

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Бойко, В. К. Коршак, С. А. Павлова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2435.
2. K. Gerke, G. Reinisch, Faserforsch. und Textiltechn., 17, 201, 1966.
3. G. Reinisch, G. Rafler, G. Timofeeva, Angew. Makromolek. Chemie, 7, 110, 1969.
4. M. L. Haggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
5. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
6. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
7. G. W. Schulz, Z. phys. Chem., 46B, 1937, 1940.
8. M. Teichgraber, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 249, 1968.
9. L. I. Gosting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1958, 1952.
10. N. Gralen, Sedimentation and diffusion measurements on cellulose and cellulose derivatives, Upplala, 1940.
11. P. I. Flory, Chem. Revs., 39, 137, 1946.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы исследования молекулярных весов и полидисперсности, «Наука», 1964.

УДК 541.(64+024)

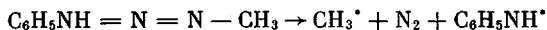
### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ МЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ДЕГИДРОПОЛИАЦЕНАФИЛЕНОМ

*С. И. Бейлин, Н. Н. Елисеева, С. Б. Гольштейн,  
Т. Г. Самедова, Б. А. Долгоплоск*

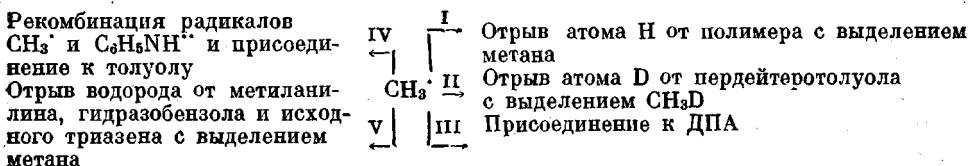
Ранее сообщалось [1], что при термическом распаде полиаценафтилена протекает реакция дегидрирования полимерной цепи выделяющимся аценафтиленом с количественным переходом последнего в аценафтен. В результате образуется растворимый в углеводородах дегидрополиаценафтилен (ДПА), содержащий в основной цепи систему сопряженных двойных связей. Было установлено, что ДПА является ингибитором термодеструкции ряда полимеров [2] и что парамагнитные частицы, содержащиеся в ДПА, не только не расходуются, но в некоторых случаях их содержание возрастает при взаимодействии ДПА со свободными алкильными радикалами [3]. Данная работа посвящена исследованию реакций свободного метильного радикала с ДПА с целью изучения механизма ингибирующего действия полисопряженных полимерных систем.

Источником свободных радикалов служил метилфенилтриазен (МФТ). Анализ газообразных продуктов реакции (метан, азот) осуществляли хроматографически, как описано ранее [3], а при использовании в качестве растворителя дейтерированного толуола — с помощью масс-спектрометра. Спектры люминесценции снимали на флюориметре «Jobin et Iyon».

Как известно, МФТ распадается при нагревании согласно уравнению



Образующийся метильный радикал может участвовать в следующих реакциях:



Как было показано ранее [3], при распаде МФТ в кумоле выход метана составляет около 60% и остается постоянным с увеличением глубины распада триазена. В присутствии ДПА предельный выход метана (около 60%) достигается только после превышения ~30% глубины распада МФТ, что связано с «поглощением» метильных радикалов ДПА. В связи с этим представилось возможным на основании определения выхода метана количественно оценить долю реакций свободных радикалов с ингибитором. Этот принцип был использован и в данной работе.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

При сравнении результатов опыта 1 с опытом 2 видно, что при переходе от толуола к пердейтеротолуолу суммарный выход метана и дейтерометана снижается от 50 до 30 %. Эти результаты связаны с проявлением кинетического изотопного эффекта при отрыве метильным радикалом атомов водорода и дейтерия от связей C—H и C—D соответственно. Указанный эффект проявляется и в реакциях с радикалами RO<sup>·</sup> [4]. Это приводит к увеличению доли реакций IV и V. Из опыта 2 следует, что

Таблица 1

**Взаимодействие метильных радикалов с ДПА**  
в растворе при 110°  
(Мольное отношение [МФТ] : [двойные связи в  
ДПА] : [растворитель] = 1 : 5 : 790)

Опыт, №	Растворитель	$\frac{\text{CH}_4}{\text{N}_2}$ , %		$\frac{\text{CH}_4}{\text{CH}_3\text{D}}$ , %	$\frac{\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{D}}{\text{N}_2}$ , %
		$\frac{\text{CH}_3\text{D}}{\text{N}_2}$ , %	среднее значение		
1 *	Толуол	50	—	—	50
2 *	Пердейтеро-толуол	11,6	18,5	0,63	30
3 **	Пердейтеро-толуол	11,3	2,8	4,03	14

\* Без ДПА. \*\* В присутствии ДПА.  
Примечание. ДПА содержит 31 % двойных связей от теоретич., [МФТ] =  $5,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л; глубина распада МФТ = 42 %.

Таблица 2

**Взаимодействие метильного радикала с ДПА в дитолилметане**  
(Мольное отношение [МФТ] :  
[двойные связи в ДПА] :  
[дитолилметан] = 1 : 5 : 300;  
[МФТ] =  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Степень де-гидрирова-ния ДПА, %	$\frac{\text{CH}_4}{\text{N}_2}$ , %		B *	
	110°	200°	110°	200°
1	87	49	—	—
50	21	40	43	18
20	20	62	46	35
6	15	29	60	41

\* В — рассчитанное количество метильных радикалов (%), присоединившихся к ДПА.

11,6 % от общего количества генерированных метильных радикалов расходуется на отрыв атома H от групп N—H (реакция V) и 18,5 % — на отрыв атома дейтерия от пердейтеротолуола (реакция II). Всего в реакциях отрыва водорода и дейтерия участвуют ~ 30 % метильных радикалов. Остальные метильные радикалы расходуются в реакции IV.

В присутствии ДПА (опыт 3) наблюдается резкое снижение выхода CH<sub>3</sub>D и увеличение соотношения CH<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>D. Отсюда следует, что ДПА обладает сильно выраженной способностью к улавливанию свободных радикалов за счет реакций с двойными связями и к реакциям передачи цепи за счет подвижных атомов H, сопряженных с связями C=C. Протекание последней реакции (отрыва атома H) приводит к сохранению выхода метана.

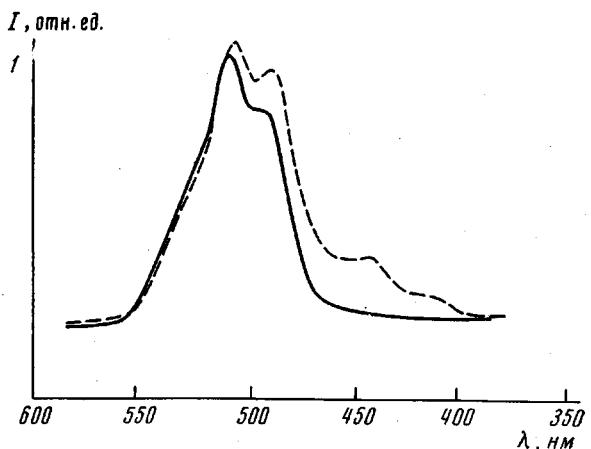
Представлялось важным выяснить относительную реакционность коротких и более длинных блоков сопряжения в ДПА в реакциях присоединения CH<sub>3</sub><sup>·</sup>. С этой целью нами были сняты и проанализированы спектры люминесценции исходных образцов ДПА [5] и образцов, обработанных метильным радикалом.

Из рисунка видно, что после обработки ДПА в кумоле двукратным по отношению к двойным связям избытком метильных радикалов при 110° практически исчезают максимумы излучения 412 и 438 nm, характеризующие короткие блоки сопряжения (количество двойных связей в блоке *n* равно 2–3 и 3–4 соответственно). Более длинные блоки сопряжения с *n* = 4–5 (470–480 nm) и 5–6 (520 nm) практически не изменяются. Это свидетельствует о том, что метильный радикал присоединяется к наиболее реакционным блокам сопряжения, количество двойных связей в которых равно 2–4.

В связи с тем, что ингибирующее действие ДПА на процесс термической деструкции полимеров проявляется при температурах выше 300°, представлялось важным выяснение влияния температуры на соотношение

реакций отрыва атома Н и присоединения радикалов. С этой целью была проведена серия опытов, представленных в табл. 2. Опыты при 200° проводили путем постепенной (капельной) подачи раствора МФТ в дитолилметане в реакционный сосуд, содержащий дитолилметан или раствор ДПА в последнем при 200°.

Из приведенных в табл. 2 значений *B* следует, что с ростом температуры доля реакций отрыва атома Н по отношению к реакциям присоединения метильного радикала растет.



Ингибирующее действие ДПА на процесс термического распада полимеров, по-видимому, связано с образованием более стабильных радикалов, возникающих как в результате присоединения полимерного радикала к ДПА, так и за счет отрыва атома Н от него.

### Выводы

1. При изучении реакций свободного метильного радикала с дегидрированным полиаценафтиленом (ДПА) в растворе дейтерированного растворителя установлено, что наряду с реакцией присоединения метила к двойным связям также интенсивно протекает реакция отрыва атома Н от полимера.

2. Наиболее реакционными блоками сопряжения в ДПА в реакции присоединения метильного радикала являются короткие блоки, содержащие 2—4 звена.

3. С ростом температуры доля реакций отрыва атома Н возрастает.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию  
21 IX 1971

### ЛИТЕРАТУРА

- И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, М. П. Тетерина, Г. П. Карпачева, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН ССР, 191, 362, 1970.
- И. П. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН ССР, 194, 339, 1970.
- Н. Н. Елисеева, И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН ССР, 194, 1090, 1970.
- Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, «Мир», 1964, стр. 85.
- Т. Г. Самедова, И. Ф. Гавриленко, П. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Н. Н. Стефановская, Изв. АН ССР, серия химич., 1970, 682.