

мации наполнителя, поэтому скорость деформирования матрицы уменьшается и уменьшается действительная часть модуля (отрицательный знак суперпозиции).

Из физико-химических причин исследованного явления можно упомянуть увеличение дефектности полимерной сетки связующего, полимеризующегося в присутствии наполнителя [7].

Установленная эмпирически частотно-концентрационная суперпозиция в наполненном полимере может быть использована для исследования и прогнозирования влияния наполнителей на свойства наполненных полимеров при разработке полимерных материалов с заданными свойствами.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Hashin, Trans. Soc. Rheol., 9, 116, 1965.
2. В. Э. Згаевский, С. Я. Френкель, Ю. В. Зеленев, А. Л. Черняк, в сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 147.
3. Л. И. Хорошун, Механика полимеров, 1968, 78.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Н. И. Коржук, Высокомолек. соед., A16, 1629, 1974.
6. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
7. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.

УДК 541.64:547

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛПИРИДИНА ПРИ ИНИЦИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

A. A. Berlin, P. M. Aceeva, A. A. Ivanov,
A. B. Kотова

Известно, что олигомерные и высокомолекулярные соединения с развитой системой сопряжения способны эффективно тормозить радикальные процессы деструкции полимеров [1].

Однако до настоящего времени окончательно не установлена связь между строением и ингибирующей активностью полисопряженных систем (ПСС), роль парамагнитных центров (ПМЦ) ПСС в реакциях ингибирования деструктивных процессов, влияние молекулярного веса и ряда других факторов.

В настоящей работе исследована ингибирующая активность одного из представителей полимеров с ациклической системой сопряжения — поли-2-метил-5-этинилпиридин (ПЭП) при инициированном низкотемпературном (55—65°) окислении кумола. Представлялось целесообразным кинетическими методами выявить участие парамагнитных центров ПЭП в рассматриваемом процессе, а также показать влияние молекулярного веса на ингибирующую активность ПЭП.

Экспериментальная часть

ПЭП получали блочной полимеризацией 2-метил-5-этилпирицина в запаянных стеклянных ампулах при $170 \pm 1^\circ$ и 10^{-3} tor в течение 15 час. 2-Метил-5-этилпирицин синтезировали по методике, описанной в [2]. Использовали фракцию с т. кип. $(82-82,5^\circ)/20$ tor. ПЭП очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир, затем сушили до постоянного веса при $(20-40^\circ)/10^{-3}$ tor. Полученный полимер представлял собой светло-коричневый порошок, хорошо растворимый в органических растворителях, с т. пл. $160-165^\circ$, $M_n=1040$. Образец был подвергнут препаративному фракционированию методом гель-фильтрации [3] на колонке, заполненной полистирольным гелем марки СДВ-1-10³. В качестве элюента использовали ТГФ. Молекулярный вес ПЭП и фракций определяли в хлороформе методом измерения тепловых эффектов конденсации [4]. Кумол очищали по методике [5], $n_D^{20} 1,4920$. В качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), очищенный двойной перекристаллизацией из метанола.

Окисление кумола проводили при $55-65^\circ$ на волюметрической установке [6]. Давление кислорода в реакционных сосудах, встряхиваемых с частотой 150 мин^{-1} , поддерживали равным 760 tor; точность измерения скорости поглощения кислорода — 1—2%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода кумолом в присутствии ПЭП. Кривые характеризуются наличием индукционных периодов, величина которых пропорциональна концентрации ингибитора. После окончания индукционного периода окисление протекает с возрастающей скоростью, постепенно достигающей величины скорости неингибионного окисления кумола.

ПЭП проявляет более высокую ингибиющую активность по сравнению с образцом полифенилацетилена, имеющим $M_n=1000$ (рис. 1). По-видимому, более высокая активность ПЭП связана с наличием электронодонорного атома азота в ароматическом ядре заместителя.

Возрастание реакционной способности полимера с усилением его электронодонорных свойств может свидетельствовать в пользу образования на первой стадии ингибиования комплекса между RO_2^\cdot и ПСС. Предполагалось, что образование π -комплекса $[\text{RO}_2^\cdot \leftarrow \text{ПСС}]$ является обратимым [1]. Авторами было показано, что кинетическими методами можно установить, является ли образование такого комплекса обратимым. В том случае, если имеет место непосредственное присоединение радикала к молекуле ингибитора, зависимость начальной скорости окисления от исходной концентрации ингибитора должна подчиняться уравнению $[\text{In}]_0 / [(w_0/w)^2 - 1] = k_3 w / k_2 k_4 [\text{RH}]$, где w и w_0 — начальные скорости ингибионного и неингибионного окисления кумола; k_2 , k_3 и k_4 — соответственно константы скорости продолжения цепи, рекомбинации перекисных радикалов и взаимодействия перекисных радикалов с молекулой ингибитора. В случае образования обратимого π -комплекса между RO_2^\cdot и ПСС уравнение примет вид: $[\text{In}] / [(w_0/w)^2 - 1] = k_6 / k_2 k'_4 [\text{RH}] + k_3 w / k_2 k'_4 [\text{RH}]$, где k'_4 , k_6 — константы скорости образования и распада комплекса соответственно.

Согласно экспериментальным данным (рис. 2), реакция взаимодействия RO_2^\cdot с ПЭП необратима.

Можно оценить долю молекул ПЭП P , реагирующих в периоде индукции τ при окислении кумола, если предположить, что скорость расходования ингибитора w_a в периоде индукции является величиной постоянной. Тогда $P=w_a \tau / [\text{In}]_0$, где f — число радикалов, гибнущих на одной молекуле ингибитора, принято равным двум. При $60^\circ P=0,12$. Эта величина не зависит от концентрации ингибитора в пределах концентраций $(2-9) \cdot 10^{-3}$ моль/л и от температуры до 65° . Можно, однако, ожидать, что при более высоких температурах доля «активных» молекул ПЭП возрастет, так как увеличивается константа скорости взаимодействия пероксирадикалов с малоактивными молекулами полимера.

После окончания периода индукции в течение значительного промежутка времени наблюдается замедленное окисление кумола. По-видимому, на этом этапе в реакцию вступают менее активные молекулы ингибитора, чем израсходовавшиеся в индукционном периоде. Общее количество радикалов f' , погибших в период замедленного окисления кумола, в расчете на одну молекулу ингибитора может быть определено из соотношения:

$$f' = w_n \sum_{n=1}^{n=j} \alpha_j \tau_j / [In]_0,$$

где $\alpha_j = \frac{\text{скорость ингибирования}}{\text{скорость инициирования}} = 1 - (w/w_0)^2$ — доля радикалов,

погибших в процессе ингибирования за время τ_j . Константу скорости распада ДАК определяли из соотношения $\lg k = 15 - 30 \cdot 400 / 4,575 \cdot T$ (k — кон-

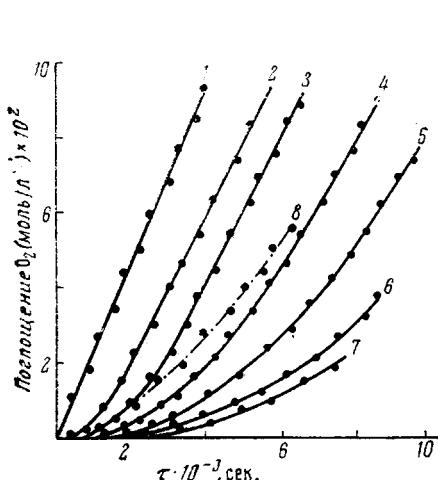


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода кумолом при различных концентрациях ПЭП; $[ДАК] = 0,075 \text{ моль/л}$:
 $[ПЭП] \cdot 10^{-3} = 0$ (1); 2 (2); 3 (3); 4, 6 (4); 6 (5);
 $7,8$ (6); 9 моль/л (7); $[ПФА] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (8)

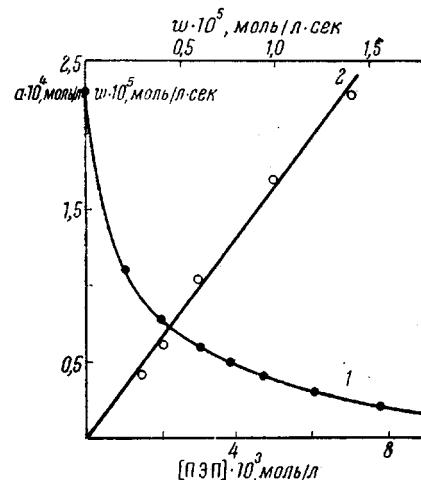


Рис. 2. Зависимости скорости инициированного окисления кумола (w) от концентрации ПЭП (1) и величины $a = [In]_0 / [(w_0/w)^2 - 1]$ от w (2); 60° , $[ДАК] = 0,075 \text{ моль/л}$

станта распада) [7]. Величина f составляет 1,2, практически не меняясь при изменении концентрации ПЭП от $1,65 \cdot 10^{-3}$ до $8,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ при $55-65^\circ$. Учитывая небольшую долю ПЭП, расходуемую в периоде индукции, можно предположить, что ПЭП является полидисперсной системой, и его макромолекулы различаются по своей радикальной реакционной способности. По-видимому, максимальную активность проявляют молекулы с наиболее развитой системой сопряжения. Сравнение электронных спектров поглощения растворов ПЭП в кумоле в присутствии ДАК, взятых до окисления и после периода индукции, показывает, что оптическая плотность в видимой области в периоде индукции резко падает, причем это уменьшение тем больше, чем больше длина волны (рис. 3). Вероятно, при взаимодействии ПЭП с перекисными радикалами происходит разрыв цепи сопряжения.

В таблице приведены данные о влиянии молекулярного веса ПЭП на ингибирующую активность при окислении кумола в присутствии $0,1 \text{ моль/л}$ ДАК при 60° . Как видно, с ростом молекулярного веса фракции

увеличивается период индукции и доля макромолекул, реагирующих с радикалами в индукционном периоде. Интересно отметить, что с увеличением молекулярного веса наблюдается возрастание концентрации ПМЦ в полимерных образцах, а также увеличение коэффициента экстинкции ε растворов ПЭП в бензоле. Эти факты свидетельствуют о том, что большую реакционноспособность проявляют молекулы с наиболее развитой системой сопряжения.

Интересно было проследить изменение концентрации ПМЦ в ПЭП в ходе инициированного окисления кумола. Уже в течение первых 2–

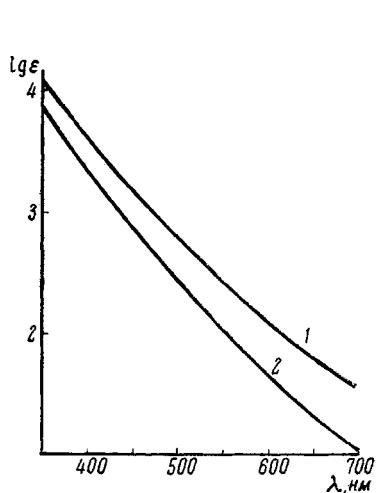


Рис. 3. Электронные спектры поглощения раствора ПЭП при 60° в кумоле в присутствии 0,1 моль/л ДАК до окисления (1) и после периода индукции (2)

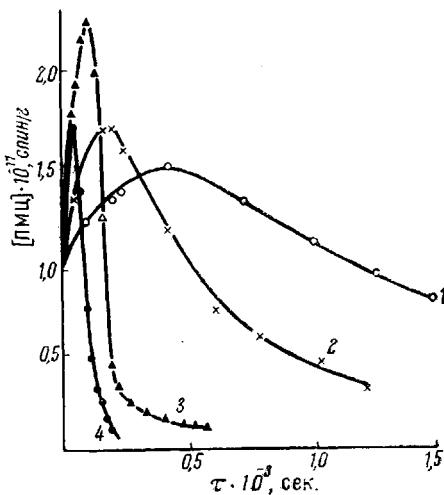


Рис. 4. Изменение концентрации ПМЦ в ПЭП при нагревании кумола в присутствии 0,1 моль/л ДАК в атмосфере аргона при 50 (1), 55 (2), 60 (3), 65 (4)

3 мин. окисления кумола при 60° концентрация ПМЦ падает с $9,55 \cdot 10^{16} \text{ спин/г}$ до величины ниже предела чувствительности прибора, в то время как τ составляет 60 мин. ($[\text{ПЭП}] = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$). Кривые изменения концентрации ПМЦ при нагревании того же раствора в атмосфере аргона имеют экстремальный характер (рис. 4).

Такой характер кривых может быть объяснен наличием двух конкурирующих процессов — увеличением концентрации ПМЦ за счет образования новых центров (например, в результате термической диссоциации слабых связей в ПСС) и расходованием ПМЦ при непосредственном взаимодействии с активными радикалами.

Контрольные опыты, проведенные в инертной атмосфере в отсутствие инициатора, показали, что концентрация ПМЦ возрастает примерно до тех же значений, что и в присутствии инициатора. По-видимому, главной причиной увеличения концентрации ПМЦ в начальный период нагревания растворов является термическая диссоциация некоторых молекул ПЭП по слабым связям.

Скорость расходования ПМЦ при 50–60° на значительных участках кривых подчиняется уравнению первого порядка. Константа скорости расходования ПМЦ при 60° составляет $4,65 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$. С увеличением температуры наблюдается появление участков, на которых скорость расходования ПМЦ приближается к постоянному значению, что связано с высокими скоростями инициирования.

**Ингибирующая активность различных фракций ПЭП
([ПЭП] = $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)**

\bar{M}_n	[ПМЦ] · 10^{-16} , спин/г	lg ε ($\lambda = 620$ нм)	$\tau \cdot 10^{-3}$, сек.	P
500	1,84	2,13	0,4	0,04
740	2,20	2,35	0,9	0,085
900	5,10	2,43	1,2	0,115
1040 *	9,55	—	1,25	0,12
1200	11,0	2,52	1,45	0,140

* Нефракционированный образец.

Скорость расходования ПМЦ полимера значительно возрастает при взаимодействии с перекисными радикалами и намного превышает скорость расходования диамагнитных молекул ПЭП.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 276, 1971.
2. А. Н. Кост, П. Б. Терентьев, А. В. Машенцева, Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЭА, 1964.
3. Г. Дегерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
4. Б. Г. Беленький, Л. Э. Виленчик, Д. Д. Новиков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
5. Н. М. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, 9, 766, 1968.
6. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР, 124, 833, 1959.
7. C. U. Bamford, W. C. Bard, A. D. Jenkins, P. E. Onyon, The kinetics vinylpolymerisation by radical mechanisms, London, 1958.

УДК 541.64:547.1'128

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ

**Л. Н. Олещенко, Л. Н. Максимова, В. И. Кошутин,
В. А. Смирнов**

В настоящее время имеется большое число работ по получению полимеров и сополимеров на основе циклопентадиена и его алкильных аналогов в условиях катионной полимеризации на различных катализаторах, изучены их физико-химические свойства и предложены методы их переработки в изделия [1, 2].

Кремнийсодержащие производные циклопентадиена, имеющие атом кремния непосредственно у системы кратных связей циклического заместителя, в условиях катионной полимеризации не изучены, хотя есть все