

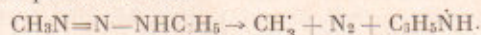
Н. Н. ЕЛИСЕЕВА, И. Н. МАРКЕВИЧ, С. И. БЕЙЛИН,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С ПОЛИСОПРЯЖЕННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Ранее сообщалось⁽¹⁾, что при термическом распаде полиаценафтилена протекает реакция дегидрирования исходной полимерной цепи выделяющимся аценафтиленом с переходом последнего количественно в аценафтен. В результате образуется растворимый в углеводородах дегидрированный полиаценафтилен (ДПА), содержащий систему сопряженных связей. ДПА является ингибитором цепного термического распада полимеров при температурах 330—370°⁽²⁾. Полисопряженные системы ранее рекомендовались для ингибирования процесса термоокисления при $t = 250-300^\circ$ ⁽³⁾. Для выяснения механизма ингибирующего действия полисопряженных полимеров на процесс термического распада представлялось необходимым изучить в модельных условиях специфику реакций указанных полимеров со свободными радикалами. В частности, представлялось весьма важным выяснить емкость ингибитора по отношению к свободным радикалам в зависимости от длины блока полисопряжения и роль парамагнитных частиц (п.м.ч.) в этом процессе.

В настоящей работе использовался ДПА, содержащий в основном эндциклические двойные связи с различной длиной блоков сопряжения, преимущественно 5—7 (по данным у.-ф. и люминисцентных спектров); сигнал э.п.р. составлял $10^{17} - 10^{19}$ п.м.ч./г. Осмотический молекулярный вес ДПА во всех случаях превышал 100 000. В качестве источников свободных радикалов были выбраны динитрил азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ) и метилфенилтриазен (МФТ), термический распад которых приводит к образованию соответственно цианизопропильного и метильного радикалов.

Известно, что в присутствии органических и минеральных кислот МФТ и другие триазены общей формулы $RN=N-NH-C_6H_5$ быстро распадаются по ионному механизму без образования RH и других продуктов, характерных для свободнорадикальных реакций⁽⁴⁾. Нами было установлено, что аналогичное действие оказывает *o*-карборан ($HC_6H_4N_3CH$), который в растворе кумола при 20° сильно ускоряет распад МФТ по ионному механизму с количественным выделением азота и без образования метана. Учитывая также своеобразие реакции перекисей с полиенами⁽⁵⁾, представлялось необходимым предварительно изучить влияние ДПА на кинетику распада МФТ в кумоле. Было показано, что при 140°С скорость распада МФТ остается неизменной. Это обстоятельство, а также образование метана указывает на свободнорадикальный механизм разложения:



Все реакции проводились в гомогенной среде. Опыты с МФТ готовились на вакуумной установке в условиях, исключающих попадание кислорода в систему, и с хроматографическим анализом газов, выделяющихся в ходе реакции. Опыты с ДИНИЗ проводились в среде аргона. МФТ получали по методу⁽⁶⁾. ДИНИЗ дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, а аценафтилен дважды возгоняли в вакууме. Димер аценафтилена синтезировали по методу⁽⁷⁾. И.-к. спектры показали,

что он имеет экзоциклическую двойную связь. При взаимодействии свободных радикалов в растворе с полисопряженными полимерами возможно протекание следующих конкурирующих реакций:



Реакции (1) и (2) характеризуют соответственно отрыв атома водорода от растворителя (и полимера) и присоединение радикала к полимеру.

Типичная кривая изменения выхода CH_4 с глубиной процесса дана на рис. 1. В зоне *a* пониженный выход метана обусловлен протеканием реакции (2). Уже через 25–30 мин. в основном протекает реакция (1) (зона *б*). В «улавливании» метильных радикалов участвуют только до 2% двойных связей, имеющих в полисопряженном полимере.

Экспериментальные данные для образцов ДПА, различающихся содержанием двойных связей, приведены в табл. 1. При распаде МФТ в растворе кумола соотношение $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 0,60$. В присутствии ДПА выход метана зависит от содержания двойных связей в исходном полимере (опыты №№ 2–4). С уменьшением степени дегидрирования, когда увеличивается вероятность образования коротких блоков сопряжения, относительный выход метана падает и соответственно растет количество CH_2' , присоединившихся к исходным двойным связям. После проведения опыта № 2 полимер был выделен осаждением из раствора и вновь использован в опыте № 5 в присутствии значительного количества МФТ. Приведенные данные показывают, что в этом



Рис. 1. Выход метана при распаде МФТ в присутствии ДПА (в % от теории) (растворитель — кумол 110°). ДПА содержит 36% двойных связей от теории, молярное соотношение МФТ:двойные связи ДПА:кумол = 1:5:600. За 100% принят выход метана в кумоле

Таблица 1

Взаимодействие метильного радикала с ДПА в кумоле при 110°.
(Молярное отношение МФТ/двойная связь = 1,5; Молярное отношение растворитель/двойная связь = 120)

№ опыта	МФТ, $M \cdot 10^4$	Содержание двойных связей (% от теории) в исходном ДПА	Глубина распада МФТ (% от исходного)	CH_4/N_2	Количество CH_2' , присоединившиеся к ДПА (расчетное, в % к исходным двойным связям)	Содержание п. м. ч. в ДПА на 1 г		Соотношение CH_4/N_2 п. м. ч.
						в исходном	после реакции	
1	5,7+57	Без ДПА	20+60	0,60	—	—	—	—
2	28,5	36	42	0,50	0,9	$5,7 \cdot 10^{17}$	$5,7 \cdot 10^{17}$	20
3	5,7	7	42	0,42	1,5	$5,7 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{17}$	30
4	5,7	5	42	0,38	1,9	$1,8 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{17}$	750
5**	57	32	58	0,60	0	$5,7 \cdot 10^{17}$	$5,7 \cdot 10^{18}$	1250

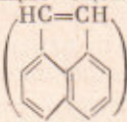
* Соотношение CH_4/N_2 п. м. ч. рассчитывалось исходя из суммарного количества образовавшихся CH_4 и исходного количества п. м. ч.

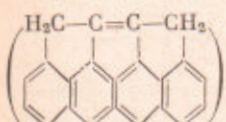
** Молярное отношение МФТ/двойная связь = 1:1.

случае реакция с двойными связями не протекает. Все приведенные результаты свидетельствуют о том, что в исходном ДПА имеется небольшое количество высокорективных двойных связей, которые расходуются в начальный момент реакции (зона *a*, рис. 1).

Исследование и.-к. спектров полимера, выделенного после взаимодействия с избытком метильных радикалов, показало, что наблюдается лишь незначительное уменьшение количества двойных связей. Однако эти эф-

фекты не выходят за пределы чувствительности использованного метода. Совокупность приведенных данных указывает на то, что наиболее реакционноспособными являются короткие блоки сопряжения, включающие, вероятно, до 2—3 сопряженных звеньев. Реакционная способность в реакции присоединения радикалов возрастает при переходе от олефина к сопряженному диену и триену и далее должна существенно понижаться с увеличением длины полисопряжения.

В табл. 2 приведены данные, позволяющие оценить относительную реакционную способность аценафтилена  и его димера

, характеризующегося экзоциклической двойной связью.

Вследствие плохой растворимости димера аценафтилена в кумоле реакции проводились в смеси равных объемов кумола и хлорбензола. Последний, как следует из опыта № 2, ведет себя как инертный разбавитель.

Таблица 2

Взаимодействие метильного радикала с аценафтиленом и его димером при 110° (количество МФТ — $5,7 \cdot 10^{-2} M$, молярное отношение МФТ : двойная связь : растворитель = 1 : 5 : 600)

№ опыта	Растворитель	Соединение	CH ₄ /N ₂
1	Кумол	—	0,60
2	Кумол + хлорбензол	—	0,60
3	Кумол	Аценафтилен	0,38
4	Кумол + хлорбензол	Димер аценафтилена	0,38

анализ жидких продуктов реакции показал, что в смеси присутствуют только следы нитрила изомаасляной кислоты, т. е. в этих условиях реакция (1) практически не имеет места. Реакция (2) протекает в незначи-

Определение выхода метана проводилось при глубине распада МФТ около 15%, т. е. в условиях, когда исходное соотношение между компонентами заметно не менялось (полиаценафтилен не образуется).

Полученные результаты позволяют сделать заключение о примерно равной реакционной способности двойных связей в указанных соединениях в реакциях с метильным радикалом.

При взаимодействии цианизопренильного радикала с ДПА (табл. 3) хроматографический

Таблица 3

Взаимодействие цианизопренильного радикала с ДПА в растворе толуола при 80° (время реакции — 10 час., содержание двойных связей в ДПА — 42+45%, молярное соотношение R[•] : двойная связь = 2)

№ опыта	R [•] /п. м. ч.	Концентрация ДПА, мол/л	Количество п. м. ч. на 1 г в ДПА	
			в исходном	после опыта
1	$5 \cdot 10^3$	0,13	$2,5 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{17}$
2	$5 \cdot 10^3$	0,52	$2,5 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{17}$
3*	$3,5 \cdot 10^3$	0,13	$9 \cdot 10^{17}$	$2,6 \cdot 10^{18}$

* В реакции использовали ДПА, выделенный после опыта № 1.

тельной степени. Это подтверждается малым изменением содержания двойных связей и весьма незначительным количеством нитрильных групп в полимере.

Из приведенных в табл. 1 и 3 данных следует, что количество п.м.ч. в полисопряженном полимере не уменьшается в результате реакции с метильным и цианизопротильным радикалами, взятыми в значительном избытке.

Эти результаты свидетельствуют о том, что п.м.ч. не принимают участия в реакции с активными свободными радикалами. Наблюдаемое в некоторых случаях заметное увеличение количества п.м.ч. (в 10 раз) в ходе взаимодействия ДПА с метильным радикалом может быть обусловлено реакциями отрыва Н-атомов от полимерной цепи.

Следует отметить, что приведенные в настоящей работе данные характеризуют поведение системы в области 80—110°. При более высоких температурах (330—370°), при которых ДПА ингибирует цепной распад полимеров (2), относительная реакционность двойных связей в зависимости от величины блока сопряжения может существенно изменяться.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин и др., ДАН, 191, № 2, 362 (1970). ² И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгопосок, ДАН, 194, № 2 (1970). ³ А. А. Берлин, С. И. Басс, ДАН, 150, № 4, 795 (1963); Старение и стабилизация полимеров, М., 1966. ⁴ В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгопосок, И. И. Радченко, ЖОХ, 26, 2972 (1956). ⁵ Г. А. Разуваев, В. А. Додонов, Ю. Н. Краснов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1586. ⁶ O. Dimrot, Ber., 38, 2328 (1905). ⁷ J. Dolinski, K. Dziejowski, Ber., 48, 1917 (1915).