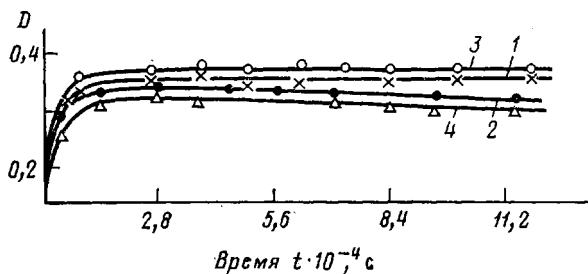


ИК-излучения было направлено перпендикулярно к поверхности пленки, которая помещалась в диэлектрическую приставку с целью изолирования кюветного отделения прибора от высокого напряжения. Электроды диаметром 30 мм имели отверстия диаметром  $\leq 2$  мм на всей поверхности для пропускания ИК-излучения. Вектор механического растягивающего напряжения был направлен перпендикулярно вектору электрического поля.

Величину электрического напряжения изменяли до 5 кВ, а значение механического напряжения составляло 40 МПа.

На рисунке показано изменение оптических плотностей  $D$  полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям карбонильной группы, и  $1640 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям связи  $C=C$  в зависимости от продолжительности действия электрического поля с напряженностью  $E=5 \cdot 10^6$  и  $8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ .



Зависимость оптической плотности полос  $1720$  ( $1, 3$ ) и  $1640 \text{ см}^{-1}$  ( $2, 4$ ) от продолжительности воздействия электрического поля на образец ПЭНП.  $E=5 \cdot 10^6$  ( $1, 2$ ) и  $8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$  ( $3, 4$ )

$8 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ . Видно, что вначале воздействия электрического поля значения  $D$  заметно растут, что свидетельствует о развитии окислительных процессов в образце.

Аналогичные исследования были проведены при одновременном воздействии электрического поля и механической нагрузки, а также механической нагрузки электрических разрядов. Полученные результаты показали, что при этом в ПЭНП также появляются группы  $C=O$  и  $C=C$ , причем интенсивность соответствующих полос в спектрах выше, чем при воздействии на образец электрического поля или электрических разрядов в отдельности..

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абасов С. А., Курбанов М. А., Велиев Т. М., Кабулов У. А., Бедирханова С. Ш. Электричество, 1980, № 12, с. 62.
2. Абасов С. А., Курбанов М. А., Велиев Т. М., Кабулов У. А. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 5, с. 1428.

Институт физики АН АзербССР

Поступила в редакцию  
24.VII.1983

УДК 541(64+127):547.551

#### КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА, ИНГИБИРОВАННОЙ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т.

Разрыв С—С-связей при окислении *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ) происходит по бимолекулярной реакции пероксидных радикалов с образованием нестойких алкооксирадикалов, содержащих пероксидные мостики [1]. В предыдущей работе [2] была изучена окислительная деструкция ПИ в присутствии фенолов. Установлено, что введение фенолов практи-

Таблица 1

Кинетические параметры ингибиторов в реакциях ингибионного окисления ПИ  
([ДАК]<sub>0</sub>=0,122 моль/кг,  $v_{\text{и}}=1,9 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·с, давление кислорода 10<sup>5</sup> Па, 353 К)

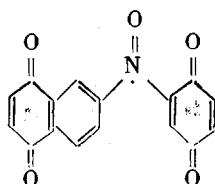
Ингибитор	$[InH]_0 \cdot 10^3$ , моль/кг	$v_{O_2} \cdot 10^6$ , моль/кг·с	$v$	$f$	$\frac{k_7}{V k_6}$ , (кг/моль·с) <sup>1/2</sup>
ФНА	0,00	87,8	463	11,7	52
	0,23	5,0	25,3		52
	0,46	3,1	15,3		43
	0,69	1,8	8,5		52
	1,14	1,0	4,3		62
Среднее 52±5					
ДФФД	0,04	5,6	28,7	33,8	334
	0,23	1,0	4,5		372
	0,45	0,7	2,9		294
Среднее 333±26					

чески полностью подавляет деструкцию по реакции  $RO_2 \cdot + RO_2 \cdot$ , но возникает новая реакция деструкции, в которой принимают участие  $RO_2 \cdot$  и радикал ингибитора, скорость которой  $v_s \sim v_{\text{и}}^2 [InH]_0^{-1}$ ,  $v_{\text{и}}$  — скорость инициирования. Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей окисления и деструкции ПИ в присутствии ингибиторов другого класса, а именно ароматических аминов.

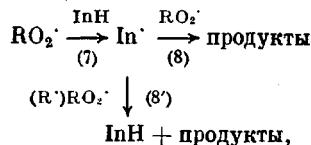
В качестве объекта исследования использовали безгелевый каучук СКИ-3, характеристики которого приведены в работе [1]. Инициатором служил ДАК. В качестве ингибиторов использовали фенил-β-нафтиламин (ФНА) и N, N'-дифенил-n-фенилендиамин (ДФФД), очищенные от примесей перекристаллизацией. Методика приготовления пленок, способ введения инициатора и ингибитора, а также методика проведения опытов по окислению ПИ описаны в работе [1]. Среднечисленную ММ ПИ определяли осмометрически, скорость деструкции вычисляли по изменению  $\bar{M}_n$  в ходе опыта [1]. Скорость окисления ПИ определяли манометрически, вводили поправку на поглощение  $O_2$  по реакции с цианизопропильными радикалами и на выделение азота при распаде инициатора:  $v_{O_2} = v_{\text{и}} - v_{\text{и}} + v_{\text{и}}/2e$ , где  $e=0,13$  — вероятность выхода радикалов в объем. Поскольку кинетические кривые окисления ПИ в присутствии ингибитора имеют автокатализитический характер, начальную скорость окисления определяли спрямлением экспериментальных данных в координатах  $\Delta [O_2]^{-1} - t^{-1}$ , где  $\Delta [O_2]$  — количество поглощенного кислорода, и рассчитывали по формуле  $v_{O_2}^{-1} = \Delta [O_2]^{-1}/\Delta t^{-1}$  [3].

Скорость окисления ПИ уменьшается с увеличением концентрации как ФНА, так и ДФФД (табл. 1). Длина цепи прямо пропорциональна  $[InH]^{-1}$ , что согласуется с механизмом обрыва цепей по реакции пероксидного радикала с молекулой ингибитора, согласно которому  $v = v_{O_2}/v_{\text{и}} \sim (k_7 [InH])^{-1}$ , где  $k_7$  относится к реакции  $RO_2 \cdot$  с InH. Период индукции ингибионного окисления зависит от концентрации ингибитора. По периоду индукции был вычислен коэффициент ингибирования  $f = \tau k_6 [DAK] [InH]_0^{-1}$ ,  $k_6$  была определена ранее [1] в опытах с ионолом, для которого, согласно литературным данным,  $f=2$ . Коэффициент  $f$  оказался очень большим: 12 для ФНА и 34 для ДФФД. В кумоле для ингибиторов  $f=2$  [4]. Значение  $f > 2$  может быть связано с участием продуктов окисления ингибитора в обрыве цепей.

В недавно опубликованной работе [5] среди продуктов окисления ФНА масс-спектрометрически идентифицирован нитроксильный радикал



Если радикал образуется по реакции с пероксидными радикалами, то превращение ФНА в этот продукт сопровождается обрывом пяти цепей. Видимо, это максимальное значение  $f$  для ФНА. Однако найденный по периоду индукции коэффициент  $f=12$ , т. е. на семь единиц больше. Отсюда следует, что такие высокие значения  $f$  являются результатом регенерации ингибитора (или его промежуточных форм) в актах обрыва цепи радикала  $\text{In}^{\cdot}$  с пероксидными или алкильными заместителями. Если предположить, следя за работе [6], схему



то  $f=2(1+k_8'/k_8)$  и  $k_8'/k_8=5$  для ФНА и 16 для ДФФД. Согласно такой схеме, в цикле  $\text{InH} \xrightarrow{(7)} \text{In}^\cdot \xrightarrow{(8)} \text{InH}$  рвутся две цепочки, и, следовательно,  $v_{\text{O}_2} = v_{\text{n}} + k_2[\text{RH}]v_{\text{n}}/2k_1[\text{InH}]$ , где  $k_2$  — константа скорости продолжения цепи. В отсутствие ингибитора  $v_{\text{O}_2} = k_2[\text{RH}]\sqrt{v_{\text{n}}}/\sqrt{k_8}$ , где  $k_8$  относится к реакции  $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot \rightarrow$  обрыв цепи. В соответствии с этим отношение констант скорости  $k_2/\sqrt{k_8}$  вычислялось по формуле

$$\frac{k_7}{\sqrt{k_6}} = \frac{v_{O_2}^0 \sqrt{v_H}}{2(v_{O_2} - v_H)[InH]_0}$$

Значения  $k_7/\sqrt{k_8}$  приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, ДФФД в  $\sim 6$  раз активнее по отношению к RO<sub>2</sub>, чем ФНА. Согласно работе [7], в окисляющемся каучуке  $k_6=10^5$  кг/моль·с. Используя это значение, получаем  $k_7=1,5 \cdot 10^4$  кг/моль·с (ФНА) и  $1 \cdot 10^5$  кг/моль·с (ДФФД) при 353 К. Для сравнения можно привести значения  $k_7$  для реакций кумил-пероксирадикалов с этими ингибиторами [4]:  $k_7=6,8 \cdot 10^4$  л/моль·с (ФНА) и  $2,2 \cdot 10^5$  л/моль·с (ДФФД) при 333 К. В кумоле величины  $k_7$  несколько выше, чем в каучуке, что характерно для полимерных сред, где из-за влияния матрицы несколько затруднена ориентация частиц, участвующих в бимолекулярной реакции [8]. Возможно, что взятое из литературных данных значение  $k_6$  ниже, чем в условиях наших опытов.

Оба ингибитора тормозят не только окисление ПИ, но и его деструкцию (табл. 2). Так, например, при  $353\text{ K}$  и  $v_{\text{и}}=1,9 \cdot 10^{-6}\text{ моль/л}\cdot\text{с}$  в отсутствие ингибитора  $v_{\text{и}}=28 \cdot 10^{-6}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$ , в присутствии  $4,5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$  ФНА  $v_{\text{и}}=1,3 \cdot 10^{-6}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$ , в присутствии  $4,5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$  ДФФД  $v_{\text{и}}=-0,2 \cdot 10^{-6}\text{ моль/л}\cdot\text{с}$ . Таким образом, последний ингибитор весьма эффективно тормозит окислительную деструкцию ПИ. Скорость окислительной деструкции в присутствии ингибитора, как показали опыты при разных значениях  $[InH]_0$  и  $v_{\text{и}}$ , прямо пропорциональна  $v_{\text{и}}^2 [InH]_0^{-1}$ :  $v_{\text{и}}=-Cv_{\text{и}}^2 [InH]_0^{-1}$ . Коэффициент пропорциональности  $C=2,1 \cdot 10^3\text{ с}$  для ФНА и  $0,27 \cdot 10^3\text{ с}$  для ДФФД. Если бы в присутствии ароматических аминов деструкция протекала только по реакции  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2^\cdot$ , как при неингиби-рованном окислении [1], то наблюдалась бы зависимость  $v_{\text{и}} \sim -v_{\text{и}}^2/[InH]_0^{-2}$ . Гораздо ниже были бы и значения  $v_{\text{и}}$ :  $v_{\text{и}}=15k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2=3,7k_6k_{\text{и}}^{-2}v_{\text{и}}^2 [InH]_0^{-2}=2,5 \cdot 10^{-10}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$  для ФНА и  $6,1 \cdot 10^{-12}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$  для ДФФД при  $v_{\text{и}}=1,9 \cdot 10^{-6}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$  и  $[InH]_0=4,5 \cdot 10^{-3}\text{ моль/кг}$ , в то время как на опыте  $v_{\text{и}}=1,3 \cdot 10^{-6}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$  для ФНА и  $0,2 \cdot 10^{-6}\text{ моль/кг}\cdot\text{с}$  для ДФФД в тех же условиях. Полученную закономерность ( $v_{\text{и}} \sim v_{\text{и}}^2/[InH]_0$ ) можно аналогично работе [2] интерпретировать как результат участия в деструкции радикала ингибитора. Действительно, в присутствии ингибитора  $[\text{RO}_2^\cdot] \sim v_{\text{и}} [InH]_0^{-1}$ , и если принять  $[In] = dv_{\text{и}}$  (чем больше

Таблица 2

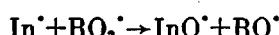
Кинетические параметры окислительной деструкции ПИ, ингибираванной  
ФНА и ДФФД  
(Давление кислорода  $10^5$  Па, 353 К)

Ингибитор	$[InH]_0 \cdot 10^3$ , моль/кг·с	$v_{II} \cdot 10^6$ , моль/кг·с	$v_s \cdot 10^3$ , моль/кг·с	$\frac{v_s [InH]_0}{v_{II}^2} \cdot 10^{-3}$
ФНА	2,2	1,90	2,52	1,5
	4,5	1,90	1,31	1,6
	11,0	1,90	0,76	2,3
	22,0	1,90	0,33	2,0
	45,0	1,90	0,30	3,7
	4,5	0,45	0,08	1,8
	4,5	0,91	0,42	2,3
Среднее $2,1 \pm 0,5$				
ДФФД	2,3	1,90	0,44	0,28
	4,5	1,90	0,20	0,25
	11,5	1,90	0,10	0,32
	2,3	0,91	0,14	0,39
	2,3	1,42	0,44	0,50
	2,3	1,90	0,44	0,28
Среднее $0,27 \pm 0,06$				

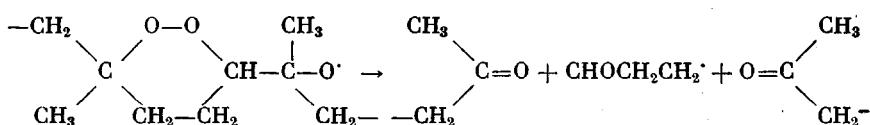
$v_{II}$ , тем интенсивнее образуются радикалы  $In^\cdot$  по реакции  $RO_2^\cdot + InH \rightarrow$ , то зависимость  $v_s \sim v_{II}^2 / [InH]_0^{-1}$  можно интерпретировать как  $v_s \sim \sim [RO_2^\cdot][In^\cdot]$ , т. е.  $v_s = k_s [RO_2^\cdot][In^\cdot] = \frac{k_s d}{2k_I} \cdot \frac{v_{II}^2}{[InH]_0} = Cv_{II}^2 [InH]_0^{-1}$ .

В рамках такой схемы  $k_s d = 2,2 \cdot 10^6$  кг/моль для ФНА и  $1,8 \cdot 10^5$  кг/моль для ДФФД. Для ионола, согласно работе [2],  $k_s d = 9 \cdot 10^7$  кг/моль, т. е. на 2,5 порядка больше.

Наиболее вероятный механизм деструкции с участием аминильных радикалов  $In^\cdot$  выглядит следующим образом. Известно, что аминильные радикалы вступают с пероксидными радикалами в реакцию типа [9]



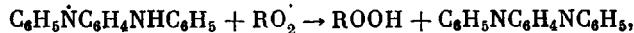
Как отмечалось выше, среди продуктов окисления ФНА выделен хинон — продукт окисления  $InO^\cdot$  [5]. Наблюдался нитроксильный радикал как продукт участия ФНА в окислительных процессах в работе [10]. Поэтому деструкция каучука в присутствии ароматического амина происходит, вероятнее всего, по следующему механизму:  $RO_2^\cdot$  реагирует с аминильным радикалом по приведенной выше реакции, а алcoxильный радикал, неустойчивый из-за пероксидной группы, сразу же распадается с разрывом двух связей C—C и одной связи O—O [1, 11]



Возможно, что распадается с разрывом связей O—O и C—C нестабильный пероксид  $InOOR$ .

Более высокая эффективность ДФФД как ингибитора деструкции связана не только с большим значением  $k_I$ , но и с тем, что основной реак-

цией  $\text{In}^+$  с  $\text{RO}_2$  в этом случае является



в которой нестойкий аллоксильный радикал не образуется. Появление хинондиимина в условиях окисления ДФФД было показано в работе [12]. Вероятно, в незначительной степени аминильный радикал вступает в реакцию типа  $\text{In}^+ + \text{RO}_2 \rightarrow \text{InO}^+ + \text{RO}'$ , что и приводит к деструкции макромолекулы. Таким образом, из результатов работы следует, что важнейшей характеристикой ингибитора окислительной деструкции каучука является не столько его способность тормозить цепной процесс окисления, сколько способность радикалов ингибитора вступать в реакции, не приводящие к деструкции макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 181.
2. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
3. Денисов Е. Т., Харитонов В. В., Федорова В. А. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 2, с. 332.
4. Харитонова А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979.
5. Большакова С. И., Кузминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 347.
6. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 2, с. 312.
7. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 2, p. 155.
8. Денисов Е. Т., Грива А. П. Ж. физ. химии, 1979, т. 43, № 10, с. 2417.
9. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 361.
10. Hoskins R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 3, p. 788.
11. Bevilacqua E. M. J. Polymer Sci., 1961, v. 49, № 1, p. 495.
12. Львов Ю. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК, 1974, с. 210.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
25.VII.1983

Отделение Института  
химической физики АН СССР

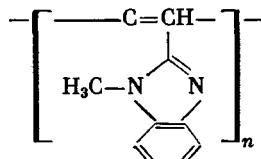
УДК 541.64:542.952

#### СИНТЕЗ ПОЛИ-(1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛИЛ)АЦЕТИЛЕНА

Мячина Г. Ф., Ермакова Т. Г., Бродская Э. И.,  
Калихман И. Д., Лопырев В. А.

Полимеры с системой сопряженных связей привлекают большое внимание исследователей благодаря комплексу ценных свойств [1, 2]. Среди многочисленных полимеров этого типа мало сведений о полисопряженных соединениях, содержащих в боковой цепи анилированные гетероциклические звенья. В литературе упоминается о синтезе поли-(бензимидазолил)ацетилена [3] и кратко описаны некоторые его свойства.

Цель настоящей работы — синтез и исследование физико-химических свойств полисопряженного гетероциклического соединения — поли-(1-метилбензимидазолил)ацетилена (ПМБИА) следующей структуры:



Полимер синтезировали поликонденсацией 1-метил-2-ацетилбензимидазола в атмосфере аргона в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  (мономер : катализатор = 1 : 0,4) при  $250^\circ$  в те-