

мера не отличалась значительно от скорости полимеризации и текущая концентрация мономера не превышала 0,5 моль/л; концентрация катализатора по мере разбавления падала от $2 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Фракционирование золь-фракций каучуков осуществляли методом ступенчатой экстракции в колонке [5]; молекулярные массы выделенных фракций определяли по величине характеристической вязкости в толуоле по формулам, приведенным в работах [6, 7]. Определение микроструктуры фракций полизопрена проводили методом ЯМР на приборе «Bruker» (270 МГц); микроструктуру фракций полибутилена определяли методом ИК-спектроскопии.

На рисунке приведены зависимости содержания цис-1,4-структурь от логарифма молекулярной массы фракций полибутилена и полизопрена. Содержание цис-1,4-звеньев во фракциях каучуков увеличивается с ростом молекулярной массы фракций; при этом доля транс-1,4 и 3,4-звеньев соответственно уменьшается. Следует подчеркнуть, что весьма значительное снижение содержания цис-1,4-структурь наблюдается в области молекулярных масс менее ~ 20000 . В области молекулярных масс фракций промышленного каучука СКИ-3 от $\sim 2 \cdot 10^4$ до $\sim 1,5 \cdot 10^6$ содержание цис-1,4-звеньев увеличивается от $\sim 95\%$ до $\sim 99,5\%$.

Установленная закономерность может быть связана, как это отмечено в работе [1], с влиянием примесей, координирующих с переходным металлом, на процесс стереорегулирования и с гетерогенностью катализатора, имеющего активные центры, различающиеся константами скоростей элементарных реакций — роста и изомеризации. Причем во всех случаях соблюдается правило образования на более активных центрах макромолекул высокой молекулярной массы с повышенным содержанием цис-1,4-звеньев.

Полученная зависимость между молекулярной массой и микроструктурой предполагает также необходимость (при обсуждении различий свойств вулканизатов на основе каучуков разной молекулярной массы и ММР) учитывать всегда сопутствующие изменения этих параметров различия в микроструктуре.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
5 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, А. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 205, 387, 1972.
2. К. Л. Маковецкий, А. И. Редькина, Докл. АН СССР, 215, 1380, 1974.
3. И. Ш. Гузман, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., А17, 1932, 1975.
4. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 229, 119, 1976.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
6. A. Chirica, Chimica e Industria, 46, 53, 1964.
7. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Моссевичкий, Высокомолек. соед., 5, 1049, 1963.

УДК 541(64+14)

О МЕХАНИЗМЕ ТОРМОЖЕНИЯ ДИБУТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НИКЕЛЯ РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Выстрицкая Е. В., Карпухин О. Н.

Дибутилдитиокарбамат никеля известен как эффективный светостабилизатор полимерных материалов, однако механизм его защитного действия пока не установлен. Поэтому представляет интерес исследование действия этого стабилизатора в различных модельных реакциях в полимерах. Такое исследование позволяет выявить специфическое влияние

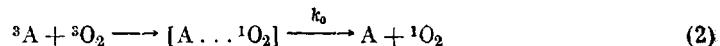
твердой полимерной матрицы на тот или иной возможный механизм стабилизации.

Ранее нами было изучено влияние полимерной матрицы на тушение дибутилдитиокарбаматом никеля (ДБДТК Ni) синглетно-возбужденного состояния кислорода на модельной реакции фотоокисления ароматических углеводородов с конденсированными ядрами [1]. Было обнаружено, что эффективность тушения в твердом полимере падает по сравнению с жидкой фазой более чем в тысячу раз.

В настоящей работе показано, что создание в системе больших концентраций ДБДТК Ni ($\geq 10^{-2}$ моль/л) приводит к искажению формы кинетических кривых фотоокисления, которое нельзя объяснить на основе известной кинетической схемы и представлений о кинетической неэквивалентности реагирующих частиц. Предлагаемая нами модель этого явления основана на предположении, что молекула окисляемого вещества, находящаяся достаточно близко к молекуле тушителя, не может принимать участия в реакции.

Для исследования использовали реакцию фотоокисления нафтацена и рубрена в твердом полистироле при комнатной температуре. Облучение проводили ртутной лампой ДРШ-250 на воздухе. При облучении образцов, содержащих нафтацен, применяли светофильтр ЖС-11 (образец поглощал практически только свет с длиной волны 435 нм), в случае рубрена комбинацией светофильтров выделяли ртутную линию 546 нм. За расходом окисляемого вещества следили по падению интенсивности флуоресценции на длине волны 482 нм для нафтацена и 580 нм для рубрена. Специальными опытами было показано, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации окисляемого вещества. Исходные вещества и методика приготовления образцов описаны в работе [1].

Ранее было показано [1], что реакция фотоокисления конденсированных ароматических углеводородов в полимерной матрице протекает по той же кинетической схеме, что и в жидкких растворах



где A, A* и 3A – молекулы окисляемого вещества в основном, возбужденном и триплетном состояниях соответственно; 3O_2 и 1O_2 – молекулы кислорода в основном триплетном и синглетном состояниях соответственно; Q – тушитель синглетного кислорода, AO_2 – трансаннулярная перекись. В соответствии со схемой скорость расходования окисляемого вещества определяется выражением

$$\frac{d[A]}{dt} = -\alpha[A] \left[(1-\gamma) + \gamma \frac{\frac{k_r}{k_d}[A]}{1 + \frac{k_r}{k_d}[A] + \frac{k_q}{k_d}[Q]} \right] \quad (7)$$

Здесь α – относительная скорость образования 1O_2 ($\alpha = I\varepsilon\eta$, где I – интенсивность падающего света, ε – коэффициент экстинкции окисляемого ве-

щества, η — квантовый выход образования ${}^1\text{O}_2$, $\gamma = k_0/(k_0 + k_{r0})$ — вероятность выхода ${}^1\text{O}_2$ в объем. При температуре существенно более низкой, чем температура стеклования полимерной матрицы формула (7) выполняется только для начальных скоростей процесса. В этих условиях скорость в ходе реакции падает значительно быстрее, чем должна падать в соответствии со схемой, что связано с кинетической неэквивалентностью реагирующих частиц [2]. При этом кинетические кривые в широком ди-

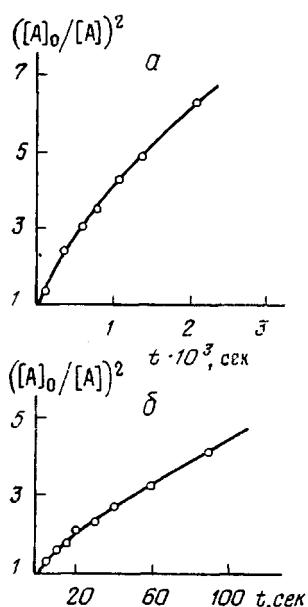


Рис. 1

Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых фотоокисления в пленках ПС, содержащих $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л рубрена и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДБДТК Ni (а); $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л нафтацена и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДБДТК Ni (б) при комнатной температуре

Рис. 2. Анаморфозы кинетической кривой фотоокисления в пленке ПС, содержащей $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л рубрена и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДБДТК Ni; а — в координатах уравнения (13) и б — (12)

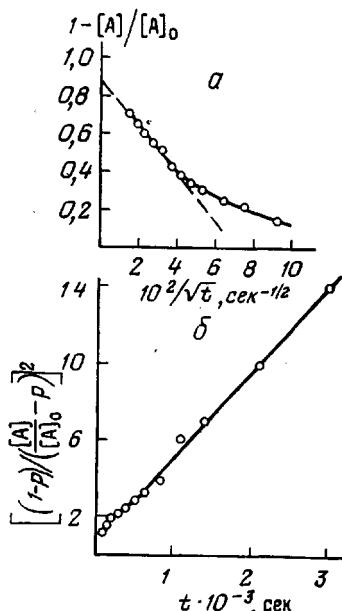


Рис. 2

пазоне начальных концентраций формально описываются уравнением реакции третьего порядка

$$d[A]/dt = -k'[A]^3, \quad (8)$$

где эффективная константа $* k'$ пропорциональна произведению интенсивности света I на коэффициент экстинкции окисляемого вещества ϵ

$$k' = kI\epsilon \quad (9)$$

Оказалось, однако, что в присутствии больших концентраций ДБДТК Ni уравнение (8) не выполняется. На рис. 1 показаны анаморфозы кинетических кривых фотоокисления нафтацена и рубрена в ПС при большой концентрации ДБДТК Ni в координатах реакции третьего порядка. Видно, что в обоих случаях скорость реакции падает быстрее, чем требует уравнение (8).

* Из сопоставления выражений (7) и (8) видно, что эффективная константа k' не является истинной константой скорости, так как она зависит от начальных концентраций $[A]_0$ и $[Q]$.

Для объяснения этого явления мы предположили, что те молекулы окисляемого вещества, которые находятся рядом с молекулами тушителя (на расстоянии $\leq r_0$), не принимают участия в реакции. Тогда начальная концентрация реакционноспособных молекул равна $[A]_0 - a$, где $a = p[A]_0$, p — вероятность того, что молекула Q находится внутри сферы радиусом r_0 , окружающей молекулу A.

$$p = 1 - e^{-V[Q] \cdot 6 \cdot 10^{20}}, \quad (10)$$

где $V = 4/3\pi r_0^3$. Из-за низкой диффузионной подвижности молекул окисляемого вещества и тушителя в застеклованном полимере концентрация

**Кинетические параметры фотоокисления рубрена в ПС
в присутствии больших концентраций ДБДТК Ni**

$[A]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[Q] \cdot 10^2$	p	$I\varepsilon \cdot 10^1$, сек ⁻¹	$k \cdot 10^{-2}$, л ² /моль ² ·сек
4,0	2,0	0,12	2,40	7,3
			1,30	9,4
			0,83	10,3
			0,65	10,0
			0,36	10,5
			0,12	11,8
4,6	1,0	0,06	1,3	11,0
4,4	4,1	0,26	1,3	7,7

переакционноспособных молекул a остается в ходе фотоокисления постоянной. Поэтому уравнение (8) для такого процесса принимает вид

$$d[A]/dt = -I\varepsilon k([A] - p[A]_0)^3 \quad (11)$$

Интегрирование уравнения (11) дает следующее выражение:

$$[(1-p)/([A]/[A]_0 - p)]^2 - 1 = 2I\varepsilon k[A]_0^2(1-p)^2 t \quad (12)$$

При больших степенях превращения единицей в левой части (12) можно пренебречь, тогда

$$1 - [A]/[A]_0 = (1-p) - 1/[A]_0 \sqrt{2I\varepsilon k} \sqrt{t} \quad (13)$$

На рис. 2, а показана анаморфоза кинетической кривой фотоокисления рубрена в ПС в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДБДТК Ni, построенная в координатах уравнения (13). Видно, что, начиная со степени превращения 0,4, график действительно представляет собой прямую. Отсечение прямой на оси ординат дает величину $p = 0,12 \pm 0,03$, которая позволяет спрямить всю кинетическую кривую в координатах уравнения (12) (рис. 2, б). Радиус сферы r_0 , рассчитанный по формулам (10), оказался равным 16,5 Å. Исходя из этого радиуса, были рассчитаны величины p для образцов, содержащих другие концентрации тушителя, и построены анаморфозы соответствующих кинетических кривых в координатах уравнения (12). Анаморфозы представляют собой прямые, аналогичные прямой на рис. 2, б. По наклонам этих прямых можно рассчитать величину эффективной константы k . Результаты расчетов приведены в таблице вместе с данными, полученными при разных интенсивностях света. Видно, что эффективная константа в пределах ошибки эксперимента не зависит от интенсивности.

Аналогичный расчет, проведенный для нафтацена, дает величину радиуса сферы $r_0 = 10$ Å. С учетом исходного предположения и условия $(k_q/k_d)[Q]_0 \gg (1 + (k_r/k_d)[A]_0)$, справедливого для больших концентраций тушителя, выражение для начальной скорости, аналогичное уравнению (7), имеет вид

$$-(d[A]/dt)_0 = \alpha[A]_0(1-p)(1-\gamma) + \alpha[A]_0(1-p)\gamma k_r[A]_0(1-p)/k_q[Q] \quad (14)$$

С другой стороны, начальная скорость должна подчиняться уравнению (11). Приравнивая правые части этих выражений, получаем зависимость эффективной константы от концентрации тушителя

$$k[A]_0^2(1-p)^2 = \eta(1-\gamma) + \eta\gamma k_r [A]_0(1-p)/[Q]k_q \quad (15)$$

На рис. 3 показан график зависимости, построенный на основе данных таблицы. Наклон графика с учетом измеренной ранее величины $k_r/k_q=0,13$ [1] и в предположении, что $\gamma=1$ дает величину квантового выхода образования $'O_2$ $\eta=2,8 \cdot 10^{-1}$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяется вероятность внутриклеточной реакции $1-\gamma=1,8 \cdot 10^{-2}$. Эта вероятность оказывается в 6 раз больше, чем соответствующая величина в жидкой фазе ($3,1 \cdot 10^{-3}$ в бензоле при 25° [3]), что, по-видимому, объясняется большим временем жизни клетки в твердом полимере.

Таким образом, предложенная модель позволяет количественно описать все экспериментальные данные.

Значительный интерес представляет вопрос о механизме действия ДБДТК Ni. Молекула тушителя препятствует как образованию синглетного кислорода на находящейся рядом молекуле окисляемого вещества, так и реакции этой молекулы с синглетным кислородом, поступающим из объема. В первом случае ДБДТК Ni скорее всего действует по механизму тушения триплетного состояния окисляемого углеводорода (способность ДБДТК Ni тушить триплеты ароматических соединений отмечалось в литературе [4]). Во втором случае он должен тушить все молекулы $'O_2$, попадающие в сферу действия.

Наличием двух механизмов действия, вероятно, и объясняется различие в радиусах сферы действия для двух углеводородов. Так, для нафтацена расчет, проведенный по уравнению (7) на основе полученных ранее величин $k_r/k_q=7,3 \cdot 10^{-2}$ и $1-\gamma=7 \cdot 10^{-2}$ [1], показывает, что вклад внутриклеточной реакции в общую скорость составляет свыше 90%. Поэтому для нафтацена главную роль, очевидно, играет первый механизм — тушение триплетного состояния. Полученная величина $r_0=10 \text{ \AA}$ не противоречит этому механизму. В то же время для рубрена, как видно из рис. 3, вклад внутриклеточной реакции составляет только 60% при самой большой концентрации тушителя и 25% при самой маленькой. Поэтому важную роль должен играть второй механизм.

Анализ экспериментальных данных показывает, что концентрация молекул окисляемого вещества, не принимающих участия в реакции, остается практически постоянной. Это означает, что за время эксперимента $6 \cdot 10^3$ сек молекулы A и Q проходят расстояния, не превышающие несколько ангстрем. Отсюда можно оценить верхнюю границу коэффициента диффузии этих молекул в ПС при комнатной температуре

$$D \leq 4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{сек}$$

Интересно отметить, что уменьшение концентрации реакционноспособных молекул при введении даже самой большой концентрации ДБДТК Ni сравнительно невелико. В более подвижной среде такое уменьшение привело бы только к небольшому падению скорости процесса (менее чем на 30%). В твердом полимере благодаря явлению кинетической неэквивалентности, а также низкой диффузионной подвижности реагентов эффект оказывается гораздо более сильным. Фактически он приводит к остановке реакции по достижении определенной степени превращения.

Институт химической физики
АН СССР

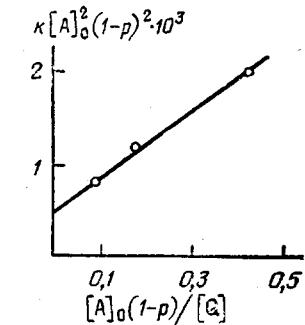


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости от концентрации тушителя в координатах уравнения (15); $I_e=0,13$

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Высокомолек. соед., А18, 1963, 1976.
2. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, 214, 828, 1974.
3. B. Stevens, R. R. Williams, Chem. Phys. Letters, 36, 100, 1975.
4. J. P. Guillory, C. F. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4885, 1973.

УДК 541(64+127):547.1'128

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТАКРИЛАТМЕТИЛГЕПТАМЕТИЛСИЛОКСАНА

**[Андранинов К. А.], Кудишина В. А., Минаков В. Т.,
Хананашвили Л. М., Андреева С. В., Метцель Г. В.,
Ягунов К. А.**

Одним из интересных путей синтеза полимеров с органонеорганическими цепями, сочетающих свойства полиорганосилоксанов и карбоцепных полимеров, является полимеризация соединений, содержащих двойную связь в α -углеводородном радикале у атома кремния. Ранее показано, чтоmono- и диметакриловые эфиры метил(фенил) — силоксанового ряда легко полимеризуются в присутствии перекиси бензоила с образованием твердых стеклообразных полимеров [1, 2], а 2-метакрилатметилгептаметилтрисилоксан (МТС) полимеризуются быстрее, чем остальные представители монометакриловых эфиров метилсилоксанового ряда [3].

В данной работе приведены результаты исследования полимеризации МТС в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК).

МТС синтезировали путем взаимодействия метакрилатметилдиэтоксисилана с триметилацетоксисиланом в присутствии этилсерной кислоты [3]. После разгонки выделен продукт с т. кип. 98–100°/4 tor, n_D^{20} 1,4160; d_4^{20} 0,9266. MR найдено 86,66, вычислено 87,48.

ЦПК очищали переосаждением из ацетона в воду и сушили на воздухе при комнатной температуре.

ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в области 1500–1700 cm^{-1} (призма NaCl) с использованием термостатирующей ячейки. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Среднечисленные молекулярные массы полимеров определяли динамическим методом нулевой скорости в метилэтилкетоне на модифицированном осмометре Шульца – Вагнера.

Изучение полимеризации МТС проводили методами ИК-спектроскопии и дилатометрии.

Изучение зависимости скорости реакции от концентрации инициатора при 25° и 60° (рис. 1) показало, что порядок реакции по инициатору равен 0,5. На начальных стадиях процесса не наблюдается отклонения от линейной зависимости, что косвенно указывает на отсутствие гель-эффекта и подтверждает положение о том, что с увеличением радикала в боковой цепи макромолекулы «эффект самоускорения» проявляется в меньшей степени и при более высоких степенях завершения процесса [4].

Кинетику полимеризации измеряли на начальных конверсиях при 50, 60 и 70° и концентрации инициатора (ЦПК) 0,1 вес. % (рис. 2).

Расчет кинетических параметров проводили по общезвестному уравнению для скорости радикальной полимеризации виниловых соединений. Методом Тобольского [5, 6] рассчитаны константы скоростей распада инициатора k_i и отношения констант скоростей роста и обрыва цепи k_p/k_o при различной температуре (табл. 1).