

но, в СКБ-35 необходимо более трех суток. Повышение интенсивности молекулярного движения обеспечивает более быстрое установление равновесной структуры. Процесс образования равновесной структуры определяется не только влиянием температуры, но и природой полимера. Чем выше полярность полимера, тем больше времени требуется для установления равновесной структуры, характеризующейся некоторым предельным значением вязкости полэучести. Так, для стабилизации структуры, соответствующей 30° , в бутадиенитрильном каучуке требуется около 7 суток, в натрийбутадиеновом — более 3 суток, а в полизобутилене процесс достижения равновесной структуры протекает всего за 1,5 суток.

Выходы

1. Впервые вискозиметрическим методом показано, что в каучукоподобных полимерах в высокоэластическом состоянии при каждой температуре имеется своя равновесная структура.

2. При понижении температуры наблюдаются процессы молекулярного упорядочения, связанные с возрастанием вязкости полимеров. С повышением температуры наблюдаются процессы молекулярной разупорядоченности и постепенное уменьшение микровязкости во времени. Оба процесса при заданной температуре приводят к одному и тому же значению равновесной вязкости.

3. Скорость процесса образования равновесной структуры определяется не только температурой, но и природой полимера: чем выше полярность полимера, тем медленнее происходит установление равновесной структуры.

Московский государственный педагогический
институт имени В. И. Ленина
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. Б. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 3361, 1962.
2. В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова, Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.
3. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А16, 400, 1968.
4. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., 6, 751, 1964.
5. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
6. H. R. Lillie, J. Amer. Ceram. Soc., 16, 619, 1933; 19, 45, 1936.

УДК 678.01:54:678.742

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ САЖИ

Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников

При хранении на воздухе полиэтилен окисляется и в нем образуется заметное количество гидроперекиси. Если изучать ингибированное окисление такого полимера при температурах его переработки, то радикалы, образовавшиеся из гидроперекиси при нагревании образца, уничтожают часть антиоксиданта, вследствие чего критический изгиб на кривой зависимости периода индукции окисления полимера от концентрации антиоксиданта сдвигается в сторону более высоких начальных концентраций антиоксиданта.

Ранее мы показали [1], что закономерности антиокислительного действия сажи можно объяснить гибелю радикалов RO_2 на поверхности сажи, причем порядок этой реакции по радикалам RO_2 заметно выше первого. В полиэтилене высокого давления (ПЭВД), содержащем гидроперекиси, в начале периода индукции концентрация радикалов будет высокой, поэтому доля радикалов, гибнущих на саже, должна быть значительно выше, чем в отсутствие гидроперекиси. Поэтому смещение кри-

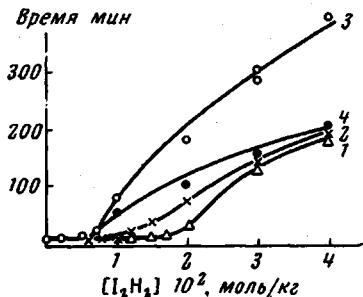


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПЭВД после трехлетнего хранения от концентрации ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил)-метана (ДОБФМ) при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст., в отсутствие (1) и в присутствии 3% сажи (2); 3, 4 — тот же полиэтилен после годичного хранения в отсутствие (3) и в присутствии 3% сажи (4). Навеска 50 мг

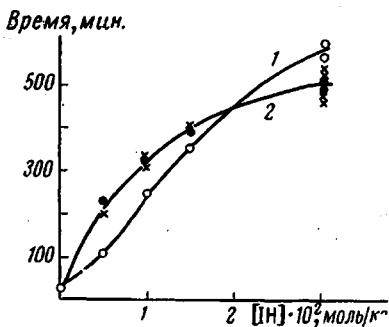


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления ПЭВД от концентрации ионола при 170°, давлении кислорода 300 мм рт. ст. в отсутствие (1) и в присутствии 3% сажи (2); черные кружки — необработанная, крестики — обработанная триметилхлорсиланом сажа. Навеска 50 мг

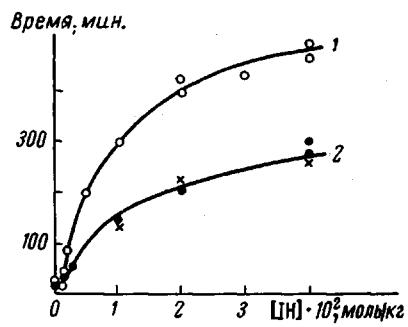


Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления ПЭВД от концентрации антиоксиданта ДОБФМ при 200°, давлении кислорода 300 мм рт. ст. в отсутствие (1) и в присутствии 5% сажи (2); черные кружки — необработанная, крестики — обработанная триметилхлорсиланом сажа. Навеска 50 мг

тического изгиба на кривой время — $[\text{ИH}]$ в присутствии сажи должно значительно уменьшиться. Как видно из рис. 1, опыт подтверждает такое предположение: при высоких концентрациях свободных радикалов сажа успешно конкурирует с сильным антиоксидантом. По-видимому, механизм этого явления сводится, как и в случае, описанном ранее [1], к рекомбинации радикалов на ее поверхности.

Ранее было показано [2, 3], что сажа катализирует окисление антиоксидантов, вследствие чего в ряде случаев эффективность сильного антиоксиданта в присутствии сажи сильно понижается. Известно, что на поверхности сажи, которая представляет собой высококонденсированные ароматические структуры, находятся гидроксильные и другие кислородсодержащие группы [4—7]. Для выяснения роли этих групп в обрыве кинетических цепей и в катализе окисления антиоксидантов, а также пытаясь уменьшить вредное каталитическое действие сажи, мы обработали ее триметилхлорсиланом. Обработку проводили 0,1%-ным бензольным раствором триметилхлорсилана (20 мл/г сажи) в течение 24 час. при комнатной температуре, чтобы избежать спекания частиц сажи и других побочных процессов. При этой обработке гидроксильные группы

на поверхности сажи частично заменяются группами — $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Опыт показал, что такая обработка практически не уменьшила способность сажи обрывать кинетические цепи (рис. 2) и также не ослабила катализического действия сажи при окислении антиоксидантов (рис. 3). Повидимому, ответственным за обрыв кинетических цепей на саже и за катализ антиоксидантов являются высококонденсированные ароматические структуры, из которых состоит основная часть поверхности сажи.

Выводы

- Показано, что при повышении концентрации радикалов тормозящее действие сажи можно наблюдать в присутствии сильных антиоксидантов.
- Обработка сажи триметилхлорсиланом, уничтожающим гидроксильные группы, не влияет на способность обрывать кинетические цепи и на катализическое действие сажи.

Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Я. П. Каапчаускене, Р. П. Юрвичене, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 8, 212, 1967.
- Я. П. Каапчаускене, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1964, № 12, 3.
- W. L. Hawkins, M. A. Worthington, J. Polymer Sci., 62, 5106, 1962.
- M. L. Studebaker, Ruber. Chem. Technol., 30, 1400, 1957.
- J. V. Hallum, H. V. Drushell, J. Phys. Chem., 62, 110, 1958.
- V. A. Garten, D. E. Weiss, Revs. Pure and Appl. Chem., Australia, 7, 67, 1957.
- B. C. Varton, H. H. Smallwood, G. H. Ganzhorn, J. Polymer Sci., 13, 487, 1954.

УДК 678.01:54:678.742

ЭФИРЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ — НЕОКРАШИВАЮЩИЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, Н. А. Мукменева
Э. Т. Мукменев, Е. И. Воркунова

Стабилизация полиэтилена низкого давления (ПЭНД) соединениями фенольного и аминного типа не решает проблемы получения неокрашенного полимера. Фенольные стабилизаторы, несмотря на то, что сами по себе являются бесцветными, введенные в ПЭНД, придают ему интенсивную окраску вследствие образования окрашенных соединений с титановой составляющей остатков катализатора Циглера — Натта [1].

Среди предложенных методов по созданию бесцветного стабилизированного ПЭНД достойным внимания является путь стабилизации ПЭНД с использованием таких антиоксидантов, которые не давали бы окрашенных продуктов с соединениями титана [2].

В связи с этим, в продолжение наших работ, интересно было проверить фосфороганические соединения, получившие распространение в качестве неокрашивающих стабилизаторов ряда полимеров [3].

В качестве основного объекта исследования нами были выбраны эфиры фосфористой кислоты. Известно, что фосфиты, вследствие наличия координационно-ненасыщенного трехвалентного фосфора, наряду с другими свойствами, весьма склонны к реакциям комплексообразования с металлами переменной валентности, выступая в роли лигандов [4].

Мы исходили из предположения, что эфиры фосфористой кислоты будут связывать производные четырехвалентного титана, содержащиеся в полимере, за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной