

увеличение жесткости цепи  $x_2$  способствует жидкокристаллическому упорядочению, а увеличение жесткости цепи  $x_3$  препятствует ему. Анализ показывает, что такое поведение обусловлено относительно малым числом звеньев в цепях  $x_2$  и  $x_3$  при значениях, соответствующих фазовому переходу. При увеличении  $x_4$  переход начинает происходить при все больших  $x_2$  и  $x_3$  и увеличение жесткости любой из цепей ( $x_2$  и  $x_3$ ) начинает влиять в сторону уменьшения выгодности смектической фазы. Итак, при малых  $x_2$  и  $x_3$  ( $x_2 \leq 20$ ,  $x_3 \leq 10$ ) увеличение жесткости гибких компонент макромолекулы способствует образованию смектического жидкого кристалла, а при больших  $x_2$  и  $x_3$  препятствует этому.

В данной работе мы рассмотрели лишь термодинамические условия образования равновесной смектической мезофазы в расплавах гребнеобразных полимеров с жесткими привесками в боковых цепях. В то же время такие расплавы характеризуются аномально большими временами релаксации [5], тенденцией к стеклованию и т. д. Это означает, что для анализа возможности образования различных мезофаз необходимо привлекать также кинетические соображения. В полной теории (с учетом как равновесных, так и кинетических факторов), разумеется, некоторые выводы данной работы должны измениться. Однако в любом случае построение термодинамической теории должно быть первым шагом к разработке более точных теоретических предсказаний возможности образования жидкокристаллической фазы в полимерных расплавах.

Авторы благодарны В. П. Шибаеву за постановку проблемы и полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
2. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid-Crystalline Media/Ed. Blumstein A. N. Y.: Acad. Press, 1978.
3. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, № 1, p. 60.
4. De Gennes P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
5. De Gennes P. G. J. Physique, 1975, v. 36, № 12, p. 1199.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19.I.1981

УДК 541(127+64)

#### О ПРИЧИНАХ ЭФФЕКТА «КИНЕТИЧЕСКОГО ТОРМОЖЕНИЯ» В РЕАКЦИЯХ ФОСФИТОВ С ГИДРОПЕРЕКИСНЫМИ ГРУППАМИ ТВЕРДОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Курбатов В. А., Баландина Н. А., Победимский Д. Г.*

Явление «кинетического торможения» известно для ряда реакций, протекающих в полимерной матрице [1–4].

Ранее нами были изучены реакции гидроперекиси полиэтилена (ГППЭ) с органическими фосфитами [5, 6]. Как и в случае реакции ГППЭ с феноксильными радикалами [7], кинетика расхода ГППЭ характеризуется наличием «быстрого» и «медленного» участков<sup>1</sup>. Происхождение же эффекта кинетической остановки и его границы рассмотрены недостаточно.

<sup>1</sup> Указанное явление носит также название «кинетической остановки».

ГППЭ получали путем окисления твердого ПЭ ( $M=20\,000$ ) высокого давления при  $80-90^\circ$  в присутствии перекиси бензоила, которую затем удаляли декантацией бензолом. Концентрацию гидроперекиси определяли иодометрически. В целом методика эксперимента аналогична приведенной в работах [5, 6].

Кинетику реакции изучали в термостатированных условиях при  $80^\circ$ . Использовали фосфиты – 2,2-метилен-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фенилфосфит (стафор-II) и триизооктилфосфит (ТИОФ).

Исследовали два образца ПЭ: с концентрацией гидроперекиси 0,1 моль/кг (I) и 0,03 моль/кг (II). Мольное соотношение фосфит: ГППЭ варьировали в интервале 73–1. В случае образца I нельзя говорить об определенной концентрации фосфита, поскольку его количество было соизмеримо с количеством ПЭ. Данный прием является лишь способом «накачки» низкомолекулярного агента в полимерную матрицу. Однако, как будет показано ниже, истинная концентрация фосфита в твердой фазе изменяется симбатно его исходному количеству.

Кинетика расхода ГППЭ для образца II имела быстрый и медленный участки (рис. 1, a), в то время как для образца I такая картина отсутство-

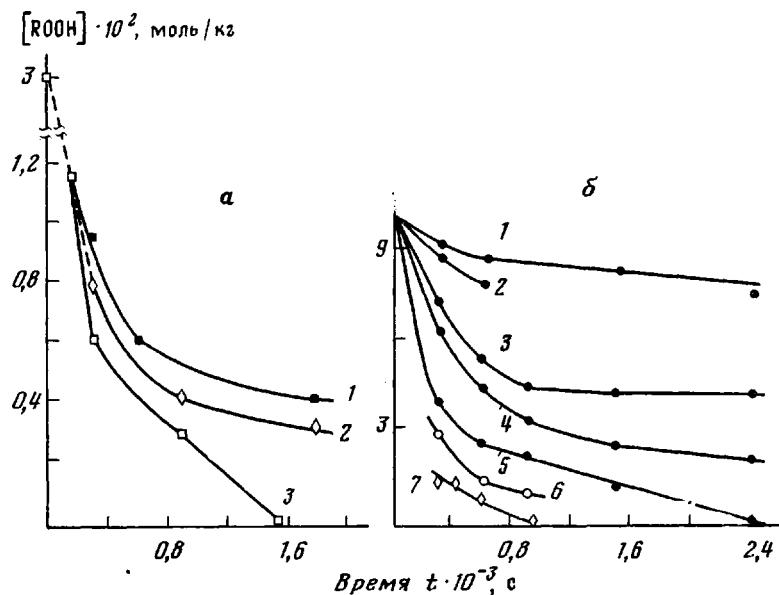


Рис. 1. Кинетические кривые расхода ГППЭ при реакции с фосфитами ( $80^\circ$ ). а:  $[ROOH]_0=3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг; мольное соотношение стафор-II: ГППЭ: 1 (1); 7,3 (2); 15 (3); б:  $[ROOH]_0=0,1$  моль/кг, стафор-II: ГППЭ: 7,3 (1); 15 (2); 30 (3); 50 (4); 73 (5); 50 с предварительным осаждением из ксилона (6); ТИОФ: ГППЭ=50 (7)

вала (рис. 1, б). Интегральный расход гидроперекиси увеличивался с количеством вводимого фосфита. Аналогичный результат наблюдали, если предварительно переосаждали образец окисленного ПЭ из ксилона или толуола, а также при замене стафора-II на ТИОФ в тех же мольных соотношениях. Несмотря на то что  $[ROOH]_0^I$  в 3 раза больше  $[ROOH]_0^{II}$ , эффективные скорости превращения  $w$  ГППЭ весьма близки при равных условиях (например, при мольном соотношении фосфит : ROOH=7,3 и  $t=400$  с  $w^I : w^{II} \approx 1,1$ ).

Кинетические кривые для образца I не описывались законами формальновой кинетики, однако линеаризовались в координатах  $[ROOH] - \lg t$  (рис. 2). Подобная зависимость является типичной для случая «полихроматической модели» твердофазных реакций, когда процесс характеризуется набором (спектром) констант скоростей [8]. Мы попытались применить формализм этой модели, развитой для бимолекулярных радикальных реакций. В таких случаях кинетика превращения исходных продуктов опи-

сывается следующей зависимостью:

$$-\frac{N}{N_0} = (\lg 1,76 k_{\min} + \lg t) \frac{1}{\lg \frac{k_{\max}}{k_{\min}}}, \quad (1)$$

( $N_0$  и  $N$  — исходная и конечная концентрации реагента (здесь ГППЭ),  $k_{\min}$ ,  $k_{\max}$  — минимальная и максимальная константы скорости в спектре констант скоростей бимолекулярной реакции), из которой, обрабатывая кинетические кривые  $[ROOH] - t$  в координатах  $[ROOH] - \lg t$ , можно оценить  $k_{\min}$  и  $k_{\max}$ .

Примечательно, что пересечение анаморфоз происходит во всех случаях в точке  $\sim 10^2$  с, а отсекаемые на оси ординат отрезки для образца I

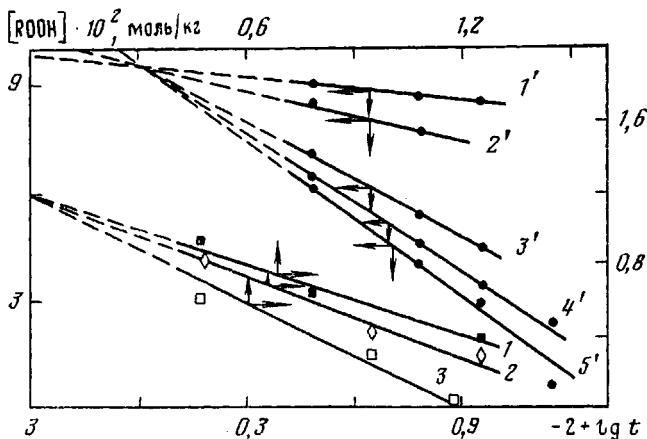


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых рис. 1.  $[ROOH]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, соотношение стафор-II: ГППЭ: 1 (1), 7,3 (2), 15 (3);  $[ROOH]_0 = 0,1$  моль/кг, соотношение стафор-II: ГППЭ: 7,3 (1'), 15 (2'), 30 (3'), 50 (4'), 73 (5')

больше  $[ROOH]_0$ . Такая ситуация может быть в том случае, когда полихроматический механизм начинает «работать» лишь после израсходования определенного количества гидроперекиси —  $\Delta [ROOH]$ . Для образца I эта величина равна  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, для образца II —  $1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг. В соответствии с этим для расчета констант по уравнению (1) за  $[ROOH]_0$  и  $t_0$  выбирали точку пересечения анаморфоз. Результаты представлены в таблице.

Поскольку на быстрых участках зависимость  $[ROOH] - \lg t$  не реализуется [5, 6], можно утверждать, что эффект кинетической остановки обусловлен наличием спектра констант на медленном участке кинетической кривой.

Основываясь на приведенных фактах, можно найти объяснение явлению сравнимых скоростей реакции при различных концентрациях ГППЭ. Очевидно, в первый момент происходит окисление более подвижных сегментов макромолекул, в то время как длительная экспозиция образцов в кислородной атмосфере приводит к глубокой степени окисления за счет «повреждения» менее подвижных сегментов, доля которых является преобладающей. На наш взгляд, тест с фосфитом дополнительно подтверждает связь между динамикой молекулярных движений в матрице полимера и кинетикой химических реакций окисления сегментов макромолекул.

В соответствии с этим предположением находится и ширина спектра констант  $\Delta k$  (таблица). Так, для образца I отношение  $k_{\max}/k_{\min}$  составля-

**Кинетические параметры реакции ГППЭ с фосфитом стафор-II при 80°**

[ROOH] <sub>0</sub> , моль/кг	Фосфит : ГППЭ, моль/моль	$\Delta$ [ROOH], моль/кг	$k_{\max}$ , кг/моль·с	$k_{\min}$ , кг/моль·с	Фосфит
0,1	7,3	$3 \cdot 10^{-3}$	0,57	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Стафор-II
	15,0		0,57	$9,1 \cdot 10^{-5}$	
	30,0		0,57	$9,6 \cdot 10^{-3}$	
	50,0		0,57	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
	73,0		0,57	$2,8 \cdot 10^{-2}$	
0,03	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,57	$0,9 \cdot 10^{-2}$	»
	7,3		0,57	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
	15,0		0,57	$3,4 \cdot 10^{-2}$	
	50,0		0,57	$3,06 \cdot 10^{-1}$ *	
0,1 **	50,0	$3,7 \cdot 10^{-2}$	0,57	$2,4 \cdot 10^{-2}$	»
0,1	50,0	$8,5 \cdot 10^{-2}$	0,57	$5,1 \cdot 10^{-2}$	ТИОФ

\* Оценена по двум точкам.

\*\* Образец предварительно переосажден из ксиола.

ет  $\sim 2 \cdot 10 - 2 \cdot 10^8$ , для образца II она значительно уже — 1,9—60. По-видимому, при концентрациях гидроперекиси  $< 0,03$ , т. е. при наиболее низких степенях окисления, ширина спектра стремится к нулю, а кинетическая остановка вообще может отсутствовать.

Как следует из приведенных данных, величины констант скорости  $k_{\min}$  зависят от количества вводимого фосфита и, следовательно, являются эффективными. Наличие синхронной графической зависимости в соответствующих координатах  $k_{\min} \rightarrow \frac{[\text{фосфит}]}{[\text{ROOH}]}$  может быть связано с увеличением

истинной концентрации фосфита в локальных изотропных областях надмолекулярных структур, в которых проявляются сравнительно медленные сегментальные движения. В таком случае необходимо сделать предположение, что процесс растворения фосфита является также полихроматичным. Тогда в матрице полимера могут быть такие локальные области, в которых сосредоточивается максимальная истинная концентрация фосфита и  $k_{\max}$  не будет зависеть от его исходного количества. Как видно из таблицы, такая ситуация реализуется для образцов I и II. Более того, наблюдается исключительное равенство верхнего предела спектра констант скоростей, что еще раз подтверждает предположение о кинетической «неоднородности» реакции окисления и о неравномерности распределения молекул фосфита по зонам образца.

Примечательно, что данная константа по абсолютной величине весьма близка к найденной в работах [5, 6] с использованием методов формальной кинетики для быстрых участков. Очевидно,  $k_{\max}$  соответствует  $k$  начального монохроматического режима, что является вполне резонным.

Значения  $\Delta$ [ROOH] отличаются для образцов I и II. Это свидетельствует о том, что доля кинетически быстрых надмолекулярных образований больше для образца II. Указанная ситуация может быть результатом протекания параллельно с окислением реакции структурирования и, как следствие, уменьшения подвижности макромолекул.

Наконец, способ подготовки полимерной матрицы (переосаждение) также оказывает влияние на кинетику процесса, приводя к увеличению  $\Delta$ [ROOH]. Этот факт свидетельствует о количественном изменении состава кинетически неэквивалентных надмолекулярных структур. Замечательно, что замена ароматического фосфита — стафора-II на ТИОФ с разветвленными углеводородными фрагментами отражается главным образом на величине  $k_{\min}$  и не влияет на  $k_{\max}$ .

Таким образом, с одной стороны, происходит увеличение интегрального расхода гидроперекиси при переходе от фосфита к фосфиту, с другой — ни-

зелировка максимальных констант во всех случаях. Второе явление уже отмечено нами в работах [1, 2] для стафора-II и три-(2-трет-бутил-4-метилфенил)fosфита, когда монохроматические константы быстрых участков для этих фосфитов имели одинаковые энергии активации и предэкспоненциальные множители. Очевидно, некий фактор нивелирует реакционноспособность фосфитов по отношению к гидроперекисям в твердой фазе. Не исключено, что этим фактором является динамика движений сегментов макромолекул. Увеличение  $\Delta[\text{ROOH}]$  в случае ТИОФ может быть результатом влияния самого алифатического фосфита на молекулярную подвижность, например путем пластификации.

В заключение подчеркнем, что полученные результаты могут быть полезны при выяснении сложной специфики твердофазного окисления полимеров и кинетики реакций в них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эманэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2653.
2. Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я., Лебедев Я. С. Изв. АН СССР. Сер хим., 1974, № 2, с. 354.
3. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 642.
4. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 32.
5. Курбатов В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1975, с. 44.
6. Победимский Д. Г., Курбатов В. А., Кирличников П. А., Насыбуллин Ш. А., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2650.
7. Гриба А. П., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 640.
8. Радзиг В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1899.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
29.I.1981

УДК 541.64:547.492

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ

*Фомин В. А., Шебелова И. Ю.*

При изучении поведения ингибиторов в процессах полимеризации, как правило, рассматривается взаимодействие их со свободными радикалами, образующимися из инициатора, или с растущей цепью, и в меньшей степени уделяется внимание реакции ингибитора с исходной молекулой пероксида, что имеет важное значение для представления начальных путей превращения как инициатора, так и ингибитора [1, 2].

Именно вопросу влияния концентрации и природы ингибитора на скорость разложения пероксидикарбонатов в органических растворителях и посвящена настоящая работа.

В качестве исходных пероксидов выбраны симметричные пероксидикарбонаты общей формулы  $\text{ROC(O)OOC(O)OR}$ , где  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$  (I),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  (II),  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$  (III),  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$  (IV),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$  (V),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_2$  (VI).

Свойства исследуемых ди(бутил)- (I) и ди(бензил)пероксидикарбонатов (II) соответствовали данным, приведенным в работе [3]. Ди(метоксиэтоксиэтил)- (III), ди(феноксиэтоксиэтил)- (IV), ди(бензилоксиэтоксиэтил)- (V) и ди(бензилоксипропоксиэтил)пероксидикарбонат (VI) получали взаимодействием соответствующих хлорформиатов с пероксидом натрия в среде серного эфира при  $0-5^\circ$ , показатели преломления  $n_D^{20}$  1,4378, 1,5143, 1,5070 и 1,5047 [4] соответственно. Элементный состав подтверждал строение пероксидикарбонатов I-VI. Все пероксиды содержали не менее 99,7% основного вещества.