

Нами были также рассчитаны относительные активности АН и МАХ по усредненным параметрам сополимеризации, представленным в статье [8]. Получили следующие значения этих активностей: для АН $r_1 = 0,40$; для МАХ $r_2 = 0,03$. Совершенно очевидно, что расчетные активности АН и МАХ существенно отличаются по величине от значений активностей, найденных экспериментальным путем. Таким образом, к параметрам сополимеризации в схеме Алфрея — Прайса следует относиться с известной осторожностью.

Значения найденных констант сополимеризации АН и МАХ позволяют заключить, что при небольшом содержании МАХ в исходной смеси мономеров получается довольно равномерный по составу сополимер даже при полимеризации до высоких степеней конверсии.

Выводы

1. Исследована гомогенная сополимеризация акрилонитрила (АН) с металлилхлоридом (МАХ) по радикальному механизму в среде диметилформамида и гетерофазная сополимеризация в среде бензола.

2. Определены относительные активности исследуемых мономеров в гомогенных условиях при 60° : для АН $r_1 = 1,28 \pm 0,04$; для МАХ $r_2 = 0$.

3. Константы сополимеризации АН и МАХ в гетерогенных условиях в среде бензола при 60° равны: $r_1 = 1,26 \pm 0,04$; $r_2 = 0$ и практически не отличаются от констант, найденных в гомогенных условиях.

4. При повышении температуры до 80° значение константы сополимеризации r уменьшается до $1,14 \pm 0,04$, т. е. с повышением температуры полимеризации разница между составом сополимера и составом мономерной смеси уменьшается.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 IV 66

ЛИТЕРАТУРА

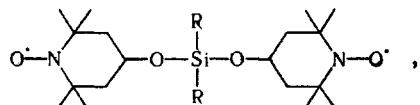
1. W. Bauer, F. Götz, Герм. пат. 706540; Chem. Abstrs, 36, 1952, 1942.
2. I. R. Caldwell, Пат. США 2656337; Chem. Abstrs, 48, 4254, 1954.
3. F. R. Mayo, M. M. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
4. V. Gröbe, H. Reichert, Y. Makshin, Faserforsch. und Textiltekn., 15, 463, 1964.
5. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
6. H. Staudinger, Th. Fleitmann, Liebigs Ann. Chem., 480, 92, 1930.
7. L. J. Laible, Chem. Revs, 58, 807, 1958.
8. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.

УДК 678:742:678.01:54

ЭФФЕКТИВНЫЙ АНТИОКСИДАНТ ДЛЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*М. Б. Нейман, М. Г. Плещаков, Л. А. Скрипко,
Э. Г. Розанцев*

Как мы уже сообщали [1—3], в бирадикалах, обладающих силоксановым мостиком,

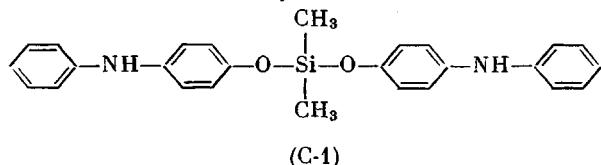


между сближенными иминосильными группами имеет место быстрый электронный обмен с частотой $v_e \gg 2,2 \cdot 10^7$ сек⁻¹.

Учитывая это обстоятельство, мы синтезировали серию антиоксидантов, структурно подобных бирадикалам с быстрым конформационно-электронным обменом.

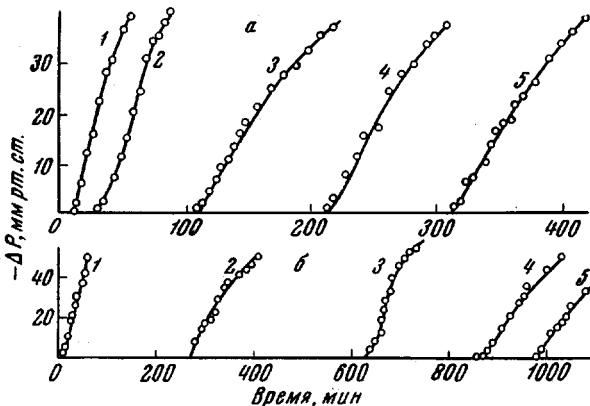
По нашему мнению, в таких антиоксидантах обе аминогруппы достаточно сближены, находясь в одной элементарной клетке [4] окисляющегося субстрата. Теоретически [5] ингибиторы этого класса должны обладать высокой антиокислительной активностью.

Для проверки правильности наших представлений мы исследовали один из синтезированных нами антиоксидантов (С-1) в качестве ингибитора [6] термоокислительной деструкции полипропилена:



Обсуждение результатов

Из рассмотрения представленных на рисунке кинетических кривых легко видеть, что с увеличением концентрации С-1 от 0,2 до 1,0 вес.% период индукции окисления полипропилена соответственно возрастает с 30 до 315 мин. Было найдено, что при нагревании полипропилена ($[\eta] = 1,7$)



Кинетика окисления полипропилена при $[\eta]$, равной 1,7 (а) и 4,5 (б), 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст.

Концентрация С-1(вес. %) 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5;

4 — 0,75; 5 — 1,0

в присутствии 0,25—1,0 вес.% С-1 при 140° в течение 5 час. значение $[\eta]$ не изменяется, в то время как в отсутствие С-1 $[\eta]$ падает от нуля.

При исследовании термостабильности волокна, стабилизированного стандартной смесью (0,3% токанола СА и 0,5% ди-β-карбоксилаурилсульфата) и при помощи индивидуального С-1 оказалось, что в последнем случае остаточная прочность волокна достигает 80%, в то время как без добавки С-1 образец полностью разрушается (таблица).

Существенно, что при ингибированном окислении полипропилена с большим молекулярным весом ($[\eta] = 4,5$) периоды индукции при прочих равных условиях возрастают в несколько раз (рисунок, б). Как в случае полипропилена с $[\eta] = 1,7$, так и в полипропилене с $[\eta] = 4,5$ характеристическая вязкость до и после прогрева практически не меняется (в послед-

Характеристика термостойкости волокна

Стабилизатор	Концентрация, % от веса полимера	Физико-механические показатели волокна											
		разрывная прочность, кг			остаточная прочность, % после прогрева		номер волокна		удлинение волокна, %				
		до прогрева		после прогрева		до прогрева		после прогрева		до прогрева		после прогрева	
		до прогрева	8 час.	12 час.	8 час.	12 час.	до прогрева	8 час.	12 час.	до прогрева	8 час.	12 час.	
С-1	0,00	31,3	0	0	0	0	105	0	0	22,2	0	0	
	0,25	38,5	25,8	0	67,5	0	113,1	79,3	0	17,2	25,8	0	
	0,50	34,5	27,6	25,7	81,0	74,9	85,8	67,5	67,7	19,5	32,6	33,2	
	0,75	40,5	32,9	31,4	81,3	77,4	112,4	72,4	65,4	19,2	35,1	33,2	
	1,00	41,3	32,8	31,5	79,3	76,2	85,4	63,1	63,7	21,2	36,7	34,9	
	0,8	30,6	23,4	23,1	76,5	78,1	48,4	48,3	32,8	22,6	23,7	25,1	
Стандартная смесь													

нем случае $[\eta]$ при указанных выше условиях и концентрациях С-1 понижается до 4,4; в отсутствие С-1 $[\eta]$ падает до нуля).

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о том, что ингибитор С-1 является сильным антиоксидантом, превосходящим по эффективности лучшую смесевую композицию из топанола СА и ди- β -карбоксилаурилсульфата [7].

Методика исследования

Стабилизатор вносили в порошкообразный полимер в виде ацетонового раствора, после чего растворитель удаляли в вакууме. В качестве критерия антиокислительной активности С-1 была выбрана величина индукционного периода окисления полипропилена (начальная характеристическая вязкость 1,7) при 200° и давлении кислорода 200 мм рт. ст.

Кроме периодов индукции определяли значения характеристической вязкости стабилизованных образцов полимера до и после прогрева последних в атмосфере воздуха при 140° в течение 5 час.

Для более однозначного суждения об эффективности ингибитора стабилизованный при помощи С-1 полипропилен был превращен в жилку, из которой при 275—280° формовали моноволокно с вытяжкой при 130°. Аналогичным образом было изготовлено нестабилизованное полипропиленовое волокно и волокно с добавкой стандартной смеси, состоящей из 1,1,3-три-*cis*-(2-метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)бутана (топанол СА) и ди- β -карбоксилаурилсульфата, после чего при повышенной температуре исследовали термостойкость волокон.

Выводы

- Показано, что диметилди-(*n*-фениламинофенокси)силан является хорошим ингибитором термоокислительной деструкции полипропилена.
- Наибольший стабилизирующий эффект наблюдается при концентрации ингибитора от 0,5 до 1,0% от веса полимера.

Институт химической физики АН СССР
Тамбовский научно-исследовательский
институт химполимер

Поступила в редакцию
12 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Э. Г. Розанцев, Успехи химии, 35, 1549, 1966.
- Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 718.
- А. Л. Бучаченко, В. А. Голубев, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, Ж. теоретич. и эксперим. химии, 1, 249, 1965.
- J. F. Gaskell, B. Robins, Trans. Faraday Soc., 30, 120, 1934.
- М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, ЖВХО им. Менделеева, 11, 251, 1966.
- Э. Г. Розанцев, Диссертация, 1966; Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, Ю. И. Темчин, Авт. свид. СССР 190016, 1965.
- Plastics, 1961, № 5, 111; Chem. Products, 24, 212, 1961; Rubb. Plast. Weekly, 140, 606, 1961.