

## ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИНИТРИЛА АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ТВЕРДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников*

Разложение ДАК часто используется в научных исследованиях и в промышленности в качестве источника свободных радикалов для инициирования радикальных реакций в жидкой фазе [1–3], а в некоторых случаях и в среде твердого полимера [4]. Во всех случаях принимается, что выход свободных радикалов, образующихся при разложении ДАК, практически не зависит ни от концентрации самого ДАК, ни от концентраций других веществ, присутствующих в реакционной среде.

Как показали авторы [5], при разложении перекиси бензоила в твердом ПП и эффективная константа скорости, и выход свободных радикалов

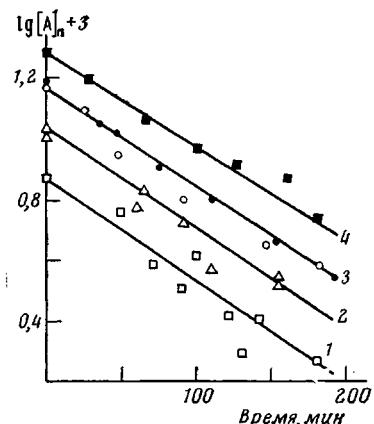


Рис. 1. Изменение концентрации ДАК в ПП во времени при 80°.  $[A]_n = 0,0071$  (1),  $0,0105$  (2),  $0,0155$  (3),  $0,0191$  моль/кг (4). На прямой 3 нанесены точки для реакции в присутствии фенилбензоата (0,1 моль/кг) и в отсутствие ( $\circ$ ). Здесь и в подписях к рис. 2 и 3 даны начальные концентрации веществ

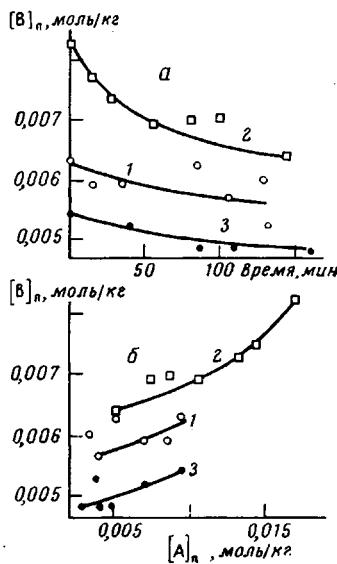


Рис. 2. Изменение концентрации фенил-β-нафтиламина  $[B]_n$  в ПП в присутствии ДАК от времени (а) и от текущей концентрации ДАК  $[A]_n$  (б) при 80°

$[A]_n = 0,0095$  (1, 3) и  $0,017$  моль/кг (2);  $[B]_n = 0,0064$  (1),  $0,0085$  ( $P_{O_2} = 15$  torr) (2) и  $0,0054$  ( $P_{O_2} = 150$  torr) (3)

зависят как от концентрации перекиси, так и от концентраций других веществ, растворенных в полимере, и рассмотрели теорию этого эффекта. С точки зрения этой теории можно ожидать проявления такой же зависимости и при разложении ДАК. Для проверки этого вывода мы изучили разложение ДАК в твердом изотактическом ПП.

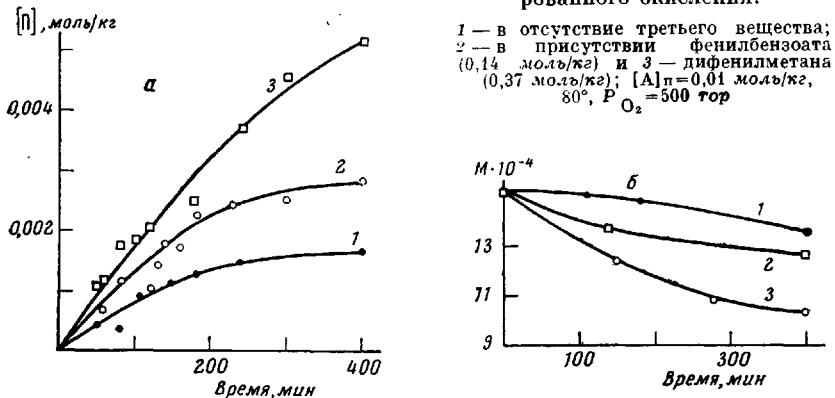
В работе использовали изотактический ПП «Моплен»,  $M=155\,000$  в виде пленок толщиной 0,06 мм, приготовленных прессованием в вакууме (максимальная температура  $-220^\circ$ , скорость охлаждения  $-3$  град/мин, давление на прессующих поверхностях  $\sim 30$  кг/см<sup>2</sup>, что исключало образование пустот). ДАК очищали перекристаллизацией из бензола. Пленки ПП насыщали ДАК из бензольного раствора при  $40^\circ$ , разложение проводили в вакууме в запаянных ампулах при  $80^\circ$ . За ходом реакции следили, определяя хроматографически количество азота, выделившегося при разло-

жении ДАК; в ряде опытов разложение проводили в атмосфере кислорода; ингибитор фенил- $\beta$ -нафтиламина определяли спектрофотометрически [6]; перекиси ПП — иодометрически [7].

Равновесная концентрация ДАК в ПП  $[A]_n$ , находящемся в бензольном растворе ДАК, связана с его концентрацией в бензоле  $[A]_c$  соотношением  $[A]_n = a[A]_c(1+b[A]_c)^{-1}$  с коэффициентами  $a=0,256 \text{ л/кг}$ ,  $b=12,6 \text{ л/моль}$  при  $40^\circ$ , предельная растворимость ДАК в ПП  $a/b=0,021 \text{ моль/кг}$ , согласно [8], не должна зависеть от температуры. Внесение в раствор ДАК фенилбензоата ( $2,0 \text{ моль/л}$ ) снижает концентрацию ДАК в полимере от  $0,018 \text{ моль/кг}$  до  $0,012 \text{ моль/кг}$  при  $[A]_c=0,6 \text{ моль/л}$ , при этом концентрация самого фенилбензоата в ПП составляет  $0,14 \text{ моль/кг}$ .

Как видно из рис. 1, кривые изменения концентрации ДАК в ПП в ходе разложения трансформируются в прямые линии в координатах первого

Рис. 3. Изменение концентрации перекисей  $[P]$  (а) и молекулярной массы ПП (б) в ходе инициированного окисления:



порядка ( $\lg [A]_n$  — время). Наклон прямых в пределах ошибки не зависит от начальной концентрации ДАК и не изменяется при внесении в полимер фенилбензоата, т. е. эффективная константа скорости разложения ДАК в ПП не зависит ни от концентрации самого ДАК, ни от концентрации вещества, ускоряющего распад перекиси бензоила в среде ПП [5]. Константа скорости разложения ДАК в ПП при  $80^\circ$  равна  $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ , вычисленная из температурной зависимости константы скорости эффективная энергия активации равна  $27,5 \text{ ккал/моль}$ .

Для изучения зависимости выхода свободных радикалов от концентрации ДАК в полимере мы использовали ингибиторный метод [9]. Для этого в ПП одновременно вносили ДАК и фенил- $\beta$ -нафтиламин, а в ампулу впускали кислород ( $15-150 \text{ torr}$ ). Результаты эксперимента приведены на рис. 2 в координатах концентрация ДАК — фенил- $\beta$ -нафтиламина. Из рисунка видно, что наклон кривых зависит от концентрации ДАК и изменяется в интервале от  $0,10$  (при  $[A]_n=0,01 \text{ моль/кг}$ ) до  $0,25$  (при  $[A]_n=0,017 \text{ моль/кг}$ ), т. е. если стехиометрический коэффициент ингибирования равен двум, то выход свободных радикалов при распаде молекулы ДАК в ПП изменяется от  $0,2$  до  $0,5$ .

Изменение скорости расходования ингибитора в ходе распада ДАК в ПС ниже температуры стеклования описано в работе [10]. Авторы объясняют это явление разным выходом радикалов из клетки в разных «зонах» полимера при отсутствии миграции частиц между зонами. В нашей работе [5] принимается, наоборот, существование равновесного распределения реагирующего вещества между участками, не нарушающего реакций.

Разложение ДАК в полимере, протекающее в атмосфере  $O_2$  в отсутствие ингибитора, инициирует окисление полимера. В ПС, по данным [10], концентрация гидроперекиси, накопившейся при окислении, однозначно

определенялась количеством распавшегося ДАК. В нашем случае скорость накопления гидроперекиси ПП и скорость изменения молекулярной массы ПП заметно возрастают при внесении в полимер фенилбензоата или дифенилметана (рис. 3), хотя только дифенилметан может окисляться кислородом, образуя гидроперекись.

Таким образом, несмотря на то, что константа скорости разложения ДАК в среде ПП не зависит от концентраций ДАК и других веществ, растворенных в этом полимере, выход свободных радикалов в этой реакции зависит от концентраций всех присутствующих веществ. Согласно теории [5], это означает, что скорости разложения молекул ДАК в различных элементах надмолекулярной структуры мало различаются, тогда как выход радикалов из клетки снижается в случае, если распад протекает в участках с нарушенным ближним порядком в относительном расположении макромолекул, окруженных более плотным, лучше упорядоченным веществом, из-за чего выход из клетки связан с преодолением добавочного потенциального барьера. Непостоянство выхода свободных радикалов при распаде низкомолекулярных инициаторов в полимерах следует учитывать при проведении количественных исследований.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bateman, A. L. Morris, Trans. Faraday Soc., 48, 1149, 1952.
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 50.
3. M. Carlier, L. R. Sochet, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 70, 260, 1973.
4. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 946, 1969.
5. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
6. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Тр. АН ЛитССР, Б3(58), 1969.
7. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 350, 1974.
8. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 60.
10. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, Высокомолек. соед., А15, 2210, 1973.

---

УДК 541.64:547.561

#### ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АΝΤИОКСИДАНТА — МОНОФЕНОЛА С ТЕМПЕРАТУРОЙ

*E. С. Торсунева, Ю. А. Шляпников*

Если считать, что в реакциях окисления ингибитор расходуется только на обрыв цепей окисления, то скорость расходования будет равна [1]

$$-\frac{di}{dt} = \frac{w_0}{\gamma}, \quad (1)$$

где  $i$  — концентрация ингибитора,  $w_0$  — скорость зарождения цепи, а  $\gamma$  — число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора, причем ни  $w_0$ , ни  $\gamma$  не зависят от  $i$ . Эффективная энергия активации расходования ингибитора  $E_{\text{eff}}$  будет при таком допущении равна истинной энергии активации элементарной реакции зарождения цепи.

Участие ингибитора в побочных реакциях, в частности в актах зарождения и разветвления цепи [2, 3], должно привести к увеличению скорости по сравнению с  $w_0\gamma^{-1}$ . Энергия активации расходования в этом случае