или ВМА способствует некоторому ускорению реакции, тогда как ВМАЗ и особенно ВМСБ замедляют реакцию. Такое различие в поведении этих мономеров можно объяснить, оценивая их участие в реакциях инициирования и обрыва. Как показывает расчет по полному уравнению Абкина [7], у ВМАЗ и ВМСБ константы скорости инициирования снижаются, а коэффициенты перекрестного обрыва возрастают, что и приводит к снижению суммарной скорости сополимеризации (табл. 2).

Выводы

1. Изучена сополимеризация винилацетата (ВА) с новыми мономерами винилалкиловыми эфирами дикарбоновых кислот (ВАЭ). Показано, что относительная реакционноспособность мономеров мало чувствительна к размеру ацильной группы. Константы сополимеризации ВАЭ в 1,5—2 раза выше, чем у ВА.

2. Исследована кинетика сополимеризации. Установлено, что с увеличением размеров молекулы ВАЭ снижаются константы скорости инициирования, возрастают коэффициенты перекрестного обрыва и суммарная энергия активации, что приводит к снижению общей скорости процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский проектный институт мономеров

Поступила в редакцию 2 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, Н. В. Фомина, А. П. Чукур, Ж. общ. химии, **32**, 795, 1962; **33**, 934, 1963.
2. Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, Н. В. Фомина, А. П. Чукур, Высокомолек. соед., **5**, 1008, 1963.
3. Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солоп, Высокомолек. соед., **A10**, 521, 1968.
4. Г. Н. Фрейдлин, М. Н. Адамова, Высокомолек. соед., **A9**, 1531, 1967.
5. М. Д. Гордонов, З. И. Эффель, Г. Н. Фрейдлин, М. Н. Адамова, Авт. свид. 169784, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 7, 103; К. А. Заславский, Г. Н. Фрейдлин, Будивельни материалы и конструкции, 1967, № 112.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
7. И. С. Дорохина, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Высокомолек. соед., **5**, 385, 1963.

УДК 541.64 : 547.024

КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ОЗОНИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков

Известно, что деструкция насыщенных полимеров под действием облучения [1, 2], в результате механической обработки [3, 4], при термоокислении [5] и в атмосфере озона [6, 7] протекает по свободно-радикальному механизму, причем одним из главных промежуточных продуктов процесса являются перекисные радикалы. Поскольку дальнейшие превращения перекисных радикалов приводят к разрыву цепи макромолекулы и образованию функциональных групп в полимере, то вопрос о преобладающем характере того или иного механизма их гибели представляет значительный интерес.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования нами был использован порошкообразный поливинилциклогексан (ПВЦ), полученный на каталитической системе [Al(*изо*-C_4H_9 + + $TiCl_4$], имеющий удельную поверхность 52 $м^2/г$ и $M = 300\,000$. Методика получения озона описана ранее [6]. Образец, помещенный в стеклянную ампулу с оттянутым концом, озонировали при 25°, после чего прекращали подачу озона, быстро охлаждали ампулу жидким азотом и переносили ее в резонатор ЭПР-спектрометра. Концентрацию радикалов измеряли по спектрам ЭПР. Для определения абсолютного количества свободных радикалов производили сравнение величины их сигнала с сигналом стандартного образца стабильного азотокисного радикала.

Обсуждение результатов

Результаты опытов по изучению гибели перекисных радикалов в ПВЦ (степень кристалличности $\varkappa = 20\%$) на воздухе для различных температур представлены на рис. 1, *а*. Как следует из рисунка, после прекращения подачи озона концентрация радикалов постепенно уменьшается, при этом изменения формы ЭПР-спектра не происходит. С целью выяснения порядка реакции кинетические кривые были построены в координатах $[RO_2]_0 / [RO_2]_t - t$ (рис. 1, *б*). Видно, что скорость гибели перекисных радикалов строго подчиняется закону второго порядка. Измеряя абсолютные начальные концентрации радикалов, удалось определить значения кинетических параметров реакции, а из температурного хода константы скорости оценить энергию активации гибели радикалов. Таким образом, зависимость константы скорости от температуры можно описать формулой *

$$k / \delta = (4 \pm 1) \cdot 10^{-11} \exp \{-(10\,000 \pm 1000) / RT\} \quad см^3/сек$$

Образующиеся при озонировании перекисные радикалы жестко связаны с полимерной матрицей, и при температурах ниже температуры стеклования их подвижность явно недостаточна для того, чтобы объяснить наблюдаемую на опыте скорость рекомбинации. При озонировании полиэтилена и полистирола [8, 7] отношение суммы продуктов окисления к количеству поглощенного озона близко к единице, что позволяет считать вклад эстафетной передачи в транспорт свободной валентности незначительным. Исследование процессов накопления продуктов озонирования в полиэтилене и полистироле [7, 8] показало, что кинетика образования перекисных соединений хорошо согласуется с предположением о преимущественном распаде первичных перекисных радикалов. Данные о распаде RO_2 в окисляющихся полимерах были также получены в работе [9]. По-видимому, при низких температурах миграция свободной валентности определяется главным образом реакциями, следующими за распадом перекисных радикалов, и включает в себя последовательность ряда элементарных стадий

$$RH + O_3 \xrightarrow{k_0} RO_2^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \quad (1)$$

$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_1} ROOH + R^{\cdot} \quad (2)$$

$$R^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2^{\cdot} \quad (3)$$

$$RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_p} R^{\cdot}_{пр} + \text{продукты} \quad (4)$$

$$R^{\cdot}_{пр} + RH \xrightarrow{k_3} R^{\cdot} + \text{продукты} \quad (5)$$

$$R^{\cdot}_{пр} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_г} \text{продукты} \quad (6)$$

$$R^{\cdot}_{пр} + R^{\cdot}_{пр} \xrightarrow{k_г'} \text{продукты} \quad (7)$$

---

* Значение константы рассчитано с точностью до безразмерного множителя, который определяется из уравнения $\delta = V / sl$, где V — объем полимера; s — поверхность образца, а l — средняя толщина поверхностного слоя, в котором сосредоточены радикалы.

Промежуточными радикалами $R^{\cdot}_{пр}$ являются оксирадикалы, перекисные радикалы со свободной валентностью на конце цепи или низкомолекулярные радикалы. Они обладают значительной подвижностью и в результате встречи с другими радикалами происходит гибель свободной валентности. При стационарных концентрациях $[R^{\cdot}]$ и $[R^{\cdot}_{пр}]$ при условии, что

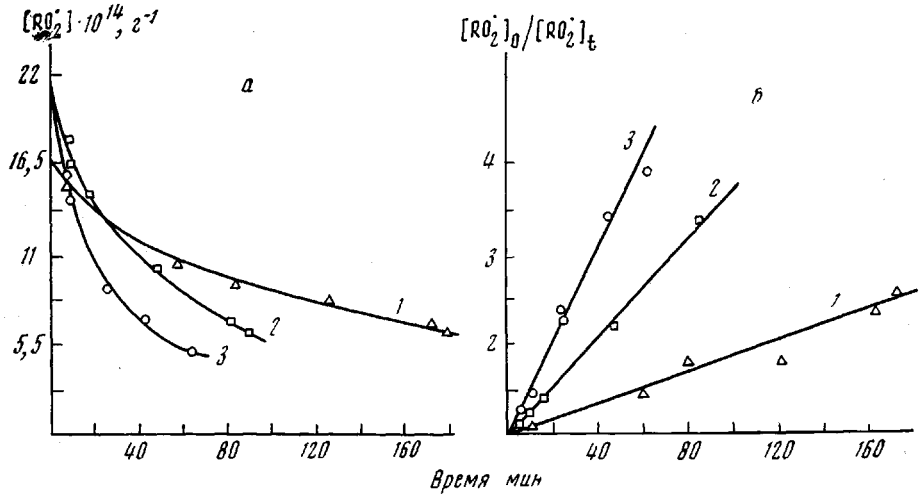

Рис. 1

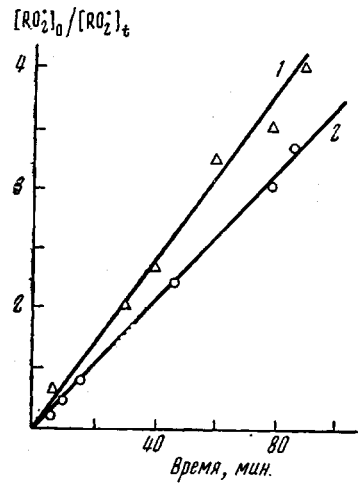

Рис. 2

Рис. 1. Кинетика гибели перекисных радикалов в ПВЦ:
а — изменение концентрации $[RO_2]$ в процессе гибели; *б* — спрямление кинетических кривых в координатах уравнения реакции второго порядка: *1* — —10, *2* — 0, *3* — 14°

Рис. 2. Кинетика гибели перекисных радикалов при 0° в образцах ПВЦ при степени кристалличности 45 (*1*) и 20% (*2*); $[RO_2]_0 \times 10^{14} = 18$ (*1*) и 21 (*2*) $см^{-3}$

скорость реакции (7) мала из-за низкой концентрации $[R^{\cdot}_{пр}]$, а озон в системе отсутствует, получаем

$$-d[RO_2] / dt = 2k_р k_г [RO^{\cdot}_2]^2 / (k_3[RH] + k_г[RO_2])$$

Реакция радикала $R^{\cdot}_{пр}$ с макромолекулой более вероятна, чем реакция рекомбинации двух радикалов, т. е. в том случае, когда $k_3[RH] \gg [RO^{\cdot}_2]k_г$, перекисные радикалы гибнут по закону второго порядка

$$-d[RO^{\cdot}_2] / dt = 2k_р k_г [RO^{\cdot}_2]^2 / k_3[RH]$$

Анализ литературных данных [10, 11] показывает, что в полимерах, содержащих аморфные и кристаллические области, рекомбинация перекисных радикалов, равномерно распределенных по объему образца, не соответствует ни первому, ни второму порядку. В этом случае процесс рекомбинации можно представить суперпозицией двух реакций второго порядка с различными константами скорости для аморфной и кристаллической областей. Однако при изучении гибели радикалов, образовавшихся в ПВЦ (рис. 2), под действием озона отклонения от закона второго порядка не наблюдались. Видимо, вследствие высокой лабильности связи С—Н у третичного окисла углерода в ПВЦ, а также малого времени озонной экспозиции, перекисные радикалы при озонолизе сосредоточены лишь в поверхностном слое образца. Толщина этого слоя в аморфных областях, за счет разницы в коэффициентах диффузии озона, значительно больше, чем в кристаллических, и здесь находится подавляющее большинство радикалов. Поэтому кинетические кривые их гибели точно описываются законом, соответствующим бимолекулярной реакции, а величина энергии активации, полученная в настоящей работе, и величина указанная Воеводским [10] для гибели перекисных радикалов в аморфной фазе тефлона, практически совпадают.

В заключение авторы выражают благодарность В. Клейнеру за интерес к работе и предоставленные образцы полимера.

Выводы

1. Кинетика гибели перекисных радикалов, генерированных озоном в поливинилциклогексане, подчиняется закону второго порядка.

2. Предложен механизм гибели свободной валентности в насыщенных полимерах при низких температурах, включающий в качестве основной стадии распад первичных перекисных радикалов.

3. Показано, что перекисные радикалы при озонном инициировании сосредоточены преимущественно в поверхностном слое аморфных областей полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский. Высокомолек. соед., 1, 1634, 1959.
2. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., А12, 1505, 1970.
3. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Кинетика и катализ, 9, 1016, 1968.
4. С. Е. Бреслер, Успехи химии, 26, 720, 1967.
5. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская. Высокомолек. соед., 8, 1990, 1966; А9, 2083, 1967.
6. Т. В. Похолок, Р. М. Вихляев, О. И. Карпухин, С. Д. Разумовский, Высокомолек. соед., Б11, 692, 1969.
7. С. Д. Разумовский, О. И. Карпухин, А. А. Кефели, Т. В. Похолок, Г. А. Заиков, Высокомолек. соед., А13, 782, 1971.
8. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 2413, 1972.
9. Н. А. Бах, В. В. Сараева, Ж. физ. химии, 32, 216, 1958.
10. М. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 3, 882, 1961.
11. I. D. Auerbach, L. Sanders, Polymer, 8, 579, 1969.