

10. Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Китаев К. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1835.
11. Fowler J. F. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 236. № 1204. P. 464.
12. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М., 1962. С. 53.
13. Губанов А. Н. Квантово-электронная теория аморфных проводников. М., Л., 1975. С. 200.
14. Starkweather H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 2159.
15. Александрина О. С., Сичкарь В. П., Исаков И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 825.
16. Александрина О. С., Сичкарь В. П. // Пласт. массы. 1986. № 3. С. 22.
17. Takenaga M., Toshimitsu K., Yamagata K. // Reports. Progr. Polymer Phys. Japan. 1977. V. 20. P. 539.
18. Матвеев В. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.
19. Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1023.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29.I.1987

УДК 541(127+64):542.943

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЦИЛОГЕКСАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ЛАУРОИЛА

Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е.

Вопрос об участии низкомолекулярных веществ в передаче свободной валентности при окислении твердых полимеров неоднократно обсуждался в литературе [1–3]. Высказано мнение, что низкомолекулярные радикалы с высокой диффузионной подвижностью участвуют в актах обрыва кинетических цепей. Экспериментальное подтверждение этой гипотезы для случая, когда источником низкомолекулярных радикалов являлись высокомолекулярные пероксидные радикалы, образующиеся при окислении полимеров, дано в работах [4–7].

Данные относительно участия в процессах гибели макрорадикалов низкомолекулярных радикалов, возникающих при распаде инициаторов, немногочисленны [4].

В работе [8] показано, что при инициированном ДАК окислении порошка полицилогексадиена (ПЦГД) увеличение [ДАК] от $0,1 \cdot 10^{-2}$ до $10 \cdot 10^{-2}$ моль/кг не сопровождается ростом начальной скорости окисления w , в то время как скорость инициирования w_i линейно зависит от [ДАК] в указанном интервале. Такой кинетический эффект может быть вызван участием радикалов инициатора в процессах гибели макрорадикалов.

Для доказательства этого предположения были изучены кинетические закономерности окисления порошка ПЦГД в присутствии пероксида лауроила (ПЛ), радикалы которого вследствие своих размеров обладают меньшей диффузионной подвижностью, чем радикалы ДАК.

Использовали тщательно очищенный порошок ПЦГД ($M=4200$, $[\eta]=0,21$ дL/g, плотность 0,92 г/см³). Методика получения, очистки и приготовления образцов ПЦГД с заданной удельной поверхностью ($S=0,2$ м²/г) описана в работе [9]. Ингибитор – 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (InH), дважды перекристаллизованный из этилового спирта, и инициатор (I) с чистотой 99,8% вводили в растворы ПЦГД в ССl₄ с последующим удалением растворителя в вакууме. Методика ввода низкомолекулярных добавок и условия окисления ПЦГД молекулярным кислородом приведены в работе [8]. Распад ПЛ изучали в термостатированных вакуумированных ампулах. Содержание ПЛ в образцах анализировали подметрически после

осаждения ПЦГД из растворов в CCl_4 смесью этилового спирта и уксусной кислоты (1 : 2). Ошибка определения концентрации ПЛ не превышала 5%.

Скорость инициирования определяли методом ингибиторов по периоду индукции τ при инициированном ПЛ окислении ПЦГД в присутствии InH . Величина τ линейно зависит от $[\text{InH}]$ в интервале $(0,9\text{--}5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/кг, т. е. в условиях опыта все свободные радикалы погибали на молекулах ингибитора. Значения $w_{\text{и}}$ рассчитывали по формуле $w_{\text{и}} = f w_{\text{InH}} = f [\text{InH}] / \tau$, где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, равный 2,6 [10].

Ранее [11] было установлено, что на начальных стадиях инициированного ДАК окисления ПЦГД, поглощенный кислород идет в основном

Таблица 1

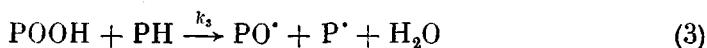
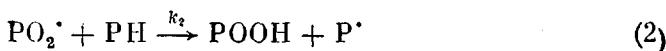
Кинетические параметры инициированного окисления порошка ПЦГД
($[\text{POOH}] = 5,0$, $[\text{ПЛ}] = 8,6$, $[\text{InH}] = 0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг)

T, K	$w_{\text{и}} \cdot 10^7$	$w_{\text{и}} \text{ POOH} \cdot 10^7$	$w_{\text{и}} \text{ ПЛ} \cdot 10^7$	$k_{\text{и}} \text{ POOH} \cdot 10^5$	$k_{\text{и}} \text{ ПЛ} \cdot 10^5$
	моль/кг·с				с ⁻¹
343	0,99	0,31	0,68	0,62	0,79
353	2,26	0,62	1,64	1,24	1,91
363	5,38	1,63	3,76	3,26	4,39

на образование гидропероксидных групп (POOH), которые расходуются по бимолекулярной реакции с полимером (PH)

$$w_{\text{POOH}}/w \approx [\text{POOH}] / [\text{O}_2] = 0,8.$$

По-видимому, инициированное ПЛ окисление ПЦГД также можно представить схемой, общей для твердых полимеров



Исходный ПЦГД по данным иодометрического анализа содержал $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг POOH, и в отсутствие ПЛ скорость инициирования $w_{\text{и}} \text{ POOH}$ составит $k_3 [\text{POOH}] [\text{PH}]$.

В присутствии ПЛ скорость инициирования описывается выражением

$$w_{\text{и}} = w_{\text{и POOH}} + w_{\text{и ПЛ}},$$

где $w_{\text{и POOH}}$ и $w_{\text{и ПЛ}}$ — скорости инициирования за счет POOH и ПЛ соответственно.

Данные, приведенные в табл. 1, позволили рассчитать $w_{\text{и ПЛ}}$ и $k_{\text{и ПЛ}} = w_{\text{и ПЛ}} / [\text{ПЛ}]$ при различных температурах. Выражение для $k_{\text{и ПЛ}}$ имеет вид

$$k_{\text{и ПЛ}} = (2,55 \pm 0,05) \cdot 10^8 \exp(-88,7 \pm 2,0/RT) \text{ с}^{-1}$$

Инициированное ПЛ и POOH окисление порошка ПЦГД протекает с

близкими значениями энергии активации E и $k_{\text{и}}$ ($E_{\text{РООН}}=84,4 \text{ кДж/моль}$, $343-363 \text{ К}$ [9]). Для сравнения отметим, что $k_{\text{и}}$ пл в ПЭ и ПС почти на порядок выше [12].

Для выяснения причины уменьшения $k_{\text{и}}$ пл был изучен распад ПЛ в порошке ПЦГД при $343-363 \text{ К}$. Брутто-распад ПЛ в ПЦГД протекает по первому порядку (рис. 1). Выражение для константы скорости распада k_p (табл. 2) имеет вид

$$k_p = (6,18 \pm 0,11) \cdot 10^{10} \exp(-93,8 \pm 1,4/RT) \text{ с}^{-1}$$

Энергии активации и k_p ПЛ в ПЦГД и в ПС ($E_p=87,7 \text{ кДж/моль}$, $343-$

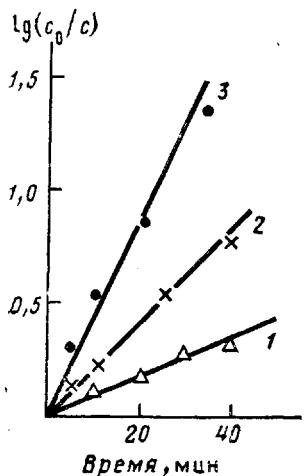


Рис. 1

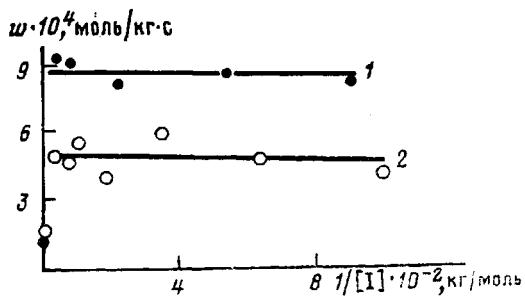


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика распада ПЛ в порошке ПЦГД при 343 (1), 353 (2), 363 К (3)

Рис. 2. Зависимость скорости окисления порошка ПЦГД в присутствии ПЛ (1) и ДАК (2) от концентрации инициатора

363 К [12]) близки, в то же время эффективности инициирования ($k_{\text{и}}/2k_p$) различаются более чем на порядок (табл. 2).

Сравнение эффективности инициирования ПЛ, ДАК и РООН в ПЦГД, ПЭ, ПС, ПП при 353 К [12-14] подтверждает тот факт, что выход радикалов из клетки определяется не только природой радикалов, но и природой полимерной матрицы, а именно ее молекулярной динамикой. В жидкой фазе эффективность инициирования ДАК для различных полимеров практически одинакова.

Таблица 2

Значения k_p и эффективности инициирования для различных инициаторов в полимерах

Полимер	T, K	$k_p \text{ ПЛ} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	Эффективность инициирования ($k_{\text{и}}/2k_p$) в присутствии			
			ДАК		ПЛ	РООН
			твердая фаза	жидкая фаза		
ПЦГД	343	3,32	-	-	0,1	-
	353	8,01	0,2	5,6	0,1	3,2
	363	19,80	-	-	0,1	-
ПЭ	353	5,8	1,2	6,0	4,6	-
	353	4,1	0,6	6,0	3,3	-
ПС	353	2,2	0,4	-	0,5	0,5
ПП	353					

В присутствии ПЛ начальная скорость окисления ПЦГД скачкообразно возрастает по сравнению с его автоокислением и остается постоянной при увеличении [ПЛ] (рис. 2). Подобная закономерность наблюдалась и при окислении ПЦГД, инициированном ДАК [8].

Схема окисления твердых полимеров предполагает участие радикалов инициатора в обрыве кинетических цепей (реакции (4)–(6)). В условиях окисления ПЦГД $[r^*] \ll [PO_2^*]$ и основным направлением гибели радикалов является перекрестный обрыв по реакции (4). Изменения концентрации радикалов r^* и макрорадикалов PO_2^* описываются уравнениями

$$\frac{d[r^*]}{dt} = k_{ii}[I] - k_1[r^*][PH] - k_4[r^*][PO_2^*]$$

$$\frac{d[PO_2^*]}{dt} = k_1[r^*][PH] - k_4[r^*][PO_2^*] + k_3[POOH][PH]$$

В условиях квазистационарности

$$[r^*] = \frac{k_{ii}[I]}{k_1[PH] + k_4[PO_2^*]}$$

и скорость гибели макрорадикалов

$$-\frac{d[PO_2^*]}{dt} = 2k_4 \frac{k_{ii}[I][PO_2^*]}{k_1[PH] + k_4[PO_2^*]} - (k_{ii}[I] + k_3[POOH][PH]),$$

где $k_{ii}[I] + k_3[POOH][PH] = w_{ii\text{ пл}} + w_{ii\text{ POOH}} = w_{ii}$. Как правило, $k_1[PH] \gg k_4[PO_2^*]$ и

$$-\frac{d[PO_2^*]}{dt} = 2k_4 \frac{k_{ii}[I][PO_2^*]}{k_1[PH]} - w_{ii}$$

Константа скорости встреч radикалов k_i связана с коэффициентами их диффузии уравнением Смолуховского [15]

$$k_i = 4\pi d D, \quad (I)$$

где d – эффективное расстояние, на котором происходит химическое взаимодействие радикалов; D – сумма их коэффициентов диффузии.

С учетом соотношения (I)

$$-\frac{d[PO_2^*]}{dt} = \frac{8\pi d D k_{ii}[I][PO_2^*]}{k_1[PH]} - w_{ii} \quad (II)$$

Таким образом, эффективная константа скорости гибели макрорадикалов k_r в ПЦГД в присутствии низкомолекулярного инициатора описывается выражением

$$k_r = 8\pi d D \frac{k_{ii}[I]}{k_1[PH]}$$

Она пропорциональна концентрации инициатора и зависит от геометрических размеров реагирующих частиц ($D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}$, где r – радиус дифундирующей частицы).

Из уравнения (II) следует, что

$$[PO_2^*] = \frac{w_{ii} k_1 [PH]}{8\pi d D k_{ii} [I]}$$

и скорость окисления ПЦГД ($w = k_2[PH][PO_2^*]$) зависит от диффузионной подвижности радикалов инициатора

$$w = \frac{k_1 k_2 w_i [PH]^2}{8\pi d D k_{ii} [I]}$$

Следовательно, при замене ДАК на ПЛ, молекулярные объемы алкильных радикалов которых (рассчитано с использованием инкрементов соответствующих групп [16]) равны $78 \cdot 10^{-30}$ и $188 \cdot 10^{-30}$ м³ соответственно, скорость окисления ПЦГД должна возрастать. Это подтверждается экспериментом (рис. 2).

Независимость скорости окисления ПЦГД от концентрации инициатора можно, по-видимому, объяснить сложным характером взаимосвязи между ростом скорости инициирования, с одной стороны, и пропорциональной зависимостью эффективной константы скорости гибели макрорадикалов от скорости образования низкомолекулярных радикалов, с другой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 887.
2. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко В. Л. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 361.
3. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 145.
4. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 265.
5. Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 165.
6. Шибягина Л. С., Рапонорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1230.
7. Радиг В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 777.
8. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 35.
9. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 1. С. 66.
10. Челинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1035.
11. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 10. С. 935.
12. Золотова Н. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 946.
13. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 577.
14. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1160.
15. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М. 1982. 360 с.
16. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
29.I.1987

УДК 541.64:539.2

О КОМПЕНСАЦИОННОМ ЗАКОНЕ В РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Бартенев Г. М.

На частотных (при $T=\text{const}$) или температурных (при $v=\text{const}$) спектрах механических или диэлектрических потерь полимеров наблюдаются отдельные максимумы, соответствующие дискретным частотам v_i или температурам T_i релаксационных переходов, где $i=1, 2 \dots n$ (n — количество максимумов на спектре). Частоты релаксационных переходов v_i , соответствующие положениям максимумов, зависят от температуры по уравнению

$$v_i = A_i \exp(-U_i/kT), \quad (1)$$