

УДК 541.64:536.4:546.21

**ВЛИЯНИЕ ИОНОЛА И КИСЛОРОДА НА ИНИЦИИРОВАННУЮ  
ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ  
ПОЛИАМИДА.**

***Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парийский Г. Б.,  
Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.***

Изучено влияние ионола и кислорода на термический распад перекиси бензоила в полiamиде и деструкцию макромолекул полимера. Показано, что термическое разложение перекиси бензоила в полiamиде в инертной атмосфере является сложным процессом, включающим в себя как первичный распад инициатора, так и индуцированные распады по первому и половинному порядкам относительно концентрации перекиси. Определено значение константы первичного распада перекиси бензоила в полiamиде. Обнаружена высокая эффективность деструкции макромолекул полимера при действии на полiamид свободных радикалов инициатора. Ионол уменьшает скорость инициированной перекисью бензоила термической деструкции полимера. Предложена формально-кинетическая схема механизма реакций, объясняющая наблюдаемые кинетические закономерности.

В работе [1] нами было показано, что термический распад перекиси бензоила (ПБ) в полiamиде (ПА) в инертной атмосфере описывается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_1[\text{ПБ}] + k_{\text{ц}}[\text{ПБ}]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{I})$$

где  $k_1$  и  $k_{\text{ц}}$  — константы скоростей мономолекулярного и цепного распадов ПБ соответственно. Вызваемые распадом инициатора разрывы макромолекул полимера  $S$  могут быть описаны уравнением вида

$$\frac{d[S]}{dt} = k_1[\text{ПБ}] \quad (\text{II})$$

Второй член в уравнении (I) указывает на то, что индуцированный распад ПБ происходит в результате ее реакции с макрорадикалами ПА. Для объяснения полученных результатов можно предложить различные варианты кинетических схем. Поэтому уточнение механизма требует привлечения дополнительных данных.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния на рассматривающую систему таких эффективных акцепторов свободных радикалов, как ионол и кислород.

Использовали смешанный полiamид марки ПА-548, полученный полимеризацией 40 вес. ч. соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соль АГ), 30 вес. ч. соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соль СГ) и 6 вес. ч. капролактама.

ПБ очищали от примесей двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Ионол (2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол) очищали от примесей возгонкой.

Пленки ПА, толщиной 5–8 мкм, содержащие добавки, готовили методом полива совместного раствора полимера и добавок в этаноле на стеклянные пластины с последующей откачкой в вакуумном шкафу при комнатной температуре.

Методика проведения опытов аналогична методике, описанной в работе [1].

Контроль за расходованием ПБ осуществляли иодометрически. Для анализа полимерных перекисей в опытах с кислородом ПБ экстрагировали из образцов ацетоном до отрицательной реакции на перекись в экстракте. Перед экстракцией для определения перекиси водорода пленки ПА обрабатывали водным раствором катализы [2].

За деструкцией ПА следили по изменению средневязкостной молекулярной массы  $\bar{M}_v$ , которую рассчитывали по формуле [3]

$$[\eta] = 2,26 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0,82},$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость полимера в 85%-ной муравьиной кислоте.

**Действие ионола.** В работе изучен термический распад ПБ в ПА в инертной атмосфере при 90° при различных концентрациях ионола. Оказалось, что в исследованных концентрациях (0,01; 0,025; 0,05 моль/кг)

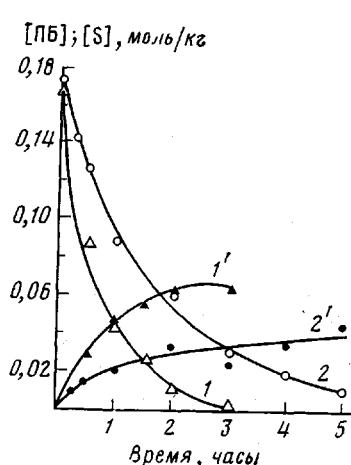


Рис. 1

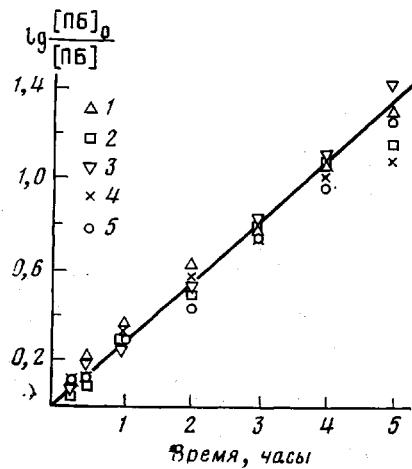


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика расходования ПБ в ПА (1, 2) и деструкция ПА (1', 2') в инертной атмосфере при 90° без ионола (1, 1') и в присутствии 0,05 моль/кг ионола (2, 2')

Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования ПБ в ПА в инертной атмосфере при 90° в присутствии ионола

$[ПБ]_0 = 0,127$  (1);  $0,108$  (2);  $0,118$  (3);  $0,160$  (4);  $0,174$  моль/кг (5);  $[ионол]_0 = 0,05$  (1, 4);  $0,025$  (2);  $0,01$  (3, 5)

ионол подавляет цепной распад ПБ, идущий по закону  $k_d [ПБ]^n$ , до глубоких степеней разложения перекиси. Распад перекиси в этих образцах описывается уравнением первого порядка и кинетика его не зависит от концентрации ингибитора (рис. 1, 2). Константа скорости распада ПБ оказалась равной  $1,67 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>. Эта величина совпадает со значением  $k_1$ , определенным нами в опытах по разложению ПБ в ПА без добавок ингибитора в инертной атмосфере [1].

Одновременно ионол понижает скорость инициированной перекисью деструкции полимера в ~3 раза по сравнению с неингибиованными образцами (рис. 1).

Тот факт, что ионол не влияет на разложение перекиси по реакции первого порядка, но при этом уменьшает скорость накопления разрывов макромолекул, указывает на неэлементарный характер процесса, описываемого константой скорости  $k_1$ . Это возможно, если значения констант скоростей распада ПБ и деструкции полимера не совпадают, в отличие от опытов с неингибиованными образцами. Тогда кинетические уравнения для расходования ПБ и деструкции ПА в присутствии ингибитора можно представить в виде

$$-\frac{d[ПБ]}{dt} = k_1 [ПБ] \quad (III)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_d [\text{ПБ}] \quad (\text{IV})$$

Решая совместно уравнения (III) и (IV), можно получить

$$[S] = [S]_\infty (1 - e^{-k_1 t}), \quad (\text{V})$$

где  $[S]_\infty = \frac{k_d}{k_1} [\text{ПБ}]_0$  — предельная концентрация разрывов макромолекул полимера при полном разложении перекиси.

Кинетика накопления разрывов макромолекул ПА в присутствии ингибитора удовлетворительно описывается уравнением (V) (рис. 3). Определенная из этих данных величина константы скорости распада ПБ  $k_1 = 1,78 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>.

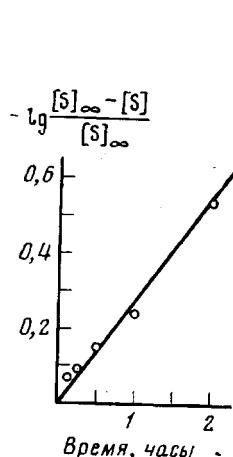


Рис. 3

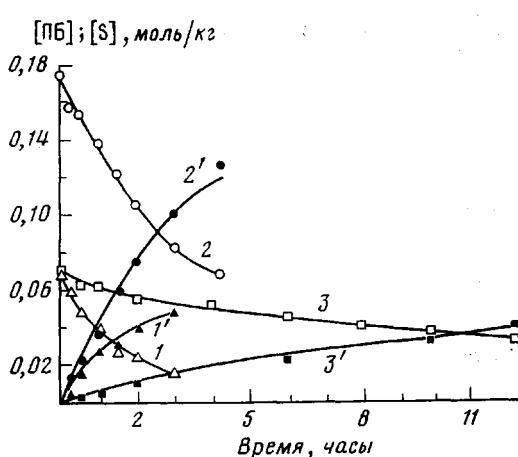


Рис. 4

Рис. 3. Полулогарифмическая аноморфоза кинетической кривой деструкции ПА, инициированной распадом ПБ при 90° в инертной атмосфере в присутствии 0,01 моль/кг ионола,  $[\text{ПБ}]_0 = 0,174$  моль/кг

Рис. 4. Кинетика расходования ПБ в ПА (1–3) и деструкция ПА (1'–3') в атмосфере кислорода

$T=98$  (1, 1'), 90 (2, 2') и 80° (3, 3');  $[\text{ПБ}]_0 = 0,07$  (1, 1'); 0,174 (2, 2'); 0,07 моль/кг (3, 3')

$\cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> в пределах точности эксперимента совпадает со значением  $k_1 = 1,67 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, установленным из кинетики разложения ПБ в этой системе. Константа скорости деструкции макромолекул  $k_d = \frac{[S]_\infty k_1}{[\text{ПБ}]_0}$  оказа-

лась равной  $4,7 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>. Эта величина меньше  $k_d' = k_1 = 1,67 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, полученной при разложении перекиси в ПА без добавок ингибитора.

Таким образом, схема механизма изучаемых процессов должна объяснять как деструкцию макромолекул полимера в неингибированных образцах с константой скорости  $k_1 = k_d'$ , так и уменьшение скорости деструкции в присутствии ионола.

Так как при распаде ПБ в ПА не обнаружены более высокие порядки цепного распада перекиси (3/2 или 2), наблюдаемые при разложении ПБ в других полимерах [4–8], то можно исключить из рассмотрения в кинетических схемах реакции первичных радикалов распада перекиси  $\text{PhC}\ddot{\text{O}}_2$  и  $\text{Ph}$  с ПБ. Вероятно, радикалы инициатора реагируют только с ПА, отрывая от полимерных цепей атом водорода. Это позволяет формально рассматривать полимерные макрорадикалы как первичные.

Одноковое действие ионола при различных его концентрациях указывает на то, что нет прямого взаимодействия ингибитора ни с ПБ, ни с обра-

зующимися из нее низкомолекулярными радикалами. Следовательно, роль ионола сводится к захвату им макрорадикалов, ответственных за распад ПБ по половинному порядку и за большую часть разрывов макромолекул полимера.

Известно [9], что в старении ПА центральную роль играют радикалы  $\sim\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\sim$  ( $\text{P}_1$ ). Однако взаимодействие ионола со сравнительно малоактивным алкильным радикалом  $\text{P}_1$  маловероятно. Поскольку радикалы  $\text{P}_1$  эффективно связываются кислородом с образованием перекисных

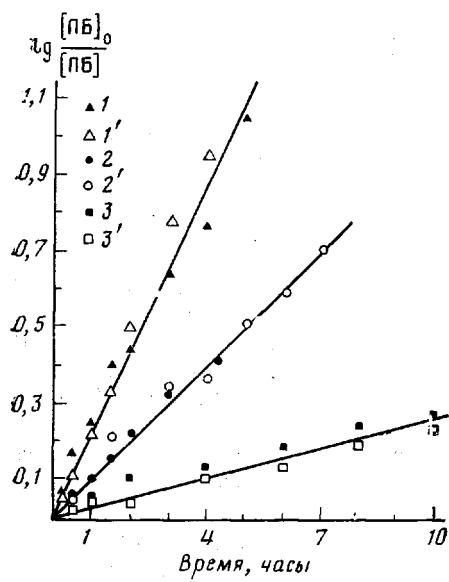


Рис. 5

Рис. 5. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых расходования ПБ в ПА в атмосфере кислорода

$T = 98^{\circ}$  (1, 1'),  $90^{\circ}$  (2, 2') и  $80^{\circ}$  (3, 3');  
 $[\text{ПБ}]_0 = 0,07$  (1);  $0,157$  (1');  $0,174$  (2);  
 $0,098$  (2');  $0,07$  (3) и  $0,151$  моль/кг (3')

Рис. 6. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для реакции распада ПБ в ПА в атмосфере кислорода

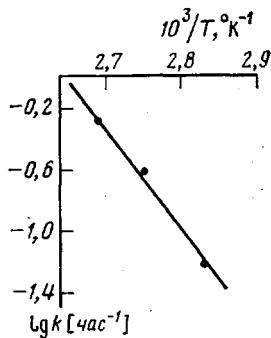


Рис. 6

радикалов  $\text{P}_1\text{O}_2$  [10], то интересно рассмотреть влияние кислорода на изучаемую систему.

**Действие кислорода.** На рис. 4 представлены типичные кинетические кривые расходования ПБ в ПА в атмосфере кислорода и накопления разрывов макромолекул полимера, полученные при  $80$ ,  $90$ ,  $98^{\circ}$ . Из рисунка видно, что в кислороде скорость распада ПБ меньше скорости расходования перекиси в инертной атмосфере. Кинетические кривые распада ПБ в этих условиях удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения первого порядка при всех исследованных температурах (рис. 5), причем величины констант скоростей в  $\sim 3$  раза меньше значений констант  $k_1$ , полученных из данных по термическому разложению и ингибиционному ионолом распаду перекиси в инертной атмосфере. В продуктах реакции не были обнаружены ни полимерные перекиси, ни перекись водорода, образование которых могло бы маскировать истинную величину скорости распада ПБ в кислороде.

При изучении разложения ПБ в жидкой фазе отмечали [11] ингибирование кислородом индуцированного распада перекиси. На основании этого можно предположить, что кислород, эффективно окисляя макрорадикалы полимера, ответственные за индуцированный распад ПБ в ПА в инертной атмосфере, ингибирует цепное разложение перекиси. Измеряемые при этом константы скоростей первого порядка соответствуют первичному распаду ПБ. Температурная зависимость найденных значений констант позволила нам получить энергию активации и предэкспоненциальный множитель первичного распада ПБ (рис. 6); выражение для константы скорости (в обрат-

ных секундах) первичного распада перекиси имеет вид  $k_0 = 6 \cdot 10^{13} \exp(-29900/RT)$ .

Расхождение значений констант  $k_0$  и  $k_1$ , которые получены из кинетических данных по термическому разложению ПБ в инертной атмосфере и ингибиованному ионолом распаду перекиси в инертной атмосфере, позволяет сделать вывод о том, что константа скорости  $k_1$  описывает сложный процесс, включающий в себя как первичный, так и радикало-индуцированный по первому порядку распады перекиси. Таким образом, расходование ПБ в ПА в инертной атмосфере подчиняется уравнению

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = (k_0 + k_{\text{п}}') [\text{ПБ}] + k_{\text{п}}'' [\text{ПБ}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI})$$

Инициированная распадом перекиси деструкция ПА в атмосфере кислорода описывается уравнением первого порядка, и скорость накопления разрывов макромолекул равна скорости распада ПБ (рис. 4). Начальная скорость деструкции полимера в этих условиях равна начальной скорости деструкции ПА при распаде в инертной атмосфере в присутствии ионола. Этот результат также подтверждает вывод о неэлементарном характере процесса, описываемого константой скорости  $k_1$ .

Совокупность полученных данных позволяет существенно конкретизировать схему механизма реакций, вызываемых термическим распадом ПБ в ПА. 100%-ная эффективность разрывов макромолекул по отношению к первичному распаду ПБ является беспрецедентной. Поскольку кислород подавляет все процессы индуцированного распада перекиси, то не приходится сомневаться в том, что он связывает именно первичные макрорадикалы  $\dot{P}_1$ . Радикальным акцептором не удается полностью ингибировать деструкцию ПА. Поэтому можно предположить, что часть разрывов макрорадикалов происходит на самых ранних стадиях термического процесса, предшествующих эффективному воздействию ионола на данную систему.

Непротиворечивая схема механизма, удовлетворяющая приведенным фактам, имеет вид



Используя метод стационарных концентраций, получаем следующие кинетические уравнения:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = (k_0 + 2k_0) [\text{ПБ}] + k_4 \sqrt{\frac{k_0}{k_5}} [P_1H] [\text{ПБ}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII})$$

$$\frac{d[S]}{dt} = 3k_0 [\text{ПБ}] \quad (\text{VIII})$$

Ионол, перехватывая  $\dot{R}_2$ -радикалы, исключает регенерацию  $\dot{P}_1$  радикалов. Это приводит к изменению скоростей распада ПБ и деструкции полимера

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = 3k_0 [\text{ПБ}] \quad (\text{IX})$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_0[\text{ПБ}] \quad (\text{X})$$

В атмосфере кислорода, который окисляет  $\dot{\text{P}}_1$ -радикалы, подавляются все процессы этой схемы, кроме первичных реакций (0), (1). В этом случае имеем

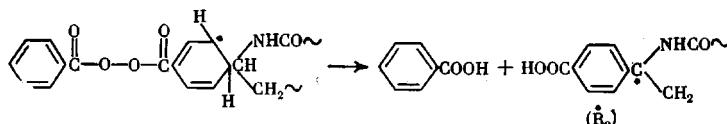
$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = k_0[\text{ПБ}] \quad (\text{XI})$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_0[\text{ПБ}], \quad (\text{XII})$$

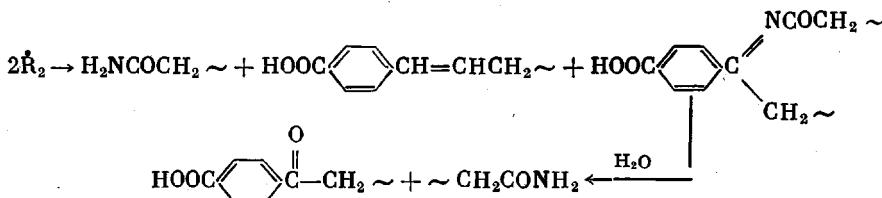
что соответствует экспериментальным данным.

Для установления конкретной природы радикалов  $\dot{\text{X}}$ ,  $\dot{\text{R}}_1$  и  $\dot{\text{R}}_2$  необходимы дальнейшие исследования. Реакции, предлагаемые в схеме, являются гипотетическими, но они позволяют объяснить всю совокупность полученных нами данных. Вероятно, эти реакции не являются элементарными.

Радикал  $\dot{\text{R}}_2$  можно представить себе как продукт распада радикала циклогексадиенильного типа, образовавшегося при присоединении радикала  $\dot{\text{P}}_1$  к ПБ (реакция (3))



Диспропорционирование радикала  $\dot{\text{R}}_2$  может привести к разрывам макромолекул полимера (реакция (5))



Таким образом, в данной работе было установлено, что термический распад ПБ в ПА является сложным процессом, включающим в себя как первичный, так и индуцированные распады инициатора по первому и половинному порядкам относительно концентрации ПБ. Другой характерной особенностью изучаемой системы является высокая эффективность деструкции макромолекул полимера при действии активных свободных радикалов инициатора. Для выяснения вопроса о том, являются ли полученные закономерности характерными только для исследованной системы ПА — ПБ или они определяются свойствами макрорадикалов полиамида, представляется интересным исследовать поведение ПА в присутствии других радикалоиницирующих добавок.

Институт химической  
физики АН ССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Макаров, Л. М. Постников, Г. Б. Парийский, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A20, 2567, 1978.
2. В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова, Аналитическая химия органических пероксидных соединений, «Химия», 1978.
3. G. B. Gechele, A. Mattiussi, Europ. Polymer J., 1, 47, 1973.
4. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., 3, 310, 1961.
5. Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомолек. соед., 3, 1277, 1961.
6. Р. Радо, Д. Шимункова, Л. Маляк, Высокомолек. соед., 4, 304, 1962.

7. P. Radó, Chem. listy, 61, 785, 1967.
  8. O. A. Леднева, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., A15, 2355, 1973.
  9. А. И. Марголин, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A19, 1954, 1977.
  10. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
  11. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2299, 1947.
- 

## IONOL AND OXYGEN EFFECT ON THE THERMAL DEGRADATION OF POLYAMIDE INITIATED BY THE BENZOYL PEROXIDE

*Makarov G. G., Postnikov L. M., Parijskij G. B., Mikheev Yu. A.,  
Toptygin D. Ya.*

### Summary

The effect of ionol and oxygen on the thermal decay of benzoyl peroxide in polyamide and on the degradation of macromolecules has been studied. It was shown that the thermal decay of benzoyl peroxide in polyamide in the inert medium is a complicated process including both initial decay of the initiator and induced decays with kinetic orders of the reaction being equal to 1 and 1/2 toward the peroxide. The value of the rate constant of the initial decay of the benzoyl peroxide in polyamide was determined. The high efficiency of the degradation of polyamide macromolecules under the action of free radicals of an initiator was found. It was shown that ionol decreases the rate of the thermal degradation of the polymer initiated by benzoyl peroxide. The kinetic scheme of the reaction was proposed for the interpretation of the kinetic regularities observed.

---