

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Гапонова И.С., Заиков Г.Е., Кефели А.А.,  
Парийский Г.Б., Разумовский С.Д., Топтыгин Д.Я.*

Присутствие в атмосфере озона даже в незначительных концентрациях резко ускоряет процессы старения и разрушения ПВХ [1, 2]. В первую очередь с озоном реагируют ненасыщенные фрагменты макромолекул, концевые или срединные двойные связи, но образующиеся продукты реакции (озониды) малоактивны как инициаторы дегидрохлорирования и деструкции полимера [3, 4]. Значительно сильнее влияют на стабильность ПВХ гидроперекисные группы, которые с заметной скоростью накапливаются в присутствии озона при 20–30° [4]. Как известно, в большинстве случаев к образованию гидроперекисей приводят цепные процессы с участием свободных радикалов. Однако до настоящего времени кинетика и механизм свободнорадикальных реакций при озонировании ПВХ практически не изучены. В данной работе приводятся результаты исследований кинетических закономерностей образования и гибели свободных радикалов и накопления гидроперекисных групп при обработке твердого ПВХ озонкислородными смесями. Ранее нами была рассмотрена кинетика свободнорадикальных процессов, протекающих при озонировании твердых полимеров, содержащих третичные углеродные атомы: ПС и поливинилциклогексана (ПВЦГ) [5, 6]. В связи с этим исследование озонирования ПВХ, имеющего сильный электроноакцепторный заместитель, представляет и самостоятельный интерес.

В работе использовали тонкодисперсный порошкообразный суспензионный ПВХ марки С-65 ( $M_w=1,2 \cdot 10^5$ ), полученный полимеризацией винилхлорида в присутствии ДАК и переосажденный из разбавленных растворов ТГФ. Основные данные получены на полимере с удельной поверхностью  $s_{уд}=0,5$  м<sup>2</sup>/г. Озонирование проводили при 25°. Методика определения концентрации озона, скорости его поглощения ( $w_{O_3}$ ), концентрации свободных радикалов и гидроперекисных групп подробно описаны в работах [5–7]. Содержание гидроперекисей определяли отдельно от диалкилперекисей и озонидов, которые предварительно разрушали титрованием щелочью.

При действии озонкислородных смесей на порошки ПВХ с удельной поверхностью  $s_{уд}=0,5$  м<sup>2</sup>/г (навеска образца 30 мг) наблюдается образование парамагнитных центров, спектр ЭПР которых идентичен спектру перекисных радикалов (рис. 1, а, б). В образцах ПВХ с  $s_{уд}=20$  м<sup>2</sup>/г (навеска 3 мг) отчетливого сигнала при озонировании зарегистрировать не удалось. Очевидно, в условиях опыта радикалы образуются не на поверхности, а в объеме образца и диффузия O<sub>3</sub> в полимер не является лимитирующей стадией реакции. Сказанное подтверждается также отсутствием зависимости в пределах экспериментальной ошибки скорости поглощения озона  $w_{O_3}$  от  $s_{уд}$  при изменении последней в 40 раз (рис. 2).

На начальной стадии озонирования (10–12 мин) концентрация RO<sub>2</sub><sup>·</sup> в ПВХ ( $s_{уд}=0,5$  м<sup>2</sup>/г) сначала возрастает, а затем в течение длительного времени (до 10 ч) остается постоянной (рис. 1, в). Кинетические закономерности накопления и гибели свободных радикалов были изучены лишь при [O<sub>3</sub>]=1,55·10<sup>-3</sup> моль/кг, максимальной для используемого типа озонатора. Отношение начальной скорости образования радикалов к скорости поглощения озона (эффективность иницирования) составляло  $w_{RO_2}/w_{O_3}=1,5 \cdot 10^{-7}/4,15 \cdot 10^{-6}=0,04$ .

После прекращения подачи озона в реактор концентрация RO<sub>2</sub><sup>·</sup> уменьшается (рис. 3). Кинетика гибели радикалов до глубоких степеней превра-

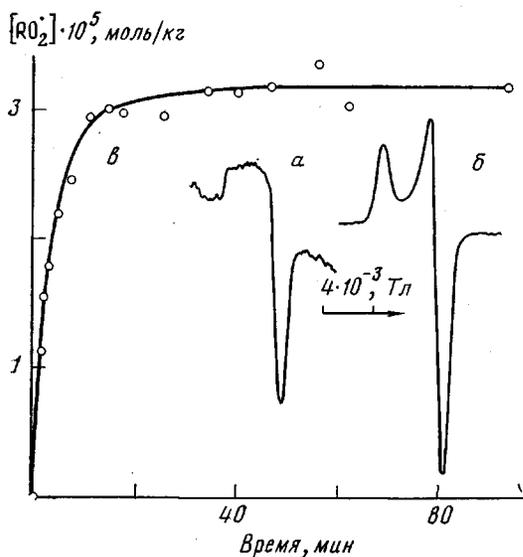


Рис. 1

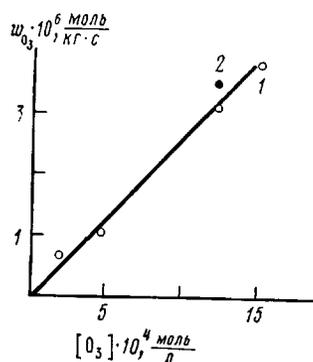


Рис. 2

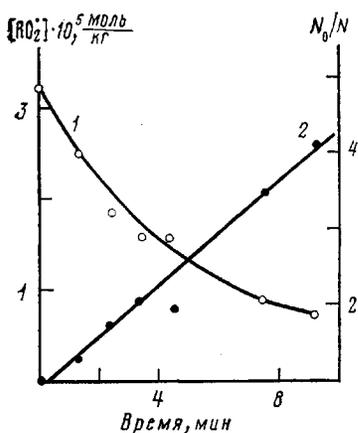


Рис. 3

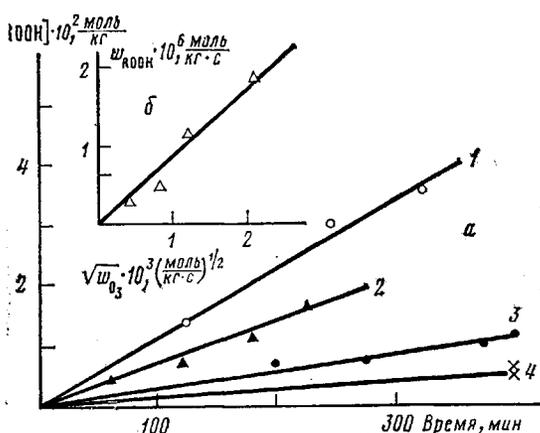


Рис. 4

Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов, возникающих при озонировании ПВХ: а – регистрация при комнатной температуре; б – при 77К; в – кривая накопления  $RO_2^{\cdot}$  в процессе озонирования ПВХ ( $[O_3] = 1,55 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Рис. 2. Зависимость скорости поглощения озона в ПВХ от концентрации  $O_3$  в газовой смеси для образцов с различной удельной поверхностью: 1 – 0,5, 2 – 20 м<sup>2</sup>/г

Рис. 3. Гибель перекисных радикалов при прекращении подачи озона (1) и анаморфоза кинетической кривой гибели в координатах уравнения второго порядка (2)

Рис. 4. Накопление гидроперекисей при озонировании ПВХ (а) и зависимость скорости накопления гидроперекисей от  $\sqrt{w_{O_3}}$  (б).  $[O_3] = 6,7 \cdot 10^{-4}$  (1);  $3,8 \cdot 10^{-4}$  (2);  $1,9 \cdot 10^{-4}$  (3);  $0,52 \cdot 10^{-4}$  моль/л (4)

щения подчиняется закону второго порядка с  $k_r = 170$  кг/моль · с. Эта величина удовлетворительно совпадает с константой гибели  $RO_2^{\cdot}$ , рассчитанной по стационарной концентрации радикалов и начальной скорости их образования ( $w_{RO_2^{\cdot}}$ ),

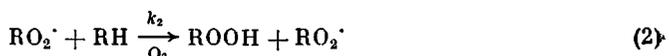
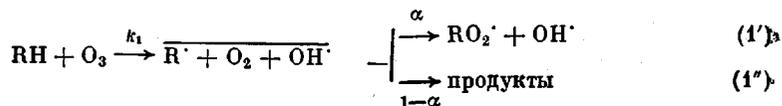
$$k_r = (w_{RO_2^{\cdot}})_0 / [RO_2^{\cdot}]_{\text{стац}}^2 = 156 \text{ кг/моль} \cdot \text{с},$$

что свидетельствует об идентичности процесса гибели  $RO_2^{\cdot}$  в кислороде и в озонкислородной смеси. В отличие от изученных нами ранее ПС и

ПВЦГ [5] кинетика накопления радикалов при повторном озонировании совпадает с кинетикой первичного накопления.

Свободнорадикальные процессы, протекающие при действии озона на ПВХ, приводят к образованию гидроперекисей, изменение концентрации которых в процессе озонирования приведено на рис. 4, а. Скорость образования гидроперекисей ( $w_{\text{ROOH}}$ ) в ходе опыта остается постоянной и линейно зависит от  $\sqrt{w_{\text{O}_3}}$  (рис. 4, б).

Характер наблюдающихся закономерностей образования и гибели  $\text{RO}_2\cdot$  и накопления гидроперекисей при озонировании ПВХ позволяет предположить следующую радикально-цепную схему процесса:



Квадратичный закон обрыва цепей и образование гидроперекисей по реакции (2) должны приводить к линейной зависимости  $w_{\text{ROOH}}$  от  $\sqrt{w_{\text{RO}_2\cdot}}$ . В случае, если радикалы образуются при взаимодействии озона с молекулами ПВХ, а не с продуктами его озонирования,  $w_{\text{RO}_2\cdot}$  должно быть  $\sim w_{\text{O}_3}$  и, следовательно,  $w_{\text{ROOH}} \sim \sqrt{w_{\text{O}_3}}$ , что и наблюдается на опыте (рис. 4, б). Постоянство скорости образования радикалов при разных степенях озонирования ПВХ свидетельствует об их образовании по реакции (1'). После подстановки в уравнение  $w_{\text{ROOH}} = (k_2[\text{RH}]/\sqrt{k_T})\sqrt{w_{\text{RO}_2\cdot}}$  известных величин  $w_{\text{RO}_2\cdot}$ ,  $k_T$  и  $[\text{RH}]$  получаем  $k_2 = 1,1 \cdot 10^{-3}$  кг/моль·с. Выход ROOH на моль поглощенного озона составляет 0,7–0,9 моль и возрастает при уменьшении  $w_{\text{O}_3}$ . При  $[\text{O}_3] = 1,55 \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $w_{\text{ROOH}}$  составляет  $1,95 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·с, скорость зарождения радикалов в этих условиях  $1,5 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с, т. е. длина цепи равна  $\approx 13$ . Эти данные свидетельствуют о том, что процессы цепного расщепления СН-групп, связанные с протеканием реакции (2), играют более важную роль при озонировании ПВХ, чем в других карбоцепных полимерах: НЭ, ПС и ПВЦГ, где  $w_{\text{ROOH}}/w_{\text{O}_3} \leq 0,1$  [6, 8].

Таким образом, процесс взаимодействия озона с ПВХ характеризуется высокой эффективностью образования свободных радикалов ( $\alpha \approx 0,04$ ) и сравнительно сильной окисляемостью полимера  $k_2/\sqrt{k_T} = 8 \cdot 10^{-5}$  (кг/моль·с)<sup>1/2</sup>. В отличие от ранее изученных ПС и ПВЦГ, где  $\text{RO}_2\cdot$  при озонировании образуются преимущественно из промежуточного продукта реакции и выход радикалов из клетки при взаимодействии  $\text{O}_3$  с СН-связями полимера составляет  $\sim 10^{-3}$  [5, 6], свободнорадикальные процессы в ПВХ протекают по механизму, справедливому для начальных стадий озонлиза низкомолекулярных соединений [9, 10]. Причина этого отличия заключается в том, что низкие скорости отрыва озонем водорода (вследствие соседства сильного акцептора электрона — атома хлора) и сравнительно высокая вероятность выхода радикалов из клетки при взаимодействии  $\text{O}_3$  с ПВХ создают условия, в которых радикальные процессы протекают при неглубоких конверсиях ( $< 1\%$ ). Незначительное количество продуктов озонирования при этом исключает возможность их участия в процессе образования радикалов.

Авторы благодарят Г. Ф. Гатауллину за предоставленные образцы ПВХ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Michel A., Castaneda E., Guyot A.* Peroxide in PVC ozonization.— *J. Macromolec. Sci. Chem. A.*, 1978, v. 12, № 2, p. 227.
2. *Минскер К. С., Федосеева Г. Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 61.
3. *Гатауллин Р. Ф., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Абдуллин М. И., Минскер К. С., Заиков Г. Е.* Кинетика реакции озона с поливинилхлоридом.— *Кинетика и катализ*, 1978, т. 19, № 1, с. 228.
4. *Абдуллин М. И., Гатауллин Р. Ф., Минскер К. С., Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Влияние озона на деструкцию поливинилхлорида.— *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 5, с. 1143.
5. *Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е., Кефели А. А., Парийский Г. Б., Разумовский С. Д., Топтыгин Д. Я.* Кинетика образования перекисных радикалов при озонировании полистирола и поливинилциклогексана в твердой фазе.— *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 9, с. 2038.
6. *Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е., Кефели А. А., Парийский Г. Б., Разумовский С. Д., Топтыгин Д. Я.* О роли свободнорадикальных реакций в процессе взаимодействия озона с твердым полистиролом и поливинилциклогексаном.— *Высокомолек. соед. Б*, 1978, т. 20, № 9, с. 699.
7. *Рубан Л. В., Раковски С. К., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* О составе перекисных продуктов реакции озона с циклогексаном.— *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1976, № 9, с. 2104.
8. *Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.* Взаимодействие полиэтилена с озоном.— *Высокомолек. соед. А*, 1971, т. 13, № 4, с. 803.
9. *Комиссаров В. Д., Герчиков А. Я., Галимова Л. Г., Денисов Е. Т.* Цепная реакция окисления озоном органических веществ.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 213, № 4, с. 881.
10. *Попов А. А., Раковски С. К., Шопов Д. М., Рубан Л. В.* Механизм реакции предельных углеводородов с озоном.— *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1976, № 5, с. 982.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VII.1980

УДК 541.64:547 (315.2+35)

### РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\alpha$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДЕНЭТИЛФЕРРОЦЕНА С БУТАДИЕНОМ И ИЗОПРЕНОМ

*Гулимов В. И., Вишнякова Т. П., Власова И. Д.,  
Табасаранская Т. З.*

В литературе имеются сообщения о синтезе ферроценсодержащих эластомеров по реакции сополимеризации производных ферроцена с двойной связью в боковой цепи (винил-, этинилферроцен, ферроценилбутадиен и другие) с непредельными углеводородами [1—4].

В настоящей работе приведены результаты исследования радикальной сополимеризации  $\alpha$ -циклопентадиенилиденэтилферроцена (ЦЭФ) с бутадиеном и изопреном. ЦЭФ легко получается в одну стадию конденсацией ацетилферроцена с циклопентадиеном с высоким выходом.

ЦЭФ перекристаллизовывали из этилового спирта, выход кристаллического продукта темно-фиолетового цвета 75%, т. пл. 358—359 К [5]. Бутадиен перегоняли над гидридом кальция, чистота 99,8%. Изопрен перегоняли над гидридом кальция ( $n_D^{20}$  1,4216, т. кип. 307 К), чистота 99,8%. Чистоту бутадиена и изопрена определяли на хроматографе ЛХМ-8МД. ДАК перекристаллизовывали из метилового спирта (т. пл. 375 К). Перекись ди-*трет*-бутила (ПТБ) перегоняли в вакууме при 313 К /  $6,65 \cdot 10^3$  н/м<sup>2</sup>. Диоксан использовали свежеперегнаный, т. кип. 374 К,  $n_D^{20}$  1,4224.

Сополимеризацию ЦЭФ с бутадиеном проводили в присутствии ДАК при 333—353 К, в течение 16—48 ч, а с изопреном в присутствии ПТБ при температуре 373—443 К в течение 1—5 ч в растворе диоксана в запаянных ампулах; количество