

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, **161**, 583, 1965.
2. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, *Addition a Condensation Polymer*, Proc., Washington, 1969, p. 306.
3. И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A11**, 1840, 1969.
4. И. Н. Маркевич, А. Е. Тигер, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 3, 1969.
5. G. Wilke, B. Bogdanovic, R. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kögler, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chemie*, **78**, 157, 1966.
6. E. O. Fischer, G. G. Burger, *Z. Naturforsch.*, **77**, 16b, 1961.
7. В. А. Кормер, Р. С. Лящ, Б. Д. Бабицкий, Г. В. Львова, М. И. Лобач, Т. Я. Чепурная, Докл. АН СССР, **180**, 665, 1968.
8. C. Beerman, H. Bestian, *Angew. Chemie*, **19**, 618, 1959.
9. H. Y. Berthold, G. Groh, *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **319**, 230, 1963.
10. К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 86.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.424

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОПОЛИМЕРА ТРИОКСАНА С ДИОКСОЛАНОМ

Г. Ф. Рачинский, В. К. Максимова, В. А. Сухов

При грануляции порошка сополимера триоксана с диоксоланом (СТД) и дальнейшей переработке гранул литьем под давлением необходимо иметь данные по термостабильности полимера в этих условиях. В ряде работ [1—3] проводили исследования разложения СТД в присутствии индивидуальных антиоксидантов и сложных стабилизирующих композиций. Однако, как правило, в этих работах кинетику разложения полимера изучали при 220°. Вместе с тем, переработку полимера приходится проводить при различных температурах, поэтому необходимо исследовать разложение СТД, ингибионного различными композициями, в широком температурном интервале. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Изучали разложение СТД, ингибионного разными композициями, в температурном интервале 190—250° на воздухе. Кинетические кривые снимали на автоматических термовесах АТВ-2, разработанных в ИХФ АН СССР.

Сополимер триоксана с диоксоланом был получен на опытной установке филиала ИХФ АН СССР и имел характеристическую вязкость в диметилформамиде 0,5. В качестве антиоксидантов были использованы фенолы типа 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутил)фенола (антиоксидант 22-46) и амины, такие, как ди-β-нафтил-п-фенилендиамин и С-1 [4]. Смесевые композиции включали антиоксидант и адсорбенты формальдегида: полиамид 54, циангуганидин (ЦГ), мочевину.

Скорость разложения на воздухе ингибионного СТД в течение периода индукции (до автоускорения) в основном зависит от природы и концентрации стабилизирующих добавок и температуры.

Из рис. 1, а видно, что до 220° скорость разложения полимера во всех случаях возрастает незначительно. При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое увеличение скорости разложения.

Применение индивидуальных антиоксидантов позволяет удовлетворительно перерабатывать СТД лишь до 220°. Наиболее эффективными в этом случае являются стабилизаторы аминного типа.

Добавка к антиоксиданту акцептора формальдегида, например полиамида 54, позволяет значительно понизить скорость разложения полимера в области температур выше 220° и расширить температурную область пе-

пеработки на 10—15°. В области температур до 220° добавка акцептора формальдегида к антиоксидантам аминного типа незначительно понижает скорость разложения полимера и практически эффекта не дает. В то же время добавка акцептора к антиоксиданту фенольного типа существенно

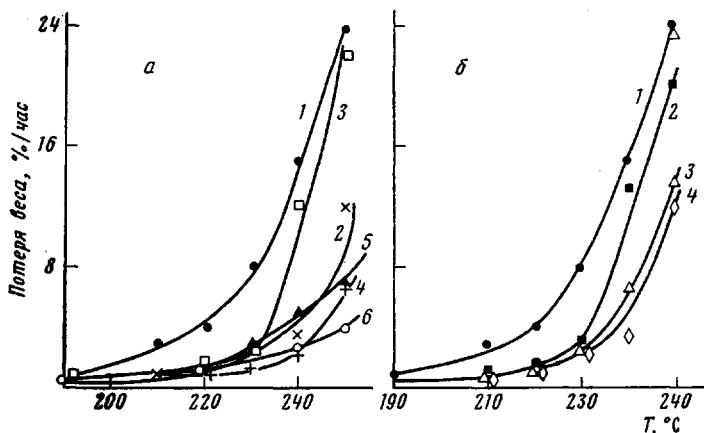
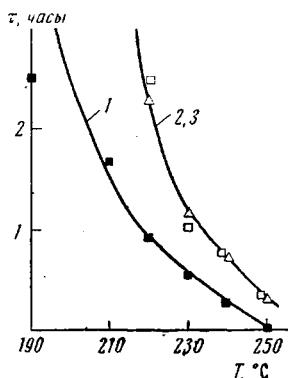


Рис. 1. Зависимость скорости разложения СТД, ингибиранного различными композициями (а) и антиоксидантом 22-46 (0,5%) в присутствии акцепторов формальдегида (б), от температуры:
а: 1 — 0,5% антиоксиданта 22-46; 2 — то же с 2% полиамида 54; 3 — 0,5% ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамина; 4 — то же с 2% полиамида 54; 5 — 0,5% амина С-1; 6 — то же с 2% полиамида 54; б: 1 — в отсутствие акцептора; 2 — 0,5% ЦГ; 3 — 0,5% ЦГ и 0,5% мочевины; 4 — 2% полиамида 54

Рис. 2. Зависимость периода индукции τ разложения СТД в присутствии 0,5% антиоксиданта 22-46 и добавок от температуры:

1 — в отсутствие добавки; 2 — 0,5% ЦГ и 0,5% мочевины; 3 — 2% полиамида 54



понижает скорость разложения и приближает ее к скорости разложения полимера с антиоксидантами аминного типа.

Из рис. 1, б видно, что в присутствии всех акцепторов скорость разложения до 220° практически одинакова. В области более высоких температур наиболее эффективны тройная смесь и полиамид 54.

Применение этих соединений не только понижает скорость газовыделения, но и увеличивает период индукции по сравнению с индивидуальными антиоксидантами. Данные этих опытов приведены на рис. 2. Такое увеличение периода индукции, очевидно, связано со способностью акцепторов формальдегида выполнять роль синергистов к антиоксидантам [3].

Выводы

- Установлено, что газовыделение при разложении сополимера триоксана с диоксоланом происходит при температуре 220° и выше.
- Применение акцепторов формальдегида в этом случае целесообразно лишь при использовании антиоксидантов фенольного типа.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
2. Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А11, 2150, 1969.
3. А. А. Никитина, В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А11, 2765, 1969.
4. А. Ф. Луковников, Г. Ф. Рачинский, А. С. Тараненко, Л. А. Скрипко, В. В. Едемская, А. Г. Полищук, Авт. свид. 205281, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 23, 97.

УДК 541.64 : 546.131

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

*А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Ф. А. Экстрин,
Э. О. Крац*

С целью получения полимерных материалов с комплексом желаемых физико-механических свойств, которые трудно получить при использовании одного только поливинилхлорида (ПВХ), в последние годы все шире применяют смеси ПВХ с различными полимерами. Характерным для таких смесей является тесный контакт полимеров, в результате которого в условиях переработки (высокая температура) продукты распада одного полимера оказывают большое влияние на термодеструкцию другого [1]. Подобное взаимное влияние наблюдается и при совместном нагревании ПВХ и полиметилметакрилата (ПММА) [2], однако протекающие при этом хими-

Влияние условий реакции на образование летучих продуктов термодеструкции ПММА

температура, °C	продолжительность, часы	пропускаемый газ	HCl, г	Получено летучих соединений, г	Полимер после деструкции	
					[η]	$D_{4027 \text{ см}^{-1}} / D_{990 \text{ см}^{-1}}$
250—270	4	Воздух	—	18,0	0,27	—
	4	Азот	—	9,6	0,32	—
	2	Хлористый водород	11	2,9	—	0,21
	4	»	11	3,0	0,35	0,46
	6	»	11	3,5	—	1,12
	4	»	22	3,0	0,37	0,47
	4	»	58	4,0	—	0,95
	300—320	4	Воздух	24,0	—	—
	4	Азот	—	17,2	—	—
	4	Хлористый водород	11	19,3	0,27	1,70

ческие процессы мало изучены. Поскольку основной реакцией термодеструкции ПВХ является дегидрохлорирование, представляло интерес изучить взаимодействие хлористого водорода с ПММА и исследовать влияние хлористого водорода и продуктов его реакции с ПММА на деполимеризацию этого полимера.

Мы изучали термодеструкцию ПММА в присутствии хлористого водорода при 250—270 и 300—320°. Для сравнения реакцию осуществляли также при пропускании через ПММА воздуха и азота. В каждом опыте брали 30 г ПММА с $[\eta] = 0,38$. Из приведенной таблицы видно, что наибольшее