

Нами было установлено [16], что сульфидированные полиарилен-алкилы обладают способностью ингибировать окислительную деструкцию резиновых смесей так же, как и продукты термического взаимодействия атактического полипропилена с серой [17]. Естественно предположить, что в реакциях ингибирования участвуют и ПМЧ, содержащиеся в продуктах сульфидирования полиариленалкилов и полифениленсульфида.

Выводы

Методом электронного парамагнитного резонанса установлено образование парамагнитных соединений (стабильных свободных радикалов) при термическом сульфидировании полиариленалкилов и поли-(1,3-диметил)-фениленсульфида.

Воронежский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Игонин, Ю. А. Елисеев, С. А. Дюргеров, Н. А. Красулина, Высокомолек. соед., 2, 1167, 1960.
2. Г. С. Шимонаев, Г. В. Захаров, Нефтехимия, 7, 633, 1967.
3. З. Н. Тарасова, М. С. Фогельсон, В. Т. Козлов, А. И. Кашинский, М. Я. Каплунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.
4. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова. Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
5. В. Т. Козлов, Высокомолек. соед., A9, 515, 1967.
6. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A9, 1541, 1967.
7. И. И. Юкельсон, Е. Ф. Козырева, В. С. Глуховской, Сб. Мономеры. Химия и технология синтетического каучука, вып. 3, Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 1964, стр. 156.
8. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 2, 1.
9. В. С. Глуховской, Диссертация, 1966.
10. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, В. И. Пивнев, Изв. высш. учебн. завед., Химия и химич. технология, 8, 1006, 1965.
11. Ч. Уоллиг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит. 1960.
12. М. Г. Воронков, А. Н. Переферкович, В. А. Пестунович, В. Э. Удре, Ж. органич. химии, 3, 2211, 1967.
13. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачева, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
14. K. Ulberg, Nature, 195, 175, 1962.
15. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A9, 877, 1967.
16. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова, А. Д. Слушкин, З. Н. Корбанова, О. Г. Шестакова, Каучук и резина, 1967, № 6, 21.
17. А. А. Донцов, П. Фарка, Г. А. Ермилова, Б. А. Догадкин, Пласт. массы, 1965, № 11, 28.

УДК 678.01:(53+54):678.4.06

О МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ПРИ УТОМЛЕНИИ РЕЗИН

A. С. Кузьминский, Р. И. Иванова, Л. В. Гинзбург

Полимеры в процессе переработки и эксплуатации подвергаются различным видам механических воздействий, которые в соответствии с современными взглядами, вызывают деструкцию полимерных цепей. Все последующие процессы, протекающие в полимерах в поле механических сил, являются вторичными и инициируются радикалами — продуктами деструкции [1]. Однако эксперименты, проведенные в последнее время с участием одного из авторов, с очевидностью показали, что механическое воздействие на полимеры вызывает, кроме деструкции, активацию двойных связей полимерной цепи. Если деструкция, вызванная механическими воз-

действиями, характеризуется отрицательным температурным коэффициентом константы скорости реакции, то вероятность термомеханической активации двойных связей с ростом температуры повышается. В этом смысле между температурными воздействиями на полимер и механическими нет различий. Процессы механической активации двойных связей были изучены на примере пластикации полизопрена [2].

Нами были исследованы механохимические превращения полимера в процессе утомления вулканизата. Прямая регистрация радикалов, образующихся при механически вызванной деструкции, выше температуры стеклования затруднена. В связи с этим, для изучения гомолитических процессов при механических воздействиях, в последнее время используется косвенный метод введения стабильных радикалов [2, 3].

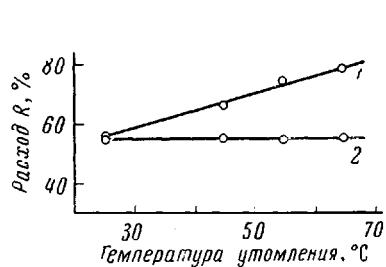


Рис. 1. Зависимость расхода стабильных радикалов R от температуры при утомлении вулканизатов НК в среде азота (1) и на воздухе (2) в течение 4 час.

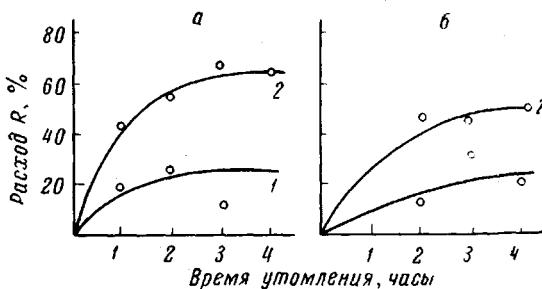


Рис. 2. Кинетика расхода стабильных радикалов R при утомлении вулканизатов бутилкаучука (1) и НК (2) в среде азота (а) и на воздухе (б) при 25°

В тиурамные вулканизаты, предварительно очищенные экстракцией натурального каучука (НК) (концентрация поперечных связей, рассчитанная по равновесной степени набухания в *m*-ксилоле, составляла $4.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), набуханием в бензоле вводили 3,5-тетраметилпиперидолокись азота (R). Начальная концентрация R в каучуке составляла $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Отличительной особенностью использованного стабильного радикала является его способность рекомбинировать только с радикалами типа С [4]. Утомление проводили на воздухе и в среде азота с частотой 250 цикл/мин при амплитуде 50% удлинения и различных температурах. Кинетику расхода R изучали по спектрам ЭПР на приборе РЭ-1301.

На рис. 1 приведены данные о расходе R при утомлении в течение 4 час. вулканизатов НК в среде азота и на воздухе. При утомлении на воздухе R и кислород воздуха выступают конкурентами при реакции с продуктами механического воздействия на полимер. Однако подвижность молекул кислорода в массе вулканизата значительно выше, чем R, что связано с размерами молекул. Естественно, что в присутствии кислорода, количество которого определяется только скоростью диффузии, расход R значительно меньше и не зависит от температуры. В инертной среде (азот) наблюдается заметное снижение концентрации R, причем, как это видно из рис. 1, с ростом температуры расход R увеличивается, т. е. расход R связан не только с его рекомбинацией с полимерными радикалами, так как скорость механической деструкции характеризуется отрицательным температурным коэффициентом константы скорости реакции. Следовательно, при утомлении вулканизатов, так же как и при пластикации каучуков, проявляется механическая активация двойных связей полимера, на реакцию с которыми расходуются стабильные радикалы. Следует отметить, что в отсутствие поля механических сил концентрация R не изменяется ни на воздухе, ни в среде азота. Подтверждением реакции R с механически активированными двойными связями полимера является постоянство концентрации поперечных связей при утомлении в среде азота. Если предположить, что R реагирует только с полимерными радикалами — продуктами деструкции, то степень поперечного сшивания

должна была бы снизиться на заметную величину (приблизительно на 25 %, из данных о набухании).

Доказательством существования взаимодействия между R и активированным механическим воздействием двойными связями полимера является значительно меньший его расход при утомлении вулканизатов бутилкаучука (ненасыщенность 0,09 %) по сравнению с вулканизатами НК как в азоте, так и на воздухе, что видно из рис. 2. Если бы расход R был вызван только его рекомбинацией с полимерными радикалами — продуктами механического воздействия, то в этом случае концентрация двойных связей не являлась бы определяющей, так как бутилкаучук является эластомером, легко деструктирующимся при механических воздействиях из-за напряжений в главной цепи, вызванных стерическими затруднениями.

Влияние стабильных радикалов (R) на работоспособность вулканизатов НК при утомлении на воздухе и в среде азота

Температура утомления, °С	Работоспособность, тысячи циклов			
	на воздухе		в азоте	
	в отсутствие R	в присутствии R	в отсутствие R	в присутствии R
25	27,2	27,5	30,0	35,4
40	21,1	26,0	35,0	46,0
60	17,2	18,0	36,2	49,0

Ранее [5] был отмечен факт повышения работоспособности вулканизатов при утомлении в инертной среде с ростом температуры, что объясняется повышением молекулярной подвижности, которая приводит к рассасыванию напряжений, сконцентрированных в вершинах микродефектов. При утомлении на воздухе с ростом температуры повышается скорость термоокислительной деструкции, поэтому в присутствии кислорода повышение температуры утомления приводит к понижению работоспособности вулканизата. Как было показано [5], присутствие в вулканизатах НК ингибиторов окисления не влияет на их работоспособность в среде азота.

В присутствии R, как это следует из таблицы, работоспособность вулканизатов НК при утомлении в среде азота заметно возрастает.

Этот факт объясняется взаимодействием R с продуктами механического воздействия — полимерными радикалами и механически активированными двойными связями, что препятствует образованию дополнительных поперечных связей, понижающих работоспособность вулканизата при утомлении. Таким образом, влияние небольших добавок стабильных радикалов (R) на поведение вулканизатов при утомлении заставляет предположить наличие цепного свободнорадикального процесса утомления. На воздухе работоспособность определяется протеканием термоокислительных процессов, поэтому влияние R нивелируется.

Впервые показано, что процесс утомления вулканизатов эластомеров сопровождается активацией двойных связей наряду с деструкцией молекулярных цепей.

Выводы

1. Исследована кинетика расхода стабильного радикала 3,5-тетраметилциперидолокси азота в диапазоне температур 25—65° при утомлении вулканизатов натурального каучука и установлено, что с повышением температуры расход стабильных радикалов возрастает.

2. Вне поля механических напряжений стабильные радикалы не расходуются, что свидетельствует о механической активации полимера.

3. Стабильные радикалы значительно увеличивают работоспособность вулканизата в среде азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964.
2. Л. Г. Ангерт, Г. Н. Михайлова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 7, 765, 1965.
3. Е. В. Резцова, Г. В. Чубарова, Высокомолек. соед., 7, 1335, 1965.
4. А. П. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
5. А. С. Кузьминский, М. Е. Майзельс, Ж. хим. пром-сть, 1950, № 3, 77.

УДК 678.01.54 (678.744+661.728)

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЦЕТИЛФОСФИТАМИ

Э. Е. Ницантьев, И. В. Фурсенко, Д. А. Предводителев

Несмотря на то что в последнее время достигнуты определенные успехи в изучении трехвалентных фосфорилированных гидроксилсодержащих высокомолекулярных соединений [1—3], некоторые основные типы этих полиэфиров все еще остаются мало исследованными веществами. Так, например, опубликованы только отрывочные данные о получении соответствующих средних фосфитов. В то же время производные такого рода представляют интерес для использования в качестве полимерных антиоксидантов, комплексообразователей и других целей.

Настоящая работа посвящена получению средних фосфитов поликислоедине-

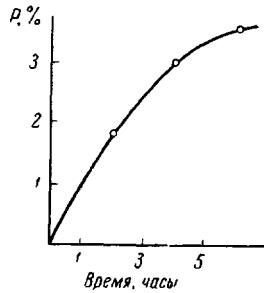


Рис. 1

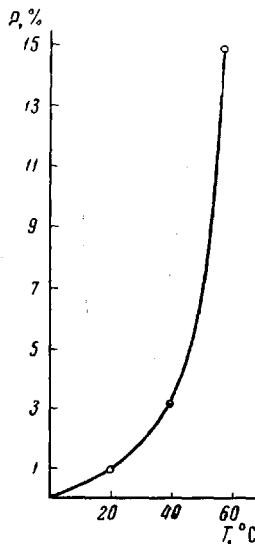


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности фосфорилирования ПВС пирокатехинацетилфосфитом на количество вводимого в макромолекулу полимера фосфора. Пирокатехинацетилфосфита — 1,5 моля на одно элементарное звено макромолекулы ПВС; уксусной кислоты — 1 моль на элементарное звено макромолекулы ПВС, 40°

Рис. 2. Влияние температуры реакции на количество фосфора, вводимого в макромолекулу ПВС, при фосфорилировании пирокатехинацетилфосфитом. Пирокатехинацетилфосфита — 1,5 моля на элементарное звено ПВС, уксусной кислоты — 1 моль на элементарное звено ПВС, продолжительность реакции 4 часа

ний действием на полимеры смешанными ангидридами кислот трехвалентного фосфора и карбоновых кислот:

