

Следовательно, как и ранее предполагалось [9], закономерности механодеструкции, связь скорости процесса и характеристических параметров диспергируемого полимера и эффективность использования подводимой механической энергии на mechanokreking существенно различны для различных физических состояний полимера.

Выводы

Показано, что константа скорости механодеструкции при виброизмельчении полимеров в хрупком состоянии является линейной функцией скорости распространения упругих волн в этих полимерах.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
16 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, В. Н. Городилов, Высокомолек. соед., 2, 197, 1960.
2. W. Knappe, G. Kress, Kunststoffe, 53, 346, 1963.
3. N. F. Mott, Engineering, 165, 16, 1948.
4. S. Bateson, Phys. Amer. Chem. Glass, 1, 139, 1960.
5. Н. К. Барамбайм, Докл. АН СССР, 114, 568, 1957.
6. Молекулярные синтезы, изд-во «Мир», 1966, вып. 1, 32.
7. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишин, Заводск. лаб., 29, 7, 1963.
8. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
9. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.

УДК 678.01:54

О МЕХАНИЗМЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ 2,4,6-ТРИ-ТРЕТ.БУТИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ПИРОКАТЕХИНФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников

Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты являются эффективными стабилизаторами полиолефинов и ряда других полимеров [1, 2]. Однако до настоящего времени в литературе отсутствует единая точка зрения на механизм антиокислительного действия фосфитов и, в частности, эфиров пирокатехинфосфористой кислоты. В настоящей работе исследовано окисление полиэтилена высокого давления и изотактического полипропилена в присутствии 2,4,6-три-трет.бутилфенилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты (ТБФ).

Исходные вещества. Полиэтилен высокого давления (мол. вес. 53 000), очищали переосаждением этиловым спиртом из толуола. Очистка полипропилена и методика измерения периодов индукции описана в [3, 4]. Антиоксиданты — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), т. пл. 127—127,5°; 2,4,6-три-трет.бутилфенол, т. пл. 129,5—130° и пирокатехин, т. пл. 103,5—104° — очищали возгонкой в вакууме; дилаурилтиодипропионат (т. пл. 41—41,5°) был перекристаллизован из бензола; 2,4,6-три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит (ТБФ) с т. пл. 74,5—75,0° использовали без добавочной очистки. Образцы окисляли при 200° в атмосфере сухого кислорода, $P_{O_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$

Для количественного определения ТБФ последний отгоняли из полиэтилена при 200° в течение 30 мин.; содержание фосфита рассчитывали по спектрам поглощения растворов в спирте [5].

На рис. 1 приведены кривые зависимости периода индукции окисления полиэтилена и полипропилена от концентрации ТБФ. На кривых виден четкий «критический» изгиб вблизи $5 \cdot 10^{-3}$ моль / кг; в случае полиэтилена уже выше $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль / кг рост периода индукции с увеличением концентрации сильно замедляется.

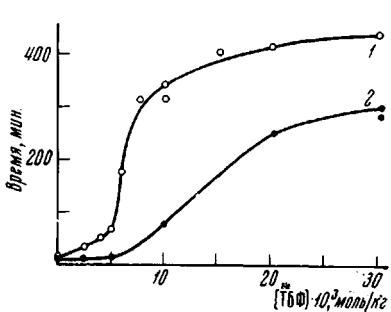


Рис. 1

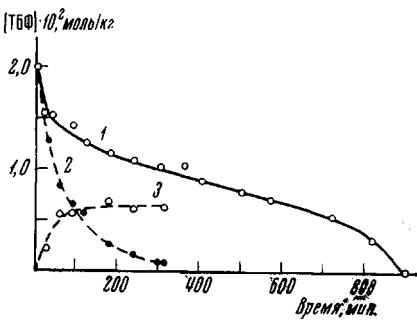


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена (1) и полипропилена (2) от концентрации ТБФ при 200° и $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст. (навеска — 50 мг)

Рис. 2. Изменение концентрации ТБФ во время периода индукции окисления полиэтилена в ампулах (1) и в обычных сосудах (2) и количество ТБФ, перегнавшегося на холодные части сосуда (3). Температура окисления 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст., $[TBF]_0 = 0,02$ моль/кг; навеска — 50 мг

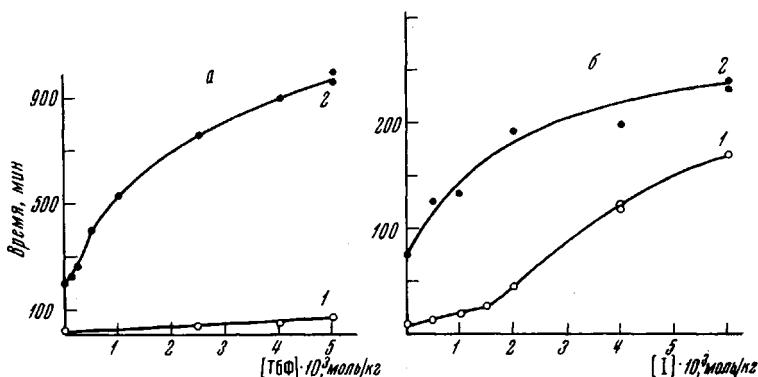


Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена от концентрации ТБФ (а) и полипропилена от концентрации 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (б)

1 — без прочих добавок; 2 — в присутствии 0,05 моль/кг дилаурилтиодипропионата (а) и 0,01 моль/кг ТБФ (б). 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст., навеска — 50 мг

Расходование ТБФ в периоде индукции окисления полиэтилена изучали как в обычных сосудах, так и в ампулах (рис. 2). При проведении опыта в ампулах в первые минуты окисления концентрация фосфита резко уменьшается от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль / кг, затем ТБФ медленно расходуется с постепенно убывающей скоростью до концентрации $\sim 0,6 \cdot 10^{-2}$ моль / кг, после чего расходование его вновь ускоряется. В обычных реакционных сосудах из-за высокой летучести ТБФ форма кривой сильно искажается и напоминает кривую, отвечающую закону первого порядка.

Добавки восстановителя гидроперекиси (дилаурилтиодипропионата) сильно увеличивают период индукции окисления полиэтилена при малых концентрациях ТБФ (рис. 3, а). При этом критическая концентрация ТБФ уменьшается от $5 \cdot 10^{-3}$ до величины, близкой к $1 \cdot 10^{-4}$ моль / кг.

В присутствии 0,01 моль / кг ТБФ окисление протекает стационарно и прибавление к этой смеси сильного антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) только удлиняет период индукции (рис. 3, б).

Специальные опыты показали также, что возможные продукты гидролиза ТБФ — пирокатехин и 2,4,6-три-трет.бутилфенол — при концентрациях 0,01 моль / кг сокращают период индукции окисления полиэтилена с 0,02 моль / кг ТБФ от 415 до 350—370 мин. Добавки как пирокатехина, так и 2,4,6-три-трет.бутилфенола в количестве 0,01 моль / кг не изменяют парциальную критическую концентрацию ТБФ.

Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты показывают, что сам по себе ТБФ является антиоксидантом средней силы: он имеет истинную нижнюю критическую концентрацию $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль / кг, которая сильно понижается в присутствии восстановителя гидроперекиси. Правая часть кривой расходования ТБФ в полиэтилене аналогична кривым расходования антиоксидантов — моноаминов [6]. Скачок концентрации в начале периода индукции также напоминает расходование антиоксиданта «средней силы», выше верхней критической концентрации [7] в случае ТБФ, равной $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль / кг. Как видно из рис. 1, выше $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль / кг период индукции окисления полиэтилена практически не зависит от начальной концентрации ТБФ.

Быстрое расходование ТБФ выше верхней критической концентрации возможно только в том случае, если этот фосфит может непосредственно реагировать со свободными радикалами, которые ведут цепь окисления, обрывая цепи по схеме:



Наличие верхней критической концентрации и сильное уменьшение нижней критической концентрации ТБФ в присутствии восстановителя гидроперекиси свидетельствуют о том, что ТБФ, реагируя с гидроперекисью, повышает вероятность вырожденного разветвления цепи, однако скорость непосредственного взаимодействия ТБФ с гидроперекисью невелика и дилаурилтиодипропионат успешно конкурирует с ТБФ в этой реакции. В этом смысле фосфит с алифатическим заместителем (дифенилизооктилфосфит) — сильный восстановитель гидроперекиси [8] — является прямой противоположностью ТБФ.

Оба возможных продукта гидролиза ТБФ — 2,4,6-три-трет.бутилфенол и пирокатехин — являются слабыми антиоксидантами. Постоянство парциальной критической концентрации одного ингибитора I_1 (в нашем случае ТБФ) в присутствии второго вещества I_2 , также являющегося ингибитором (2,4,6-три-трет.бутилфенол, пирокатехин) означает [9], что I_2 повышает вероятность вырожденного разветвления цепи δ :

$$\frac{\delta\delta}{\partial[I_2]} = k_3'' \frac{(1-\delta)^2}{k_2[\text{RH}]} > 0$$

(k_2 — константа скорости взаимодействия RO_2^\cdot с окисляющимся веществом RH, а k_3'' — с ингибитором I_2).

Поскольку продукты гидролиза фосфита всегда присутствуют в полимере, содержащем фосфит, они должны играть заметную роль в процессе окисления, и для подавления вредного действия этих продуктов ТБФ следует использовать в смеси с восстановителем гидроперекиси.

Выводы

1. Показано, что 2,4,6-три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит при 200° является антиоксидантом средней силы. Он непосредственно участвует в обрыве цепи, а также повышает вероятность вырожденного разветвления цепи.

2. 2,4,6-Три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит является значительно более слабым восстановителем гидроперекиси, чем дилаурилтиодипропионат, используемый обычно для этой цели.

Институт химии и химической технологии

АН ЛитССР

Институт химической физики

АН СССР

Поступила в редакцию

16 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Матвеева, П. А. Кирпичников, М. З. Кремень, Н. А. Обольянинова, Н. П. Лазарева, Л. М. Попова, Пласт. массы, 1964, № 2, 37.
2. П. А. Кирпичников, Я. А. Гурвиц, Л. М. Попова, А. С. Кузминский, Л. Г. Токарева, Б. М. Коварская, Е. Н. Матвеева, Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 39.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. С. С. Юшкевичте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, 3, 57, 1969.
6. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
7. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
8. Р. П. Юревиче, Ю. А. Шляпников, Материалы IX республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1968 г.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Ж. физ. химии, 39, 2418, 1965.

УДК 678.01:54:678.41

О ПРИРОДЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИУРАМОВ С КАУЧУКАМИ

*Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина,
В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин*

Исследование процесса вулканизации каучуков тиурамами в присутствии окиси цинка посвящено много работ [1—3]. В результате этих исследований установлены общие закономерности процесса: кинетика расходования тиурама, образования связанный серы, карбамата и поперечных связей. Однако попытки установить природу частиц, образующихся в первичном акте (распад тиурама), не дали убедительных результатов [4—6]. Следует отметить, что почти во всех цитируемых работах объектами исследования являлись смеси тиурама с натуральным каучуком, в котором содержится достаточное количество парамагнитных примесей меди (Cu^{2+}), что часто затрудняло интерпретацию полученных данных.

В настоящей работе распад тиурамов тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и тетраэтилтиурамдисульфида (ТЭТД) исследовали в матрице каучука СКН-18. Было показано, что этот каучук при взаимодействии с тиурамами не обнаруживает присутствия парамагнитных комплексов меди, имеющих характерный спектр ЭПР [4—7]. Кроме того, исследовали распад указанных тиурамов в чистом виде и распад тетраметилтиураммоносульфида (ТМТМ) в матрице каучука.