

также отсутствуют; авторы ограничиваются приведением состава исходных реакционных смесей.

Мы сопоставили действие аллоксидов лития с несколькими аллоксоалюминатами. Выбор исходного отношения АН : БА определило то обстоятельство, что с практической точки зрения интерес представляют сополимеры АН, включающие небольшую долю сомономера (2—5%). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как мы видим, сравнительно небольшая доля сомономера (большинство опытов было проведено при отношении АН : БА = 9 : 1) заметно снижает скорость полимеризации, предел достижимой конверсии и характеристическую вязкость конечных продуктов по сравнению с гомополимеризацией АН. Такой суммарный результат особенно типичен для процессов, проведенных при повышенной температуре. Подавление побочных реакций путем понижения температуры полимеризации приводит к положительному эффекту только при использовании аллоксидов лития. В случае соединений $MAI(OR)_4$ возможность проведения сополимеризации в данной системе при температуре ниже 0° практически исключена.

Таким образом, отмеченное выше преимущество аллоксоалюминатов щелочных металлов перед аллоксидами лития распространяется только на процесс гомополимеризации АН. Для синтеза сополимеров АН с удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками при сохранении высокой скорости процесса более перспективны инициаторы $LiOR$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Авт. свид. 274356; Бюлл. изобретений 1970, № 21; пат. Франции 1572394, пат. Англии 1211423, пат. США 3609129, Японск. пат. 648457.
2. R. Chiang, пат. США 3448092, 1969.
3. Б. Л. Ерусалимский, А. В. Новоселова, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 293, 1975.
4. I. L. Artamonova, A. V. Novoselova, S. J. Vinogradova, B. L. Erussalimsky, H.-J. Adler, W. Berger, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 511, 1977.
5. А. В. Новоселова, С. М. Вольф-Магдебургская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А14, 2621, 1972.
6. Н. Я. Турова, М. И. Карповская, А. В. Новоселова, Г. А. Киракосян, В. П. Тарасов, Н. И. Козлова, Коорд. химия, 3, 1300, 1977.
7. М. И. Карповская, Н. Я. Турова, Г. А. Киракосян, Коорд. химия, 4, 907, 1978.
8. М. И. Карповская, Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Ж. неорган. химии, 23, 1392, 1978.
9. М. И. Карповская, Кандидатская диссертация, МГУ, 1978.
10. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
11. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунова, С. А. Диденко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б15, 209, 1973.

УДК 541.64:546.214

О РОЛИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С ТВЕРДЫМИ ПОЛИСТИРОЛОМ И ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ

Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е.,
Кефели А. А., Парицкий Г. Б., Разумовский С. Д.,
Топтыгин Д. Я.

Озон легко вступает во взаимодействие с насыщенными углеводородами и твердыми карбоцепными полимерами [1]. При озонировании кумола, ПС, ПЭ и др. методом ЭПР зарегистрировано образование перекисных радикалов [2, 3]. В нашей предыдущей работе [4] была изучена

кинетика образования и гибели перекисных радикалов при озонировании твердых поливинилцлогексана (ПВЦ) и ПС.

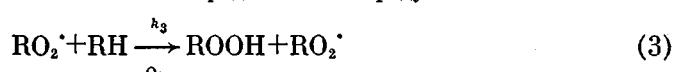
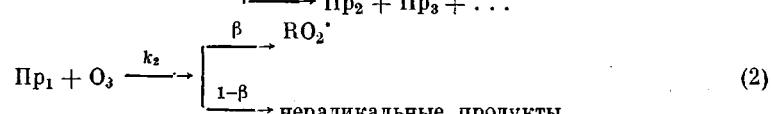
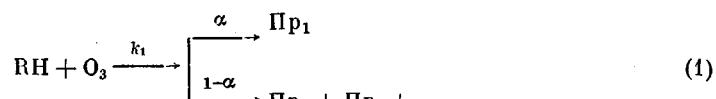
Настоящая работа посвящена изучению закономерностей поглощения озона и образования продуктов озонирования в ПС и поливинилцлогексане. Сопоставление этих данных с кинетикой превращений в аналогичных условиях свободных радикалов позволяет сделать вывод о роли свободно-радикальных реакций при озонировании твердых полимеров.

В опытах использовали аэрогели полистирола с удельной поверхностью $S=6-182 \text{ м}^2/\text{г}$ ($M_w=180\,000$) и порошкообразный поливинилцлогексан (со степенью кристалличности 20%, $S=52 \text{ м}^2/\text{г}$ и $M_w=3\cdot10^5$). Методики получения и определения концентрации озона в газовой фазе подробно описаны в работе [1]. Определение продуктов реакции озона с полимерами проводили методами количественного функционального анализа [5]. Гидроперекиси в ПС определяли отдельно от диалкилперекисей [6] и от озонидов, которые предварительно разрушали титрованием щелочью. Для получения озено-гелиевых смесей озон конденсировали при -78° на поверхности силикагеля, затем в токе Н₂ производили переконденсацию также на силикагель в «рабочий» десорбер, откуда смесь O₃ и Н₂ подавали в реактор. Содержание кислорода в озено-гелиевой смеси не превышало 0,2 об.%. Озонирование аэрогелей и порошков полимеров проводили в реакторе барботажного типа в режиме «кипящего слоя», что позволило считать среднюю концентрацию озона над поверхностью зерна постоянной по высоте слоя полимера в реакторе [7] и равной $[O_3]=[O_3]_{\text{вых}}+1/3([O_3]_{\text{вх}}-[O_3]_{\text{вых}})$, где $[O_3]_{\text{вх}}$ и $[O_3]_{\text{вых}}$ соответственно концентрации озона в газе на входе и выходе из реактора.

При действии озено-кислородных смесей на ПС и ПВЦ наблюдается уменьшение концентрации озона в газовом потоке на выходе из реактора, обусловленное его взаимодействием с полимером. Ранее нами было показано [1], что в процессе окисления принимают участие главным образом третичные группы С—Н макромолекул. Вклад реакции O₃ с группами —CH₂ и бензольными кольцами в ПС в суммарный баланс превращения незначителен. В условиях опытов диффузия озона из газового потока в объем полимера не являлась лимитирующей стадией реакции и процесс протекал в кинетическом режиме [4]. На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения озона аэрогелем ПС с $S=6 \text{ м}^2/\text{г}$ и ПВЦ. Интегральное количество поглощенного озона для ПВЦ составляет $g=16,1\pm1,8 \text{ моль}/\text{кг}$, а для ПС $g=5,9\pm1,5 \text{ моль}/\text{кг}$.

Как видно из рис. 1, кинетика поглощения озона, так же как и кривые накопления радикалов RO₂[·] [4], имеет экстремальный характер. В начальной стадии реакции скорость поглощения озона возрастает, а затем начинает уменьшаться.

Изучение закономерностей образования радикалов при озонировании ПС и ПВЦ показало, что процесс описывается следующей макроскопической схемой [4]:



где Пр₁ — промежуточный продукт, взаимодействие которого с O₃ приводит к образованию RO₂[·].

Очевидно экстремальный характер кривых поглощения озона также можно объяснить его реакцией с промежуточным продуктом, накопление

которого приводит к увеличению скорости поглощения озона w . При больших глубинах конверсии w уменьшается вследствие исчерпания реакционных центров. Поскольку при озонировании ПС и ПВЦ расходование третичных СН-связей определяется практически только реакцией (1), т. е. $k_1[O_3][RH] > k_3[RO_2][RH]$ [4], то в этих условиях

$$\begin{aligned} -\frac{d[O_3]}{dt} = w &= k_1[RH][O_3]_p + k_2[\text{Пр}_1][O_3]_p = \\ &= \frac{k_1[k_2(1+\alpha) - k_1][RH]_0[O_3]_p}{k_2 - k_1} e^{-k_1[O_3]_p t} - \\ &- \frac{\alpha k_1 k_2 [RH]_0 [O_3]_p}{k_2 - k_1} e^{-k_2[O_3]_p t}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $[O_3]_p$ — концентрация растворенного в полимере озона (в ПС $[O_3]_p \approx \simeq 1,45[O_3]$, в ПВЦ $[O_3]_p \simeq [O_3]$).

При достаточно больших временах озонирования и при $k_2 > k_1$ [4], второе слагаемое в уравнении (1) становится пренебрежимо малым и кине-

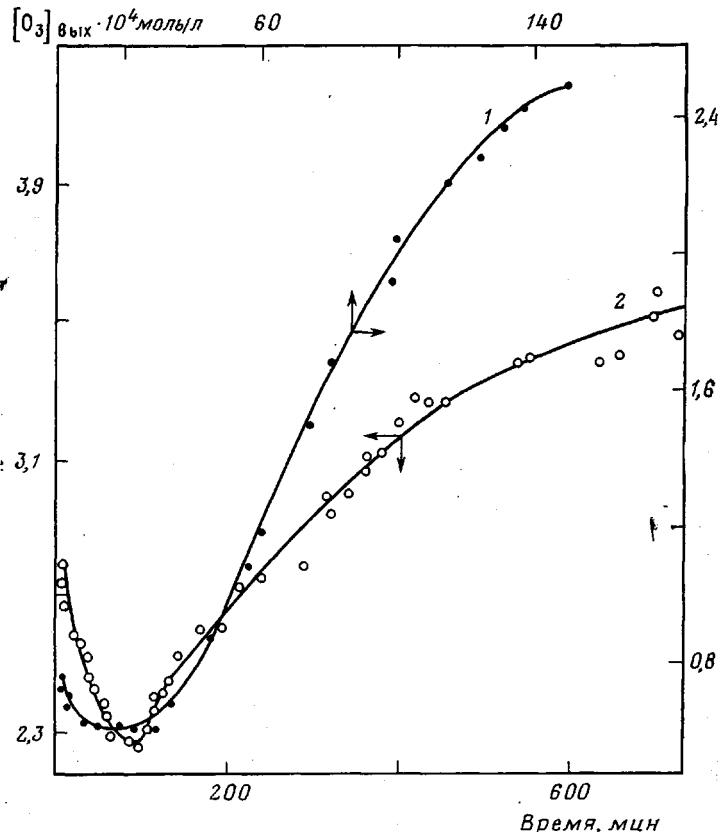


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации озона на выходе из реактора при озонировании:

1 — ПС, $S=6 \text{ м}^2/\text{г}$, навеска $0,31 \text{ г}$, $[O_3]_{\text{вых}}=3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; 2 — ПВЦ, навеска $0,28 \text{ г}$, $[O_3]_{\text{вых}}=3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

тические кривые поглощения озона должны спрямляться в координатах $\lg(w/[O_3]_p)/[O_3]_p$ — время. Действительно, как следует из рис. 2, после прохождения максимума экспериментальные точки ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой равен k_1 . Величина константы скорости взаимодействия озона с третичными связями С—Н, измеренная по погло-

щению озона, в ПС равна $k_1 = 5,1 \pm 0,6$ кг/моль·сек для образцов с $S = -152$ м²/г и $k_1 = 1,8 \pm 0,6$ кг/моль·сек с $S = 6$ м²/г, в ПВЦ $k_1 = 0,23$ кг/моль·сек. Эти величины удовлетворительно коррелируют с значениями констант, определенными из кинетики накопления радикалов (для ПС с $S = -152$ м²/г, $k_1 = 3,9$ кг/моль·сек, а с $S = 6$ м²/г, $k_1 = 2,5$ кг/моль·сек; для ПВЦ $k_1 = 0,9$ кг/моль·сек [4]), что подтверждает применимость предложенной схемы для описания макроскопических закономерностей процесса озонирования твердых полимеров.

С целью установления продукта, ответственного за увеличение скорости образования RO_2^{\cdot} , нами была изучена кинетика накопления карбо-

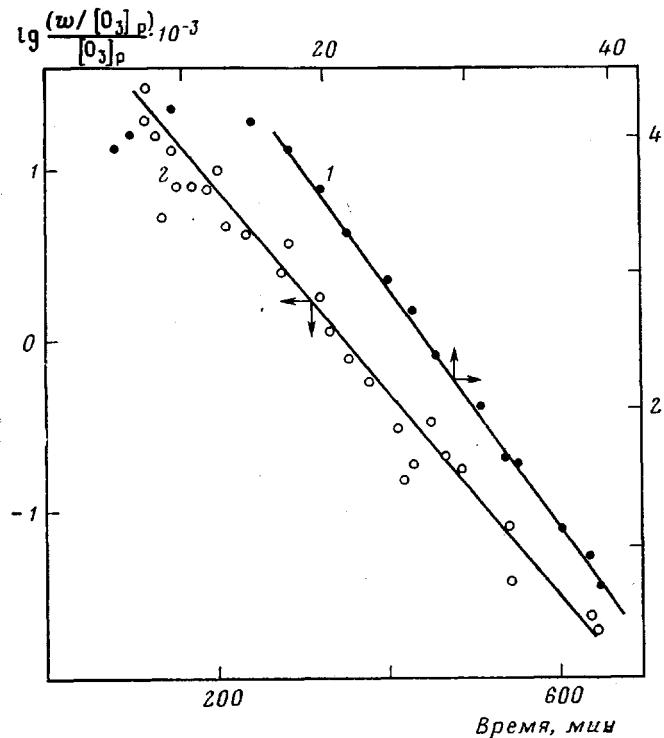
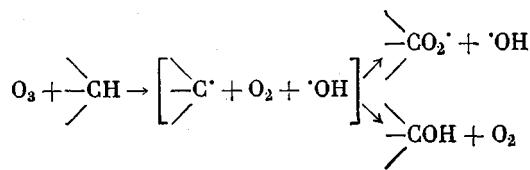


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых поглощения озона: 1 – ПС, $S = 6$ м²/г; 2 – ПВЦ

ильных, карбоксильных и перекисных групп в процессе озонирования ПС (рис. 3). В работах [1, 8] было высказано предположение, что перекисные радикалы образуются при взаимодействии озона с гидроперекисными группами. Однако, как видно из рис. 3, а, кривые накопления ROOH не имеют максимума. Кроме того, уменьшение концентрации гидроперекисей в ~2 раза при прогревании образца в вакууме не приводит к уменьшению скорости образования радикалов RO_2^{\cdot} . Следовательно, гидроперекисные группы не являются ответственными за увеличение скорости поглощения озона и образования радикалов. Согласно приведенным на рис. 3, б данным, изменение скорости накопления групп $\text{C}=\text{O}$ происходит еще медленнее, чем у гидроперекисей, а кислоты после выхода из периода индукции накапливаются с постоянной скоростью. Поэтому ни кетоны, ни карбоксильные группы также не могут быть отнесены к промежуточным продуктам, взаимодействие с которыми озона приводит к образованию радикалов RO_2^{\cdot} . Не исключено, что такими продуктами являются макромолекулярные спирты, образующиеся по скрыто-радикальному ме-

ханизму при взаимодействии озона с СН-связью [9, 10]



Так, при озонировании тетрадекана и циклогексана было показано, что кинетические кривые накопления спиртов имеют отчетливо выраженный экстремальный характер [10, 11]. Сопоставление кинетики поглощения озона, накопления радикалов и кислородсодержащих функциональных групп позволяет оценить вклад реакций свободных радикалов в образование продуктов озонирования. Суммарная концентрация карбонильных, карбоксильных и перекисных групп составляет $\sim 75\%$ от количества

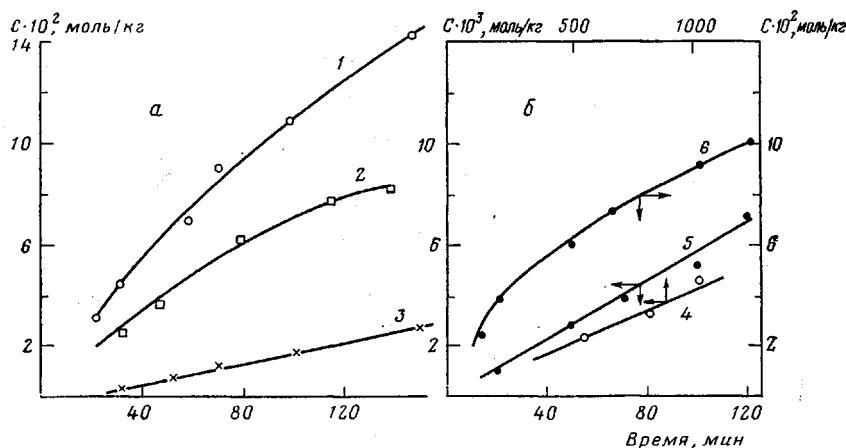


Рис. 3. Кинетические кривые накопления функциональных групп при озонировании ПС:

а: 1 — карбонильные группы, 2 — перекисные группы, 3 — карбоксильные группы; $[\text{O}_3]_{\text{вх}} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; б: гидроперекисные группы, $[\text{O}_3]_{\text{вх}}$, моль/л: 4 — $4 \cdot 10^{-6}$, 5 — $2,8 \cdot 10^{-6}$, 6 — $3 \cdot 10^{-6}$

прореагировавшего озона. Количество продуктов, образующихся в результате гибели перекисных радикалов, равно $k_r \int_0^t [\text{RO}_2]^2 dt$. Для ПС с $S=6 \text{ м}^2/\text{г}$ концентрации озона $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л за 100 мин. озонирования $\int_0^{100} [\text{RO}_2]^2 dt = 5 \cdot 10^{-4}$ моль²·сек/ кг^2 и при максимальном значении константы гибели радикалов, измеренной нами для ПС ($k_r \approx 40 \text{ кг/моль·сек}$), количество образующихся в актах рекомбинации продуктов составляет $\approx 2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. С другой стороны, за это же время поглощается 3,5 моль/кг озона и образуется 2,6 моль/кг функциональных групп, т. е. в актах гибели перекисных радикалов образуется не более 1% продуктов. Аналогичная картина наблюдается и для ПВЦ.

Рассмотрим более подробно вопрос об образовании продуктов в реакции продолжения цепи (3). Как следует из рис. 4, скорость накопления гидроперекисных групп ($w_{\text{роон}}$) в начальной стадии реакции линейно зависит от концентрации озона или скорости его поглощения. Согласно предложенной схеме, $(w)_{t \rightarrow 0} \sim [\text{O}_3]_p$; $(w_{\text{роон}})_{t \rightarrow 0} \sim [\text{RO}_2]$, а начальная скорость

образования радикалов $\left(\frac{d[\text{RO}_2]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \sim [\text{O}_3]_p^2$. В этом случае в квазистационарном приближении получаем $[\text{RO}_2] \sim [\text{O}_3]_p$, а не $[\text{O}_3]_p^{1/2}$, как было бы при образовании RO_2^\cdot в результате взаимодействия озона с исходным полимером, и, следовательно, $(w_{\text{roon}})_{t \rightarrow 0} \sim [\text{O}_3]_p \sim (w)_{t \rightarrow 0}$, что и наблюдается на опыте. Вместе с тем, согласно схеме, гидроперекиси должны были образовываться с периодом индукции и максимальная скорость накопления гидроперекиси наблюдалась бы при максимальной концентрации радикалов, т. е. при времени озонирования ~ 20 мин. Следует, однако, отметить, что экспериментальные ошибки при измерении малых концентраций гидроперекисей могут маскировать этот период индукции.

Соотношение между скоростями поглощения озона и образования гидроперекисей можно оценить по тангенсу угла наклона прямой (рис. 4).

В ПС w/w_{roon} составляет $\sim 0,052$. Это означает, что в реакциях продолжения цепи образуется не более 6% продуктов.

Таким образом, при действии озоно-кислородных смесей на твердые полимеры с третичными С—Н-связями при 20° максимальное количество продуктов, образующихся в актах продолжения цепи и гибели радикалов, составляет не более 10% в суммарном балансе превращения. Очевидно, на фоне быстрой реакции озона со связями СН роль свободно-радикальных процессов, протекающих с низкими скоростями и, по-видимому, с низкими вероятностями выхода свободных радикалов из клетки, незначительна.

Замена кислорода в газовой смеси на гелий не привела ни к изменению скорости поглощения озона, ни к заметным изменениям в кинетике накопления перекисных радикалов. Эти данные свидетельствуют о том, что вклад реак-

Рис. 4. Зависимость начальной скорости образования гидроперекисных групп от скорости поглощения озона на полистироле

ции $\text{R}^\cdot + \text{O}_3 \rightarrow$ в поглощение озона для изученных полимеров не существен. Не исключено, что такая реакция может стать заметной при озонировании тех полимеров, в которых взаимодействие O_3 со связями С—Н происходит значительно медленнее, т. е. в полимерах, не содержащих третичных связей С—Н.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, «Наука», 1974.
2. С. К. Раковский, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, № 3, 701.
3. Т. В. Похолок, Р. М. Вихляев, О. Н. Карпухин, С. Д. Разумовский, Высокомолек. соед., Б11, 692, 1969.
4. И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Е. Заиков, А. А. Кефели, Г. Б. Парийский, С. Д. Разумовский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А20, 2038, 1978.
5. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А13, 4, 1971.
6. Л. В. Рубан, С. К. Раковский, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, № 9, 2104.
7. М. Лева, Псевдоожижение, Гостехиздат, 1961.
8. D. Barnard, J. Smith, Tetrahedron Letters, 1, 14, 1960.

9. А. А. Попов, С. К. Раковский, Л. В. Рубан, Д. М. Шопов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 982.
 10. Л. Г. Галимова, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973 № 2, 307.
 11. Л. В. Рубан, С. К. Раковский, А. А. Попов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, № 9, 1950.
-

УДК 541(64+15):542.61

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАДИАЦИОННУЮ АНИОННУЮ ПРИВИВОЧНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

Кабанов В. Я., Алиев Р. Э.

Значительное количество работ посвящено изучению влияния растворителей на радиационную прививочную полимеризацию по радикальному механизму и показано, что успешное проведение радиационной прививки в высокой степени зависит от правильного выбора растворителя.

Растворитель влияет на радиационную прививочную полимеризацию в большей степени, чем на гомополимеризацию. Это обусловлено тем, что в случае радиационной прививочной полимеризации кроме актов инициирования и передачи цепи важное значение имеет состояние матрицы, в которой происходит рост привитых цепей. В связи с этим существенное значение имеет набухаемость матрицы в растворителе, которая определяет концентрацию мономера в модифицируемом полимере и величину константы обрыва растущей привитой цепи. Растворители, изменяя вязкость матрицы, могут менять константу обрыва цепи на несколько порядков, существенно влияя тем самым на скорость прививочной полимеризации [1, 2].

В настоящее время практически отсутствуют данные о влиянии растворителей на радиационную анионную прививочную полимеризацию, хотя в целом ряде работ, например в [3, 4], показано их влияние на радиационную анионную полимеризацию.

Ранее [5] нами установлено, что радиационная ионная прививочная полимеризация винил-*n*-бутилового эфира к полиэтилену с достаточно высоким выходом происходит практически только в растворителях электроноакцепторного типа (например, в хлорированных углеводородах), что подтверждает катионный механизм прививки.

В работе [6] найдено, что радиационная ионная прививочная полимеризация 2-метил-5-винилпиридина (2М-5ВП) в тщательно осушенней системе протекает по смешанному (анионный + радикальный) механизму.

Целью настоящей работы было изучение влияния растворителей на этот процесс. Исследовано влияние шести растворителей: ТГФ, пиридина, гексаметилфосфортриамида (ГМФА), ДМСО, дихлорэтана и хлористого метиlena на радиационную прививку 2М-5ВП к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП). Вышеуказанные растворители характеризуются различными значениями донорного (*DN*), акцепторного (*AN*) числа и диэлектрической постоянной ϵ [7, 8].

Прививку осуществляли при комнатной температуре на γ -источнике Co^{60} при мощности дозы 5 рад/сек путем облучения пленок ПЭНП толщиной 80 мкм, погруженных в раствор мономера. Ампулы с образцами перед облучением тщательно вакуумировали. Во всех опытах использовали растворы с содержанием 0,3 мол. долей мономера. Методики осушки и прививки мономеров подробно описаны в работах [9–11]. Осушку растворителей проводили аналогичным образом. Прививку 2М-5ВП, очищенного обычным путем, и прививку тщательно осущенного мономера исследовали в строго идентичных условиях. Процент прививки α рассчитывали по уравнению