$ , спин/г за время реакции, мин.						Изменение ширины линии сигнала ЭПР (э) за время реакции, мин.					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3	0,5	1	1,5	2	2,5	3
0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	7,56	7,56	7,56	7,56	7,56	7,56
$2 \cdot 10^{-3}$	5,6	5,03	4,81	4,63	4,47	4,29	7,42	7,31	7,22	7,13	7,00	6,84
$7 \cdot 10^{-3}$	5,2	4,0	3,71	3,46	3,07	2,84	7,29	7,01	6,84	6,70	6,59	6,44
$1,2 \cdot 10^{-2}$	4,98	2,92	2,61	2,29	2,07	1,93	6,97	6,37	6,22	6,12	6,04	5,94
$5,1 \cdot 10^{-2}$	2,85	2,13	1,83	1,52	1,34	1,12	6,67	6,37	6,16	6,03	5,90	5,81
$1 \cdot 10^{-1}$	2,67	1,81	1,49	1,12	0,98	0,88	6,49	6,31	6,12	5,93	5,79	5,68

Нами было обнаружено, что в ходе реакции параллельно с уменьшением концентрации ПМЦ в полимере происходит сужение линии сигнала ЭПР. В таблице приведены изменения концентрации ПМЦ и ширины линии сигнала ЭПР в ходе реакции при  $20^\circ$  для различных соотношений ПФАТ : ПБ. Так как ширина линии сигнала ЭПР определяется степенью делокализации неспаренного электрона по молекуле, то можно предположить, что наиболее делокализованные ПМЦ наименее реакционноспособны, а изменение ширины линии сигнала ЭПР в ходе реакции может служить подтверждением наличия в полимере различных по реакционной способности ПМЦ.

Для изучения влияния ПМЦ на протекание реакции изучали реакцию ПБ с четырьмя фракциями ПФАТ различного молекулярного веса и с различным содержанием ПМЦ во фракциях. Из рис. 4 видно, что при

одних и тех же концентрациях ПФАТ и ПБ степень превращения возрастает при переходе от первой к четвертой фракции, т. е. с ростом молекулярного веса и концентрации ПМЦ во фракциях.

Описанная выше реакция наблюдается не только в случае термолизованного ПФАТ, но и на многих других растворимых полимерах.

ПФАТ термический,  $M_n = 900$ ,  $[ПМЦ] = 1,2 \cdot 10^{17}$  спин/г; катализический,  $M_n = 1310$ ,  $[ПМЦ] = 1,9 \cdot 10^{17}$  спин/г; сополимер нафталина с бензолом,  $M_n = 760$ ,  $[ПМЦ] = 6,1 \cdot 10^{17}$  спин/г; полиантрацен термический,  $M_n = 630$ ,  $[ПМЦ] = 1,2 \cdot 10^{18}$  спин/г. В случае нерастворимых ПСС реакция распада ПБ также протекает, но только по поверхности поли-

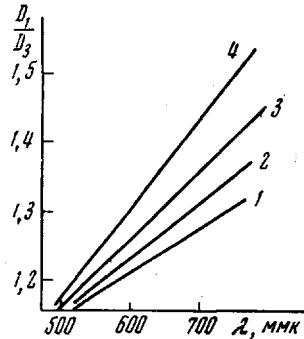


Рис. 4

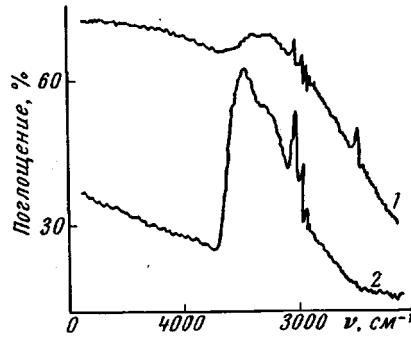


Рис. 5

Рис. 4. Отношения оптических плотностей растворов четырех фракций ПФАТ до и после реакции с ПБ. Время реакции 1 час,  $70^\circ$ .  $M_n = 340$  (1), 610 (2), 820 (3), 1000 (4);  $[ПМЦ] = 4,1 \cdot 10^{17}$  (1);  $7,0 \cdot 10^{17}$  (2);  $1,1 \cdot 10^{18}$  (3) и  $3,8 \cdot 10^{18}$  спин/г (4)

Рис. 5. ИК-спектры полихинонтиазина до (1) и после (2) реакции с ПБ.  $[ПБ] = 5\%$  от веса полихинонтиазина,  $20^\circ$

мера. На примере полихинонтиазина \* показано, что эффективность реакции зависит от степени измельчания образца. Реакция протекает и гетерофазно в бензole и при непосредственном смешении и растирании на вибромельнице. При концентрации ПБ 5% от концентрации полихинонтиазина содержание ПМЦ в полимере уменьшается на 20%. При этом наблюдается падение интенсивности фонового поглощения в ИК-области. Из рис. 5 видно, что в результате реакции интенсивность фонового поглощения резко падает. Таким образом, протекание реакции распада ПБ на поверхности ПСС может быть использовано для облегчения расшифровки ИК-спектров, в которых интенсивное фоновое поглощение мешает отнесению индивидуальных полос в спектре.

Из полученных экспериментальных данных можно предположить, что распад ПБ в присутствии ПСС протекает через стадию образования донорно-акцепторного комплекса, в котором понижается энергия распада перекисной связи. Можно провести корреляцию между распадом ПБ в присутствии ПСС и распадом ПБ в присутствии аминов [6]. Предположение, что распад ПБ идет через стадию образования донорно-акцепторного комплекса, подтверждается тем, что ПБ распадается в присутствии многих сильных доноров, причем скорость распада возрастает с ростом донорной способности молекул [7]. Можно предположить, что молекулы ПСС, содержащие неспаренный электрон, имеют пониженный потенциал ионизации и поэтому с такими молекулами образуется более прочный комплекс, в котором и происходит распад перекисной молекулы. В отсутствие ПМЦ потенциал ионизации полимера повышается и распад

\* Полихинонтиазин предоставлен А. Н. Гуровым.

прекращается. Вторая стадия реакции непосредственного взаимодействия активных центров полимера с перекисными радикалами определяется акцепторной способностью радикалов, образующихся при распаде перекиси. Подтверждением сказанного выше может служить то, что ПСС являются более эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции, чем термодеструкции, т. е. реакционная способность радикалов  $R\cdot$  и  $RO_2\cdot$  по отношению к ПСС резко различна [8].

Было обнаружено, что подобная реакция наблюдается не только с ПБ, но и с циклогексилпероксидикарбонатом.

### Выводы

Обнаружено, что перекись бензоила распадается в присутствии полимеров с системой сопряжения (ПСС); взаимодействие ПСС с перекисными радикалами приводит к гибели парамагнитных центров.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
2. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, № 7, 1313.
3. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, В. П. Яркина, В. М. Кобринский, Кинетика и катализ, 11, 241, 1970.
4. А. Н. Иванов, Диссертация, 1969.
5. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
6. С. П. Тамбараин, Л. Г. Казарян, Ж. общ. химии, 3, 222, 1933.
7. Р. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2299, 1947.
8. А. А. Берлин, С. И. Басс, Ж. физ. химии, 39, 2281, 1965.

УДК 541.64 : 535.82

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОЩАДИ ФАКТИЧЕСКОГО КОНТАКТА МЕЖДУ ПОЛИЭТИЛЕНОМ И СТЕКЛОМ

*Н. А. Константинова, В. В. Лаврентьев, В. Л. Вакула\**

Площадь фактического контакта  $S$  — одна из важнейших характеристик адгезии, трения и других явлений, протекающих при контактировании двух тел [1—3]. Поэтому ее изучению в настоящее время уделяется большое внимание.

Цель настоящей работы — исследование кинетики формирования  $S$  полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в широком диапазоне температур и удельных нагрузок при контактировании его с гладкой твердой поверхностью.

Площадь фактического контакта определяли методом Мехау [1] в области температур от комнатной до 100° и относительных нагрузок до 12 кГ/см<sup>2</sup>. Образцы из ПЭНП имели либо цилиндрическую форму размерами 8×10, либо вырезались из ПЭНП пленки толщиной 1 мм. Степень шероховатости образца задавалась примерно одинаковой и соответствовала V 9 чистоты поверхности по ГОСТУ. Второй поверхностью контакта являлась стеклянная пластиника с чистотой поверхности V 12. Для регистрации степени шероховатости поверхности на профилометре завода «Калибр» снимали продольные и поперечные профилограммы [1].

\* В работе принимала участие Л. М. Бурдюкова.