

## Литература

1. Т. С. Соколова, С. Г. Ефремова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А15, 2501, 1973.
2. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 590, 1976.
3. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, Химич. волокна, 1, 23, 1975.
4. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
5. А. В. Грибанов, Н. Г. Бельникович, А. И. Кольцов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б18, 440, 1976.
6. H.-K. Roth, U. Decker, H. Roth, A. I. Kolzov, A. W. Gribanov, Faserforsch. und Textiltechn., 29, 142, 1978.
7. R. Göldner, W. Gründer, H. Schneider, Z. phys. Chem., 256, 108, 1975; 258, 280, 1978.
8. H. Pfeifer, Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of Molecules Adsorbed on Solids, NMR Basic Principles and Progress, v. 7, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1972.
9. J. P. Jacobsen, K. Schaumberg, J. of Magn. Res., 24, 180, 1976.
10. J. E. Anderson, H. Sillescu, S. Subramanian, Macromolecules, 10, 375, 1977.
11. D. Geschke, W. Kurze, H. Brückner, Faserforsch. und Textiltechn. 29, 148, 1978.
12. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., 61, 1328, 1957.

УДК 541(64+459)

## ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА РЕАКЦИЮ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Татаренко Л. А., Пудов В. С.

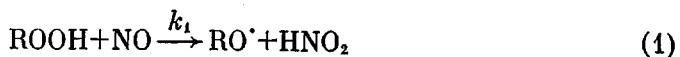
Распад гидроперекисей (ПП) сопровождается образованием радикалов различных типов. Среди них обнаружены как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные алкильные радикалы [1]. В результате превращений этих радикалов образуются низкомолекулярные углеводороды: метан, этан, пропан, пропилен и т. д. [2].

В настоящей работе изучено влияние газообразной окиси азота и стабильного нитроксильного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида на процессы с участием алкильных радикалов, происходящие при термическом разложении гидроперекисей ПП.

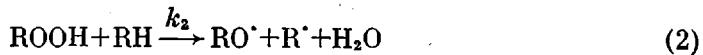
Гидроперекиси ПП получали окислением изотактического полипропилена при 130° и давлении кислорода 400 тор. Количество распавшейся гидроперекиси определяли iodометрически. Подготовка образцов при исследовании реакции разложения гидроперекиси описана в работе [2]. Окись азота получали по методике работы [3]. При запуске NO в реакционные ампулы газ предварительно пропускали через ловушку для NO<sub>2</sub> (эфир+сухой лед). Нитроксильные радикалы вводили в полимер добавлением спиртового раствора R<sub>2</sub>NO<sup>+</sup> с последующей отгонкой спирта. Приготовленные запаянные ампулы прогревали в термостате при 130° в течение 80 мин. Летучие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Хром-1» с ионизационно-пламенным детектором на силикагелевой колонке длиной 80 см. Методом ЭПР исследовали кинетику гибели азотокисного радикала в окисленном ПП.

В опытах, проведенных с добавками NO, было установлено, что скорость распада гидроперекисей увеличивается с повышением давления окиси азота. Это хорошо видно на рис. 1, где показано изменение концентрации гидроперекисей после прогревания при 130° в течение 80 мин при различных давлениях NO. Причиной увеличения скорости распада гидроперекисей, по-видимому, является прямое взаимодействие окиси азота с гид-

роперекисными группами ПП



Образующаяся связь  $\text{HO}-\text{NO}$  (49,6 ккал/моль [4]) прочнее связи  $\text{O}-\text{O}$  в гидроперекиси и, следовательно, реакция (1) энергетически выгодна. Полученные данные позволяют оценить константу  $k_1$ . Очевидно, что при одновременном протекании реакции (1) и реакции неиндуцированного распада



изменение концентрации гидроперекиси описывается уравнением

$$[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}]_0 \exp\{-(k_2[\text{RH}] + k_1[\text{NO}])\} \quad (I)$$

В случае прогревания в течение времени  $\tau$  количество оставшейся гидроперекиси  $[\text{ROOH}]_\tau$  уменьшается по сравнению с неиндуцированным рас-

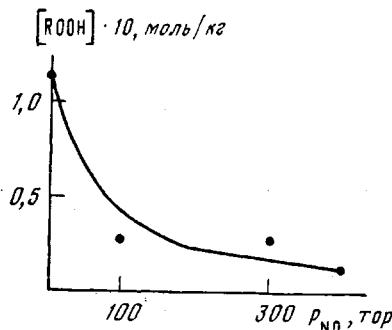


Рис. 1. Распад гидроперекисей ПП при 130° в присутствии окиси азота. Продолжительность опыта 80 мин;  $[\text{ROOH}]_0 = 0,5 \text{ моль/кг}$

падом  $[\text{ROOH}]_\tau'$  в соответствии с уравнением

$$\frac{[\text{ROOH}]_\tau}{[\text{ROOH}]_\tau'} = \exp(-k_1[\text{NO}]\tau) = \exp(-k_1' p_{\text{NO}}\tau) \quad (II)$$

Величина  $k_1' = k_1 \sigma$  оказывается равной  $10^{-6} \cdot 1/\text{тор} \cdot \text{с}$ . Здесь  $\sigma$  — коэффициент растворимости NO в полимере. Полученные результаты показывают, что при давлениях до 400 тор при 130° скорость взаимодействия NO с гидроперекисями не превышает скорости самопроизвольной реакции.

Как было показано ранее [2], низкомолекулярные углеводороды образуются при распаде концевого алкильного макрорадикала  $R_\alpha^\cdot$ , возникающего в свою очередь при распаде алcoxисрадикала  $\text{RO}^\cdot$ . Можно было ожидать, что в присутствии окиси азота, являющейся эффективным акцептором свободных радикалов, выход этих продуктов резко уменьшится. Действительно, из рис. 2 видно, что количество всех продуктов в присутствии NO существенно понижается. Однако при давлении NO выше 100 тор выход продуктов практически не меняется. Это обстоятельство, видимо, означает, что NO не только акцептирует свободные радикалы, но и участвует в их образовании. Одной из таких реакций может быть рассмотренное выше прямое взаимодействие NO с гидроперекисью ПП. Особенность реакции (1) состоит в том, что в ней образуется одиночный радикал  $\text{RO}^\cdot$ , а не пара радикалов, как, например, в реакции (2). Так как макрорадикал  $\text{RO}^\cdot$  с вероятностью, близкой к единице, распадается, то вероятность образования свободных концевых алкильных макрорадикалов в реакции (1) также близка к единице. В реакции обычного типа, например, в реакции (2), вероятность образования свободных радикалов  $\delta$  определяется величиной «клеточного» эффекта, который в полимерах может быть значительным. Действительно, по данным работы [5], вероятность образования свободных радикалов в реакции (2) менее 0,05.

Помимо процессов образования схема превращений  $R_k^\cdot$  в присутствии NO включает в себя следующие основные реакции:



где  $\Pi$  — продукт распада  $R_k^\cdot$ , а  $R'_k \cdot$  — концевой макрорадикал, образовавшийся при распаде  $R_k^\cdot$ . Очевидно, что реакция (5) не сказывается на ба-

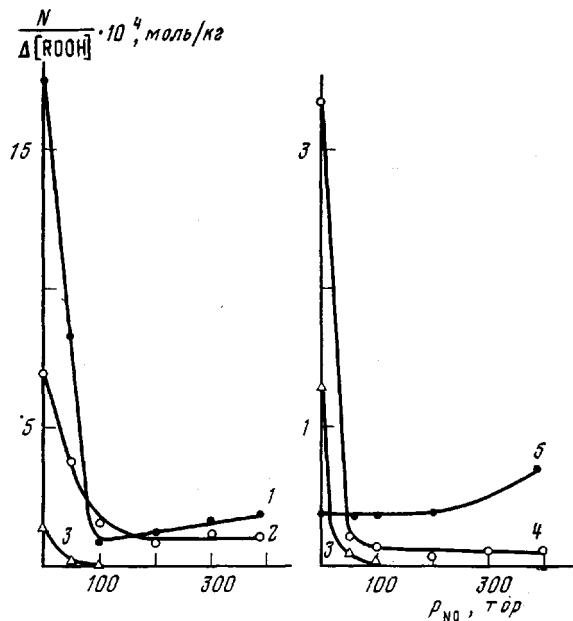


Рис. 2. Выход продуктов при разложении гидроперекисей ПП в присутствии окиси азота:  
1 —  $CH_4$ , 2 —  $C_2H_6$ , 3 —  $C_3H_8$ , 4 —  $C_4H_6$ , 5 — изо- $C_4H_{10}$ ;  $[ROOH]_0 = 0,5$  моль/кг;  $130^\circ$

лансе радикалов  $R_k^\cdot$ . Реакция (3) представляет процесс гибели  $R_k^\cdot$ , так как срединные макрорадикалы  $R_{cp}^\cdot$  в этих условиях практически не распадаются [2].

После соответствующей обработки этой схемы с использованием метода стационарных концентраций, можно получить следующее выражение для зависимости выхода продуктов от концентрации NO

$$\Pi = \frac{k_5(\delta k_2[RH] + k_1[NO])[ROOH]_0}{(k_3[RH] + k_4[NO])(k_2[RH] + k_1[NO])} \left\{ 1 - \exp[-(k_2[RH] + k_1[NO])t] \right\} \quad (III)$$

или при  $t \rightarrow \infty$

$$\Pi = k_5 \frac{\delta k_2[RH] + k_1[NO]}{(k_3[RH] + k_4[NO])(k_2[RH] + k_1[NO])} [ROOH]_0 \quad (IV)$$

Как было показано выше, при  $130^\circ$  и при  $p_{NO} \leq 600$  tor  $k_1[NO] \ll k_2[RH]$ , поэтому последнее уравнение перепишется в виде

$$\Pi = k_5 \frac{\delta k_2[RH] + k_1[NO]}{k_2[RH](k_3[RH] + k_4[NO])} [ROOH]_0 \quad (V)$$

Отсюда видно, что выход продуктов при увеличении концентрации NO стремится к пределу

$$\Pi = \frac{k_5 k_1}{k_2 k_4 [RH]} [ROOH]_0 \quad (VI)$$

Совершенно другой вид имеет зависимость выхода продуктов разложения гидроперекиси от концентрации NO при комнатной температуре. На

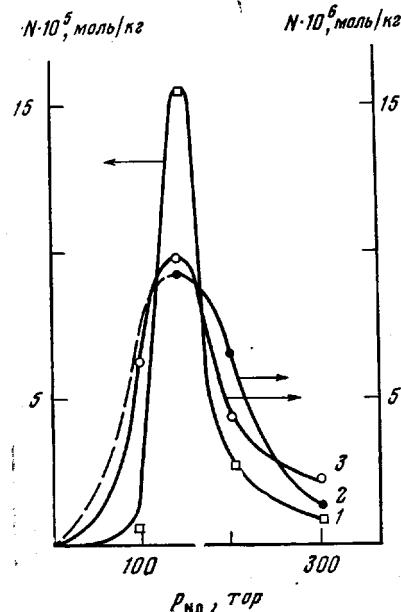


Рис. 3. Зависимость количества продуктов от концентрации NO при распаде гидроперекисей ПП:

1 —  $C_6H_6$ , 2 —  $C_3H_8$ , 3 — изо- $C_4H_8$ ;  $[ROOH]_0 = 0,5$  моль/кг; продолжительность опыта 960 час;  $20^\circ$

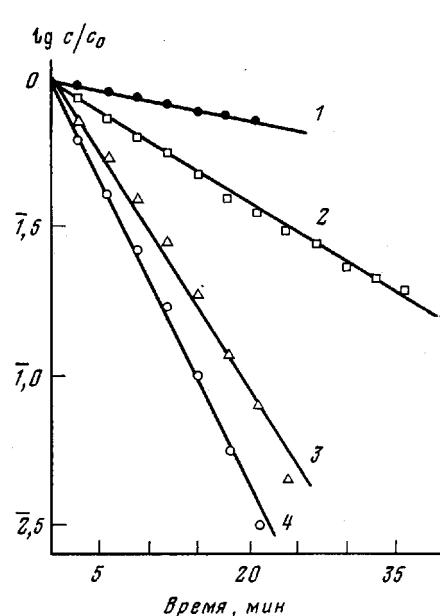


Рис. 4. Изменение концентрации нитроксильного радикала при распаде гидроперекисей ПП

Концентрация нитроксильного радикала:  
1 —  $2 \cdot 10^{-3}$  (неокисленный полимер), 2 —  $2 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $10^{-2}$ , 4 —  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг;  
 $[ROOH]_0 = 0,13$  моль/кг;  $130^\circ$

рис. 3 показано изменение количества продуктов, образовавшихся в течение полутора месяцев в присутствии различных концентраций NO. В отсутствие NO продукты не были обнаружены. Следовательно, скорость реакции (2) в этих условиях много меньше скорости реакции (1), т. е. выполняется условие  $k_1[NO] \gg k_2[RH]$ . Поэтому уравнение (III) может быть записано в виде

$$\Pi = \frac{k_5 [ROOH]_0}{k_3 [RH] + k_4 [NO]} \left\{ 1 - \exp(-k_1[NO]t) \right\} \quad (VII)$$

Отсюда видно, что при постоянном времени реакции  $t = \tau$  зависимость количества образовавшихся продуктов от концентрации NO имеет экстремальный характер. Можно показать, что  $\tau$  и концентрация NO, при которой за время  $\tau$  образуется максимальное количество продуктов, связаны следующим соотношением:

$$k_1 \tau [NO]_{\max} = \ln \left( 1 + \frac{k_1 k_3 [RH]}{k_4} + k_1 \tau [NO]_{\max} \right) \quad (VIII)$$

При условии  $k_1\tau[NO]_{\max} < 1$  или, иными словами, при неполном распаде гидроперекиси уравнение (VIII) можно преобразовать к виду

$$[NO]_{\max} = \frac{\ln a}{k_1\tau(1-1/a)}, \quad (IX)$$

$$\text{где } a = 1 + \frac{k_1 k_2 [RH]\tau}{k_4}$$

или

$$[NO]_{\max} = \frac{(1+1/a)\ln a}{k_1\tau} \quad (X)$$

Из соотношений (IX) и (X) видно, что величина  $\tau$  и  $[NO]_{\max}$  взаимосвязаны: чем больше  $\tau$ , тем меньше  $[NO]_{\max}$ .

Из уравнения (VII) также следует, что при  $[NO] \rightarrow \infty$  выход продуктов должен уменьшаться до нуля. Таким образом, уравнение (VII) хорошо описывает зависимости выхода продуктов распада гидроперекиси полипропилена от концентрации окиси азота в широком интервале температур (20–130°).

Опыты, выполненные в присутствии нитроксильного радикала, показали, что в этом случае также резко уменьшается выход углеводородов. Это, очевидно, является следствием акцептирования свободных радикалов в реакции



При этом, как и в случае окиси азота, наиболее резко уменьшается выход насыщенных углеводородов: метана, этана, пропана и в меньшей степени пропилена. Так, при давлении NO 200 тор выход CH<sub>4</sub> уменьшается в 15 раз, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в 100 раз, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в 40 раз и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> лишь в 6 раз, а в присутствии 2·10<sup>-1</sup> моль/кг нитроксильного радикала выход CH<sub>4</sub> снижается в 300 раз, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в 30 раз, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в 6 раз и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в 1,5 раза. Это обстоятельство, видимо, связано с тем, что пропилен образуется из R<sub>k</sub> в одну стадию, а, например, пропан образуется путем отщепления изопропильного радикала, который в свою очередь взаимодействует с акцептором свободных радикалов.

Закономерности расходования нитроксильных радикалов, изученные с помощью метода ЭПР, оказались достаточно сложными. Как видно из рис. 4, кинетика расходования стабильного радикала описывается уравнением первого порядка, но константа скорости зависит от начальной концентрации радикала. Все это свидетельствует о том, что нитроксильный радикал расходуется не только при акцептировании свободных радикалов, образующихся при разложении гидроперекиси ПП, но также в целом комплексе химических реакций, обусловленных наличием в полимере как гидроперекисей, так и других продуктов окисления. Об этом же свидетельствует тот факт, что скорость гибели стабильных радикалов значительно (в 25 раз при концентрации 2·10<sup>-2</sup> моль/кг) превосходит скорость образования свободных радикалов при распаде гидроперекиси ПП, рассчитанную по данным работы [5].

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VIII 1979

#### Литература

1. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Ж. физ. химии, 11, 2954, 1967.
2. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., Б10, 287, 1968.
3. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауна, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 241.
4. В. Н. Кондратьев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, «Наука», 1974.
5. А. М. Толк, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б12, 896, 1970.