

соба приготовления образцов. Растворимость O_2 в кристаллической фазе по крайней мере на порядок меньше растворимости в аморфной. Удовлетворительное совпадение констант растворимости кислорода, найденных двумя принципиально различными методами, свидетельствует о корректности обоих методов и о том, что весь растворенный в объеме O_2 может участвовать в пост-радиационном окислении твердого полипропилена.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Michaels, R. B. Parker, J. Polymer Sci., 41, 53, 1959.
2. H. Yusuda, A. Peterlin, J. Appl. Polymer Sci., 17, 433, 1973.
3. С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., A14, 1715, 1972.
4. О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
5. W. Heinzel, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
6. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A16, 605, 1974.
7. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, гл. 6.
8. Полипропилен, под ред. В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева, «Химия», 1967, стр. 70.

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП В ВУЛКАНИЗАТАХ ПОЛИИЗОПРЕНА И ПОЛИБУТАДИЕНА

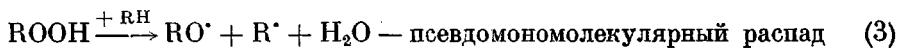
Е. А. Ильина, С. М. Кавун, З. Н. Тарасова

Ранее было показано, что центрами окислительной деструкции полидиенов являются алcoxирадикалы, образующиеся при распаде гидроперекисных групп [1]. До настоящего времени изучение кинетических закономерностей реакции распада гидроперекисей полимеров проводилось лишь на полиолефинах [2, 3]. Имеющиеся в литературе данные о распаде гидроперекисных групп в каучуках и вулканизатах весьма ограничены [4, 5] вследствие их высокой химической активности и экспериментальных трудностей, связанных с их определением в полимерной матрице.

Для накопления относительно высоких концентраций гидроперекиси полибутадиена (ПБ) и полизопрена (ПИ) был разработан следующий метод. Экстрагированные перекисные вулканизаты СКД и СКИ-3 истирали на приборе типа ИМИ-2 со стальным диском в качестве контртела. При механическом воздействии выступов истирающей поверхности на вулканизаты происходит разрушение материала. При этом, как было показано в [6], на поверхности отделяемых частиц образуются углеводородные радикалы, которые, реагируя с кислородом воздуха, согласно известной схеме окисления, превращаются в гидроперекисные группы* [7]. Преимущество этой методики заключается в том, что гидроперекиси образуются при комнатной температуре, при которой реакция их распада протекает с невысокой скоростью. Это позволяет получить гидроперекиси в количествах, достаточных для исследования. Кроме того, полимерные гидроперекиси возникают только в поверхностном слое отделяемых частиц, что облегчает определение их содержания иодометрическим методом. Рассчитанные при этом концентрации являются условными величинами, поскольку количества гидроперекиси, содержащиеся в поверхностном слое, относят ко всему объему отделяемой частицы. Однако для изучения кинетических закономерностей используются отношения концентраций, поэтому это обстоятельство не оказывает влияния на результаты эксперимента. Реакцию распада гидроперекиси проводили в вакууме (10^{-4} тор) в диапазоне температур 80—130°.

* Образование циклических перекисей за счет реакции присоединения пероксирадикала к двойной связи соседнего мономерного звена мало вероятно [1].

Разрушение полимерных гидроперекисей может происходить по трем возможным схемам



Механизм реакции зависит, очевидно, от структуры полимерной молекулы. Так, для полиэтилена характерна реакция (1) [3]. Полипропилен, имеющий слабо связанный атом водорода у третичного углеродного атома, распадается по схеме (3) [2]. В работе [1] выдвинуто предположение,

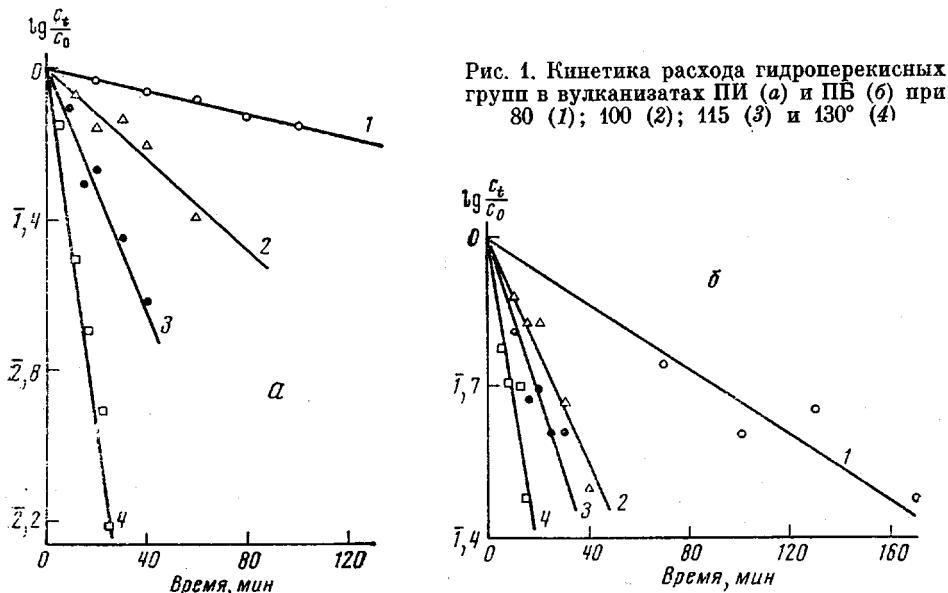


Рис. 1. Кинетика расхода гидроперекисных групп в вулканизатах ПИ (a) и ПБ (б) при 80 (1); 100 (2); 115 (3) и 130° (4)

что этот же механизм имеет место и при распаде гидроперекисей полидиенов, имеющих еще более реакционноспособный α -метиленовый атом водорода.

Как следует из рис. 1, кинетические кривые расхода гидроперекисей ПБ и ПИ хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах во всем диапазоне температур, что указывает на первый порядок изучаемой реакции. Таким образом, распад гидроперекиси по схеме (2) представляется маловероятным, т. е. реакция протекает по схеме (1) либо по схеме (3). В последнем случае распад гидроперекиси происходит псевдомономолекулярно, поскольку концентрация мономерных звеньев практически не меняется в ходе процесса.

Определенные из температурных зависимостей констант скоростей распада гидроперекисей (рис. 2) энергии активации процесса составили 11,1 ккал/моль для СКД и 18,4 ккал/моль для СКИ-3, что значительно ниже, чем для мономолекулярных (35–39 ккал/моль) и бимолекулярных (25–29 ккал/моль) реакций подобного типа [2, 3, 7]. Рассчитанные по уравнению Аррениуса предэкспоненты реакции оказались равными: в случае мономолекулярного распада $2,2 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ (СКИ) и $1,1 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (СКД), а в случае бимолекулярного (псевдомономолекулярного) распада — $1,7 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (СКИ-3) и $65 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (СКД). Очевидно, что полученные предэкспоненты также оказываются значительно более низкими, чем обычные, как для мономолекулярных (10^{12} – 10^{13} сек^{-1}), так и для бимолекулярных реакций (10^8 – $10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$) [7].

Такие различия в значениях энергий активации и предэкспонентов обусловлены существованием компенсационного эффекта в зависимости E и $\lg A$ реакции распада гидроперекиси в полимерной матрице. В этом случае «нормальные» значения E могут быть определены подстановкой в уравнение Аррениуса обычных значений предэкспонентов и экспериментальных значений констант скоростей реакции.

Энергия активации распада гидроперекиси полидиенов при расчете для мономолекулярного процесса оказалась равной 27–30 ккал/моль, а для

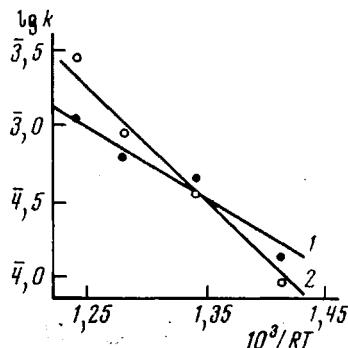


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости распада гидроперекиси в вулканизатах ПБ (1) и ПИ (2)

бимолекулярного — 22–27 ккал/моль. Сравнение полученных величин с обычными для подобных реакций позволяет сделать вывод, что распад гидроперекиси ПИ и ПБ протекает бимолекулярно (псевдомономолекулярно) с участием углеводорода полимера по схеме (3).

Ранее в работе [1] методом химической релаксации была определена скорость окислительной деструкции перекисных вулканизатов натурального каучука. Автор, исходя из предположения, что деструкция молекулярных цепей происходит в результате распада гидроперекиси, рассчитал константу скорости деструкции k_d из уравнения $w_d = k_d [\text{ROOH}] [\text{RH}]$, где w_d — экспериментально определенная скорость деструкции. Значение k_d оказалось равным $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (при 130°). Измеренная в настоящей работе величина псевдомономолекулярной константы скорости распада гидроперекиси ПИ при 130° составляет $2,68 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Хорошее совпадение приведенных констант служит прямым доказательством того, что окислительная деструкция молекулярных цепей эластомеров действительно обусловлена распадом гидроперекиси.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
5 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Кавун, Диссертация, 1969.
2. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 5.
3. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б12, 866, 1970.
4. J. Beniska, E. Staudner, Chem. zvesti, N, 330, 1963.
5. З. А. Синицына, Х. С. Богдансыян, Р. И. Милютинская, Высокомолек. соед., 6, 265, 1964.
6. Е. А. Ильина, С. М. Кавун, Чан Тхи Лоан, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., А15, 171, 1973.
7. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майвус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.