

Спектры отражения полимеров I–VIII с системой сопряженных связей

о существенном влиянии двойных связей  $-C=C-$  основной цепи макромолекулы на электронную структуру полимера.

Спектр отражения лестничного полимера VIII отличается по дисперсионной зависимости от предыдущих спектров. Наблюдается сравнительно резкий спад в спектре отражения при 300 нм и незначительный максимум в области 265 нм. Вероятнее всего, это следствие изменения характера отражения электронов в молекуле полимера лестничной структуры.

Таким образом, полимеры с системой двойных сопряженных связей только в основной цепи II и VI характеризуются одним максимумом в спектральном распределении отражения. Появление максимума в длинноволновой области отражения наблюдается в полимерах и сополимерах с сопряженными двойными связями как в основной цепи, так и боковых заместителях. Характер спектра отражения определяется в основном электронной структурой молекулы, обусловленной наличием сопряжения  $-C=C-$  и фенильных заместителей.

Авторы благодарят М. В. Курика за предоставленную возможность измерить спектры отражения и полезное обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Mark H. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 62, p. 1.
- Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Успехи химии, 1979, т. 48, № 6, с. 1119.
- Mort J. Advances Phys., 1980, v. 29, № 2, p. 367.
- Винокурова Л. Н., Черкасов Ю. А., Кисилица П. П. Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, № 4, с. 805.
- Кисилица П. П., Черкашин М. И., Берлин А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 9, с. 1959.
- Кряжев Ю. Г., Ермакова Т. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 478.
- Медведева Е. Н., Кряжев Ю. Г., Ермакова Т. Г., Тагарова Л. А., Бродская Э. И., Погуда И. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 455.
- Кряжев Ю. Г., Бородин Л. И., Калихман И. Д., Кейко В. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 119.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
23.XI.1984

УДК 541(64+127):547.564.4

#### КИНЕТИКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ

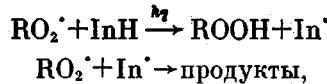
*Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т.*

В работах [1, 2] изучено тормозящее действие ряда фенолов и ароматических аминов на окисление и деструкцию *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ). Было установлено отличие в кинетике ингибионного окисления и деструкции: в то время как скорость окисления  $v \sim v_{\text{ок}}[\text{InH}]^{-1}$ , скорость деструкции

структуре  $v_s \sim v_n^2 [InH]^{-1}$ , где  $v_n$  — скорость инициирования,  $[InH]$  — концентрация ингибитора. Деструкция ПИ, окисляющегося без ингибитора, происходит в результате распада нестабильных аллокси-радикалов, образующихся по реакции  $2RO_2 \rightarrow 2RO^\cdot + O_2$  [3], со скоростью  $v_s \sim v_n$ . Кинетические закономерности ингибированной окислительной деструкции ПИ были интерпретированы как результат участия в актах деструкции пероксидных макрорадикалов ПИ и радикалов ингибитора  $In^\cdot$  [1, 2]. Настоящая статья посвящена изучению деструкции ПИ при его окислении, ингибированном ароматическими аминами, содержащими одновременно и оксигруппы. Выбор таких ингибиторов связан со следующими соображениями. Из сравнения результатов, полученных в работах [1, 2], следует, что окислительную деструкцию наиболее эффективно подавляет дифенил-*n*-фенилендиамин. Образующийся из этого амина радикал  $In^\cdot$  быстро реагирует с  $RO_2^\cdot$ , отдавая ему атом H, и только незначительная часть  $RO_2^\cdot$  реагирует с бензольным кольцом  $In^\cdot$ ; это и приводит в результате распада образующегося пероксида к деструкции макрорадикала  $RO^\cdot$ . Аналогичную ситуацию можно ожидать и для аминильных радикалов с группой OH в *n*-положении. Поэтому оксиленолы должны достаточно эффективно тормозить именно деструкцию ПИ при его окислении. Это предположение мы и хотели проверить в настоящем исследовании.

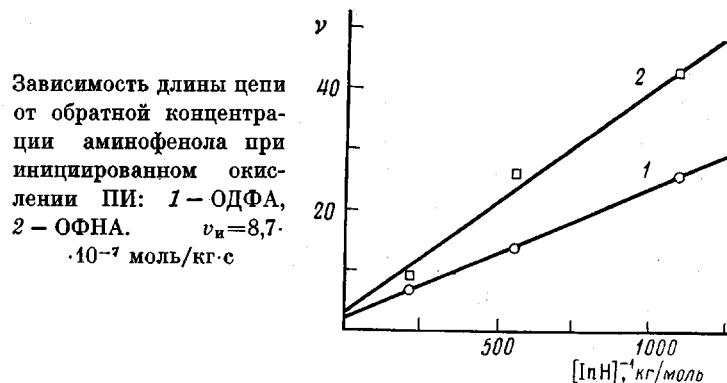
Объектом исследования служил безгелевый каучук СКИ-3, характеристики которого приведены в работе [3]. В качестве инициатора использовали ДАК, в качестве ингибиторов *n*-оксидифениламин (ОДФА) и *n*-оксиленол- $\beta$ -нафтиламин (ОФНА), очищенные от примесей перекристаллизацией в  $CCl_4$  и спиртово-толуольной смеси. Методики приготовления пленок, способов введения ингибиторов и инициатора, проведения опытов по окислению и деструкции, определению ММ и вычисления скоростей окисления и деструкции описаны в работах [1–3]. Опыты проводили при 353 K и  $P_{O_2} = 10^5$  Па.

Результаты опытов по окислению ПИ в присутствии разных количеств аминофенолов представлены в табл. 1 и на рисунке. Как видно из рисунка, длина цепи окисляющегося ПИ обратно пропорциональна концентрации ингибитора, причем ОФНА несколько эффективнее, чем ОДФА. При бесконечно большой концентрации ингибитора  $v \rightarrow v_\infty \approx 2-3$ . Эти результаты согласуются с общепринятым для фенолов и аминов механизмом обрыва цепей по реакциям

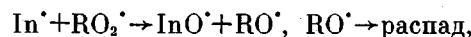


согласно которому скорость ингибированного окисления  $v = k_2[RH]v_n / (2k_1[InH])$ . В отсутствие ингибитора  $v_0 = k_2[RH]k_6^{-1/2}v_n^{1/2}$ , где  $k_2$  и  $k_6$  относятся к реакциям продолжения и обрыва цепей в окисляющемся ПИ. В соответствии с таким механизмом окисления рассчитывался параметр  $k_1k_6^{1/2} = v_0v_n^{1/2}\{2(v - v_n)[InH]\}_0^{-1}$ , значения которого приведены в табл. 1. Оба изученных ингибитора близки по своей эффективности. Если принять, следуя работе [4], величину  $k_6 = 10^5$  кг/моль·с, то получаем  $k_1 = 1,3 \cdot 10^3$  кг/моль·с для ОДФА и  $k_1 = 1,5 \cdot 10^3$  кг/моль·с для ОФНА. По сравнению с фенил- $\beta$ -нафтиламином [2] его оксиленовое производное оказывается на порядок менее эффективным ингибитором. Стехиометрический коэффициент ингибирования был измерен по зависимости периода индукции от концентрации ингибитора. Вычисленный по формуле  $f = v_n/[InH]_0$ , он равен 4,4 для ОДФА и 2,6 для ОФНА. Возможно, что в случае ОДФА имеет место регенерация ингибитора.

Аминофенолы тормозят и окислительную деструкцию ПИ. Если в отсутствие ингибитора при  $v_n = 8,4 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с  $v_s = 15$   $v_n = 1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·с, то в присутствии  $0,9 \cdot 10^{-3}$  моль/кг ингибитора  $v_s = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·с для ОФНА и  $v_s = 0,85 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с для ОДФА. Результаты опытов по



измерению скорости деструкции в зависимости от  $v_u$  и  $[InH]_0$  приведены в табл. 2. Как видно из последней графы этой таблицы, скорость деструкции  $v_d \sim v_u^2/[InH]_0$ , т. е. и в случае аминофенолов деструкция ПИ происходит по реакциям с участием радикала ингибитора



как и в случае окисления ПИ с фенолами и ароматическими аминами.

Оба изученных аминофенола близки по своей способности тормозить деструкцию. В табл. 3 представлены данные по торможению окисления и деструкции ингибиторами разных классов. Последний столбец отражает относительную способность ингибитора тормозить деструкцию по сравнению с окислением. Видно, что аминофенолы сравнительно слабо тормозят окисление (столбец  $k_t k_e^{-1/2}$ ), но по своей способности тормозить деструкции при  $[RO_2^\cdot] = \text{const}$  являются наиболее эффективными. Это согласуется с предложенным механизмом и объясняется структурой радикала  $In^\cdot$ . Например, из ОДФА возникает радикал  $C_6H_5NC_6H_4OH$  (это доказано экспе-

Таблица 1  
Кинетические параметры окисления ПИ, ингибированного аминофенолами при 353 К

Ингиби- тор	$[InH]_0 \cdot 10^3$ , моль/кг	$[DAK]_0$ , моль/кг	$v_u \cdot 10^3$ , моль/кг·с	$v \cdot 10^5$ , моль/кг·с	v	$k_t k_e^{-1/2}$ , (кг/моль·с) $^{1/2}$
ОДФА	0,00	0,122	8,4	33,0	380	—
	0,45	0,122	8,4	3,70	44	4,1
	0,90	0,122	8,4	2,20	26	3,5
	1,8	0,122	8,4	1,20	14	3,2
	4,5	0,122	8,4	0,56	7	3,2
	0,45	0,092	6,3	2,75	44	4,8
	0,45	0,184	12,6	4,30	36	4,4
	0,45	0,244	16,8	5,40	32	4,0
среднее $3,9 \pm 0,5$						
ОФНА	0,45	0,122	8,4	5,30	63	4,9
	0,90	0,122	8,4	3,60	43	3,6
	1,8	0,122	8,4	2,17	26	3,0
	4,5	0,122	8,4	0,74	9	3,9
	0,45	0,092	6,3	3,30	52	6,8
	0,45	0,184	12,6	6,50	52	4,9
	0,45	0,244	16,8	7,20	43	5,1
среднее $4,4 \pm 0,9$						

Таблица 2

Кинетические параметры термоокислительной деструкции ПИ,  
ингибираванной аминофенолами при 353 К

Ингибитор	$[InH]_0 \cdot 10^3$ , моль/кг	$v_{II} \cdot 10^2$ , моль/кг·с	$v_s \cdot 10^4$ , моль/кг·с	$\frac{v_s [InH]_0}{v_{II}^2} \cdot 10^{-3}$ , с
ОДФА	0,225	8,4	4,70	1,5
	0,45	8,4	2,40	1,4
	0,90	8,4	0,85	1,1
	1,8	8,4	0,52	1,3
	0,45	6,3	1,60	1,7
	0,45	12,6	3,10	0,9
				среднее $1,3 \pm 0,2$
ОФНА	0,45	8,4	2,50	1,6
	0,90	8,4	1,00	1,3
	1,8	8,4	0,62	1,6
	3,6	8,4	0,43	2,1
	0,45	12,6	3,20	0,9
	0,45	16,8	6,30	1,0
				среднее $1,4 \pm 0,4$

Таблица 3

Некоторые кинетические характеристики эффективности ингибиторов окисления  
и деструкции ПИ  
(353 К,  $P_{O_2}=10^5$  Па)

Ингибитор	$k_7 k_6^{-1/2}$ (кг/моль·с)	f	$\frac{v_s [InH]_0}{v_{II}^2} \cdot 10^{-3}$ , с	$v_s/v^*$
	43	2,0	5,5	0,23
	36	2,6	2,5	0,15
	52	11,7	2,1	0,29
	333	33,8	0,27	0,22
	4,6	2,6	1,4	0,045
	3,9	4,4	1,3	0,045

$v_{II} = 8,4 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с,  $[InH]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

риментально [5, 6]), который достаточно стабилен [7] и очень легко реагирует с пероксидным радикалом по реакции отрыва, что приводит к образованию хинонимина и ROOH и, следовательно, не вызывает деструкции. Приводящая к деструкции реакция  $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow$

$\rightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$  протекает много медленнее, что и объясняет наблюдаемую закономерность. Таким образом, высокоэффективным ингибитором окислительной деструкции ПИ может быть ингибитор, удовлетворяющий следующим условиям: он должен быстро реагировать с пероксидными радикалами, и его радикал не должен участвовать в реакциях продолжения цепи. Это обеспечит низкую концентрацию пероксидных радикалов в ПИ. Кроме этого, образующийся из ингибитора радикал должен обладать как можно более низкой реакционной способностью по отношению к  $\text{RO}_2^{\cdot}$  в реакциях с образованием  $\text{RO}^{\cdot}$ . Можно надеяться, что, используя эти критерии, удастся создать высокоэффективные ингибиторы деструкции ПИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
2. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 624.
3. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 781.
4. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 2, p. 155.
5. Pescok R. L., Shelton J. R., Koenig J. L. Polymer Degrad. Stab., 1981, v. 3, № 3, p. 161.
6. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 347.
7. Hoskins R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 788.

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

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
23.XI.1984

УДК 541(14+127+64): 547.422

## О КИНЕТИКЕ ФОТОИНИЦИРОВАННОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ПРОПИЛЕНОКСИДА С ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Дегтярева А. А., Магдинец В. В.

Полимеризация эпоксидных мономеров в присутствии гидроксилсодержащих соединений имеет большое практическое значение, поскольку приводит к образованию олигомеров и полимеров с реакционноспособными гидроксильными группами, находящих широкое применение в химической промышленности [1–3]. В ряде работ исследованы кинетика и механизм реакций алкиленоксидов со спиртами в условиях основного катализа [4], но отсутствуют данные о фотохимическом инициировании взаимодействия  $\alpha$ -оксидов с полиолами [5].

В настоящей работе приводятся результаты изучения кинетики фотополимеризации пропиленоксида (ПО) в присутствии диэтиленгликоля (ДЭГ) и триарилсульфонийгексафторфосфата (ТАС) в качестве фотоинициатора. Изучено влияние на этот процесс интенсивности света, температуры, концентраций реагентов и фотоинициатора.

ПО очищали перегонкой над твердой щелочью. ДЭГ сушили над прокаленным сернокислым натрием и перегоняли в вакууме. Фотоинициатор – триарилсульфонийгексафторфосфат  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^{\oplus}\text{PF}_6^-$  – получали по методике [6]. Продукт реакции очищали обработкой 5%-ным раствором аммиака в этаноле с последующим фильтрованием и вакуумированием при 363 К. Кинетику полимеризации реакционной