

ного зонда, так и в падении коэффициента диффузии пропилена. Степень кристалличности при окислении практически не изменяется. Возможной причиной уменьшения молекулярной подвижности является структурирование, протекающее при окислении полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 VIII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, **39**, 3, 1970.
2. М. Б. Нейман, Г. И. Лихтенштейн, Ю. С. Константинов, Н. М. Карпец, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., **5**, 1706, 1965.
3. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., **A10**, 1930, 1968.
4. О. А. Запорожская, В. С. Пудов, Докл. АН СССР, **189**, 109, 1969.
5. W. Heine, J. Polymer Sci., **38**, 545, 1959.
6. F. Rybníkář, Kunststoffe, **57**, 199, 1967.
7. Л. Л. Шанин, Докл. АН СССР, **99**, 1053, 1954.
8. Von F., Grafmüller, E. Husemann, Makromolek. Chem., **40**, 161, 1960.
9. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., **B12**, 211, 1970.
10. М. А. Мартынов, К. А. Валегжанина, Высокомолек. соед., **8**, 376, 1966.

УДК 678.742:542.943

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДИМЕТИЛ-БИС-(*n*-ФЕНИЛАМИНОФЕНОКСИ)СИЛАНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников*

В последнее время для стабилизации полимерных материалов были рекомендованы кремнийорганические диамины, простейшим представителем которых является диметил-бис-(*n*-фениламинофенокси)силан  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$  [1]. Аминогруппы, содержащиеся в молекуле этого антиоксиданта, значительно удалены одна от другой, вероятность их одновременного попадания в одну «клетку» с молекулой гидроперекиси невелика и следовало ожидать, что этот диамин должен вести себя как антиоксидант средней силы [2].

Благодаря относительно большой величине критической (т. е. неработающей) концентрации, характерной для антиоксидантов средней силы, и большому молекулярному весу ( $M = 426,6$ ) диметил-бис-(*n*-фениламинофенокси)силан оказался удобной моделью для изучения влияния степени равномерности распределения антиоксиданта в окисляющемся полимере на закономерности его последующего окисления.

Расчеты, проведенные в работе [3], показали, что в тех случаях, когда небольшая часть окисляющегося образца лишена ингибитора, причем размеры этой неингибиранной части превышают некоторую критическую величину, область быстрой нестационарной реакции, начавшейся в этой части образца, распространится на весь образец, даже если концентрация ингибитора в этом образце во много раз превышает критическую концентрацию. «Критические» размеры первоначально неингибиранной части образца зависят от концентрации ингибитора в остальной части образца.

В настоящей работе мы сравниваем закономерности окисления двух образцов полипропилена с равномерным и неравномерным исходным распределением антиоксиданта.

## Экспериментальная часть и результаты

Очистка полипропилена, методы определения периодов индукции и анализа антиоксидантов не отличались от описанных ранее [4, 5]. Диметил-бис-(*n*-фениламинофенокси)силан с т. пл. 105–106° использовали без добавочной очистки. Для приготовления образцов с неравномерным распределением антиоксиданта порошок полипропилена со средним диаметром частиц 0,03 м.м смачивали раствором антиоксиданта в бензole и высушивали при комнатной температуре. Для достижения равномерного распределения те же образцы нагревали в вакууме в запаянных ампулах 90 мин. при 100° с последующим медленным охлаждением.

Окисление полипропилена изучали при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

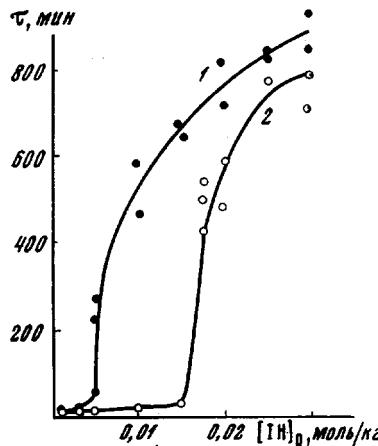


Рис. 1

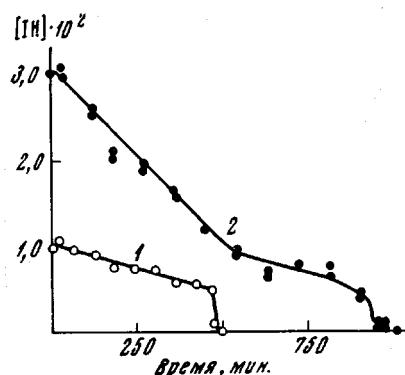


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции  $\tau$  окисления полипропилена от концентрации диамина при равномерном (1) и неравномерном (2) распределении его в полимере, 200°,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

Рис. 2. Изменение концентрации диамина в полипропилене во время периода индукции при начальных концентрациях 0,01 (1) и 0,03 моль/кг (2). Антиоксидант распределен равномерно

Кривые зависимости периода индукции от средней концентрации антиоксиданта для образцов с равномерным и неравномерным распределением антиоксиданта сильно различаются (рис. 1, кривые 1 и 2). Неработающая концентрация диамина при неравномерном распределении в условиях опыта составляет около  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, что значительно превышает его критическую концентрацию, равную  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг; в интервале между этими концентрациями периоды индукции окисления исследуемых образцов различались во много раз, однако при больших концентрациях эта разница сильно уменьшалась (400 и 450 мин. при 0,03 моль/кг).

Расходование диамина во время периода индукции изучали только при равномерном начальном распределении при концентрациях 0,01 и 0,03 моль/кг. При начальной концентрации  $[IH]_0 = 0,01$  моль/кг кривая расходования имеет форму, типичную для антиоксидантов средней силы (рис. 2, кривая 1): медленное, почти линейное расходование со скоростью  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек сменяется в конце периода индукции резким падением концентрации. При  $[IH]_0 = 0,03$  моль/кг (рис. 2, кривая 2) вначале скорость также приблизительно постоянна, но равна  $\sim 7 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек, после израсходования  $2/3$  антиоксиданта резко понижается до  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек, и далее диамин расходуется так же, как и при  $[IH]_0 = 0,01$  моль/кг.

Продукты превращения диамина являются слабыми антиоксидантами: повторный период индукции [5] в максимуме не превышает 60 мин.

Во время периода индукции окисления в присутствии диамина молекулярный вес полипропилена быстро падает. В начале периода индукции число разрывов полимерной цепи, вычисленное по изменению молекулярного веса [6], растет при  $[IH]_0 = 0,03$  моль/кг почти вдвое быстрее, чем при  $[IH]_0 = 0,01$  моль/кг; при большей продолжительности скорость деструкции для обоих начальных концентраций равна  $\sim 7,5 \cdot 10^{16}$  разрывов/кг·сек (рис. 3).

#### Обсуждение результатов

Наши опыты показали, что антиоксидант диметил-бис-(*n*-фениламинофенокси)силан, аналогичноmonoаминам, является антиоксидантом средней силы, т. е. характеризуется относительно большой критической концентрацией (0,0045 моль/кг или 0,009 г-экв/кг), в его присутствии быстро падает молекулярный вес полимера и, главное, он имеет «верхнюю критическую концентрацию», выше которой возрастают и скорость расходования амина, и скорость деструкции полипропилена [7].

Другим интересным явлением, которое до настоящего времени не было описано, является обнаруженная связь между формой кривой зависимости периода индукции от концентрации и степенью равномерности распределения антиоксиданта в полимере. В наших опытах частицы полипропилена содержали в своем поверхностном слое разные количества антиоксиданта, а размеры первоначально неингибированных участков (средние части частиц порошка) оставались практически постоянными.

По данным работы [3], критические размеры неингибиированной части полимера зависят от концентрации ингибитора вне этой части. Если критический размер меньше фактического размера неингибиированного участка, то фронт быстрой реакции, начавшейся на этом участке, будет двигаться в сторону больших концентраций ингибитора (антиоксиданта), и быстрая реакция постепенно охватит весь образец, если же критический размер больше фактического — быстрая реакция, начавшаяся в неингибиированном участке, скоро затихнет. Перелом на кривой зависимости периода индукции от концентрации при неравномерном распределении антиоксиданта будет соответствовать не критической концентрации, как при равномерном распределении, а концентрации, при которой критический размер неингибиированной части полимера равен фактическому размеру наибольшего из центральных участков частиц порошка, лишенного ингибитора.

#### Выводы

1. Показано, что антиоксидант диметил-бис-(*n*-фениламинофенокси)силан вследствие большого расстояния между аминогруппами ведет себя подобно monoаминам, являясь антиоксидантом средней силы. Обнаружена верхняя критическая концентрация этого антиоксиданта.

2. Установлена связь между степенью равномерности распределения антиоксиданта в полимере перед началом окисления и закономерностями окисления полимера.

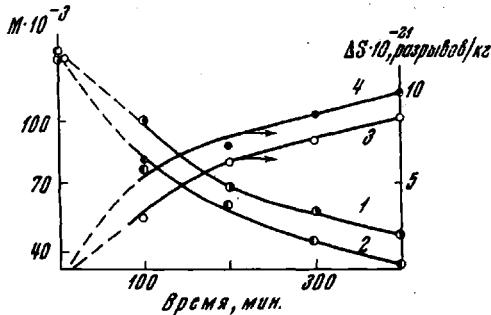


Рис. 3. Изменение молекулярного веса полипропилена (1, 2) и числа разрывов ( $\Delta S$ ) полимерной цепи (3, 4) во время периода индукции окисления. Концентрации диамина 0,01 (1, 3) и 0,03 моль/кг (2, 4)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, П. И. Левин, Авт. свид. 223309, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 24, стр. 67.
2. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молвина, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
3. Л. А. Ловачев, З. И. Каганова, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 183, 379, 1968.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962; 5, 1507, 1963.
6. E. W. Montroll, E. Simha, J. Chem. Phys., 8, 721, 1940.
7. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.

УДК 541.64:53

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТУДНЕЙ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

*М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков*

Исследование структуры студней ряда аморфных полимеров электронно-микроскопическим методом, проводимое нами в связи с изучением механизма формования волокон, показало, что их морфологическая картина может изменяться от внешнегомогенной без видимых структурных элементов, до гетерогенной. При этом гетерогенность может быть выражена статистическим чередованием плотных и менее плотных микрообластей, не имеющих определенных форм, либо приобретать характер более или менее регулярной сетки [1]. Наблюдаемые структурные особенности полимерных студней были объяснены ячеистым строением студней [2], которое основывается на законах фазового равновесия в системе полимер — растворитель.

В данной работе приведены результаты электронно-микроскопического изучения застудневающих систем, состоящих из кристаллизующегося полимера и растворителя. Для многих из этих систем типично образование студней, приобретающих за более или менее продолжительный срок пастообразный характер с относительно слабо выраженным упругими свойствами. Исследования такого рода систем имеют не только теоретическое, но и практическое значение, так как это связано с одним из частных вопросов общей проблемы фазовых переходов в системе полимер — растворитель, которая приобретает в последнее время особую актуальность в связи с разработками в области получения волокон из растворов кристаллизующихся полимеров (мокрый способ формования).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Объектами исследования служили полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в аморфном состоянии, поликаапропилен (ПКА), триацетат целлюлозы (ТАЦ). Все полимеры взяты из производственных партий, предназначенных для формирования волокон. Указанные полимеры при нагревании до 100—150° растворяются в бензиловом спирте и при охлаждении до комнатной температуры (20—25°) образуют студни типа паст.

Для изучения структуры студней использовали электронный микроскоп УЭМБ-100Б. Студни препарировали для просмотра в виде тонких слоев, которые получались при растекании капли горячего раствора 2—5% концентрации на воде, имеющей температуру 20—25°. Застуднение тонкого слоя раствора происходило за счет изменения температуры. Застудневшие пленки вылавливали на опорные сетки без подложки и просматривали при