УДК 541.64:539.2

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТА

К. Б. Пиотровский, Ю. А. Львов, Е. Е. Сендерская

В ряде работ исследовали зависимость эффективности действия антиоксидантов от их химического строения [1, 2] и концентрации в полимерах [3—6]. Результаты проведенных в этой области исследований обсуждались в обзорах [7—11]. Однако при решении практических вопросов стабилизации полимеров часто приходится встречаться с тем фактом, что эффективность действия антиоксидантов зависит не только от их химической структуры и концентрации этих веществ в полимере, но и от типа стабилизуемого полимера.

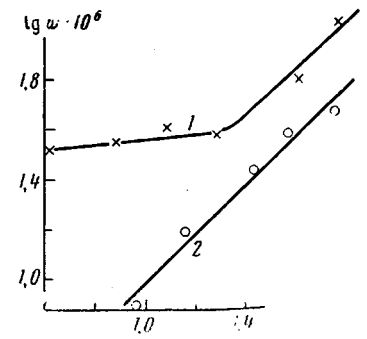


Рис. 1. Влияние концентрации ДФФД на начальную скорость его расхода в процессе ингибированного окисления полиизопрена (*1*) и полибутадиена (*2*) при 130° в атмосфере кислорода; *c* — концентрация ДФФД, *моль/кг*; *w* — начальная скорость расхода ДФФД, *моль/кг·мин*$^{-1}$

В настоящей работе на примере ингибированного окисления *цис*-полиизопрена и *цис*-полибутадиена исследовали влияние природы полимерной цепи на эффективность действия N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамина, который является одним из наиболее эффективных антиоксидантов для этого типа полимеров [12].

Выбранные для исследования образцы *цис*-полиизопрена (каучук СКИ-3) и *цис*-полибутадиена (каучук СКД) содержали соответственно 95 и 91% конформации *цис*-1,4. По содержанию примесей металлов переменной валентности образец *цис*-полиизопрена характеризовался следующим образом: железо — $5 \cdot 10^{-4}$, медь — $2 \cdot 10^{-5}$, марганец — 10^{-5}%. В полибутадиене содержание примесей металлов составляло: железо — 10^{-3}, медь — $3 \cdot 10^{-5}$, марганец — $8 \cdot 10^{-6}$%.

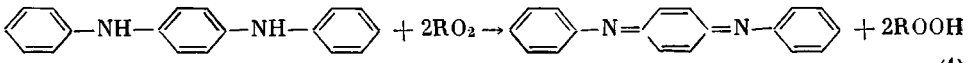
Исходные образцы каучуков очищали от содержащихся в них антиоксидантов путем двукратного переосаждения этиловым спиртом из бензольных растворов. Рассчитанное количество антиоксиданта вводили в бензольные растворы каучука, растворитель удаляли при помощи свободного испарения при комнатной температуре. Следы растворителя удаляли высушиванием образцов в вакууме до постоянного веса. В работе использовали N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамин, имеющий температуру плавления 152°.

Термическое окисление образцов каучука проводили следующим образом. Навеску каучука 0,25 *г* мелко нарезали и помещали в пробирку емкостью 30 *мл*, снабженную шлифованной пробкой с краном. Пробирку вакуумировали, заполняли кислородом и погружали в термостатированную масляную баню, в которой поддерживали температуру 130 ± 0,2°. Предварительными опытами было установлено, что в выбранных условиях окисления продолжительность индукционного периода окисления для всех образцов каучука превышает 200 мин. Стабильность каучука оценивали по изменению характеристической вязкости в процессе окисления. Скорость расхода антиоксиданта на начальной стадии окисления контролировали по изменению содержания N,N′-дифенил-*n*-хинондиимина (ДФХДИ), продукта окисления дифенил-*n*-фенилендиамина (ДФФД), имеющего интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра с максимумом около 450 *ммк* [13]. Содержание хинондиимина в каучуке определяли фотометрированием бензольных растворов каучука с использованием спектрофотометра СФ-4.

Использование принятых методов дало возможность исследовать влияние концентрации ДФФД на скорость его расхода в начальной стадии окисления полиизопрена и полибутадиена (в индукционном периоде окисления полимеров). Полученная зависимость скорости расхода антиокси-

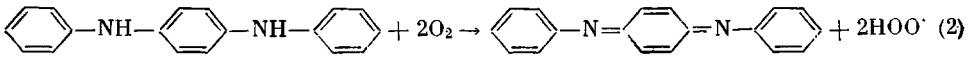
данта от его содержания в полимере (рис. 1) показала, что суммарный порядок этой реакции для полибутадиена близок к 1 во всей области исследовавшихся концентраций антиоксиданта (0,2—1,5%). Для полиизопрена порядок реакции расхода ДФФД близок к нулевому вплоть до концентрации антиоксиданта 0,5% (0,019 *моль/кг*), а затем величина порядка реакции быстро увеличивается и достигает единицы в области концентраций антиоксиданта 1,0—1,5%.

Основными реакциями расхода ДФФД, приводящими к образованию хинондиимина, являются взаимодействие ДФФД со свободными радикалами окисляющегося полимера



(1)

и прямое окисление ДФФД кислородом [14]



(2)

Совершенно очевидно, что на начальной стадии окисления полимера, когда концентрация свободных радикалов несоизмеримо меньше концентрации ингибитора, скорость реакции (1) не зависит от концентрации антиоксиданта, и эта реакция должна иметь нулевой порядок по концентрации ДФФД. С другой стороны, прямое окисление антиоксиданта кислородом (реакция (2)) осуществляется по реакции первого порядка. Таким образом, полученные данные позволяют полагать, что на начальной стадии окисления полибутадиена основной реакцией, ответственной за расход ДФФД, является реакция прямого окисления антиоксиданта. В полиизопрене прямое окисление антиоксиданта также имеет место, однако в значительно меньшей степени, чем в полибутадиене.

Прямое окисление ингибитора кислородом сопровождается образованием активных радикалов (HOO·, реакция (2)) и, следовательно, должно наблюдаться снижение устойчивости полимера к окислению с увеличением концентрации ингибитора. Как видно из данных, представленных на рис. 2, *а*, увеличение концентрации ДФФД в полибутадиене приводит к увеличению скорости термоокислительной деструкции полимера во всей области исследованных концентраций антиоксиданта. Это подтверждает правильность предположения о преобладающей роли прямого окисления ДФФД кислородом среди других реакций, ответственных за расход ДФФД на начальной стадии термоокисления полибутадиена.

Несколько иная закономерность наблюдалась при изучении влияния концентрации ДФФД на стабильность полиизопрена. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, *б*, свидетельствуют о том, что в данном случае наблюдается явление оптимальной концентрации ингибитора. Сопоставление данных рис. 1 и 2, *б* показывает, что как резкое изменение порядка реакции расхода ДФФД при окислении полиизопрена, так и заметное увеличение скорости деструкции полимера наблюдается при содержании антиоксиданта более 0,5%. Очевидно, что для полибутадиена также существует оптимальная концентрация ДФФД, которая, как показывают полученные экспериментальные данные, должна быть менее 0,2%.

Тот факт, что реакция прямого окисления ингибитора кислородом в полибутадиене имеет место в значительно большей степени, чем в полиизопрене, можно объяснить следующим образом. Высокая реакционная способность полиизопрена по отношению к кислороду приводит к тому, что основная часть кислорода реагирует с полимером, инициируя цепное окисление; при этом антиоксидант расходуется главным образом в результате взаимодействия с образующимися радикалами, предотвращая

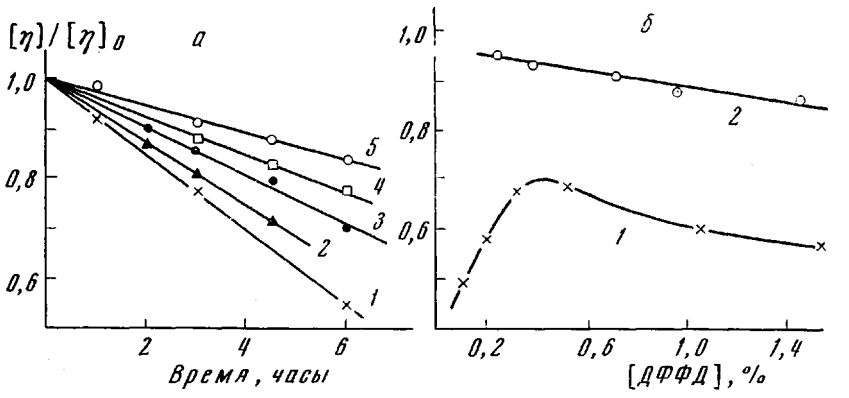


Рис. 2. Влияние начальной концентрации ДФФД на изменение характеристической вязкости полибутадиена и полиизопрена при 130° в атмосфере кислорода:

а — полибутадиен; концентрация ДФФД, вес.%: *1* — 1,47; *2* — 0,96; *3* — 0,71; *4* — 0,38; *5* — 0,24; *б* — полиизопрен (*1*); полибутадиен (*2*); время окисления 120 мин.

развитие цепного окисления. С другой стороны, более низкая по сравнению с полиизопреном реакционная способность полибутадиена (ввиду отсутствия в структуре цепи метильных групп) приводит к тому, что антиоксидант становится способным конкурировать с полимерной цепью в реакции взаимодействия с кислородом и, следовательно, при сравнительно высоком содержании антиоксиданта в полимере ингибитор становится инициатором окисления.

Полученные экспериментальные данные показывают, что на начальной стадии ингибированного окисления (в индукционном периоде) природа полимера оказывает существенное влияние на характер действия ингибитора. Одной из причин, обусловливающих такое влияние, является изменение термоокислительной стабильности полимера с изменением структуры полимерной цепи (в условиях неингибированного окисления). Повышение устойчивости полимерной цепи к воздействию кислорода за счет структурных изменений может привести к значительному изменению соотношения скоростей реакций взаимодействия с кислородом полимера и ингибитора, обусловливая необходимость определения оптимальной концентрации ингибитора для каждого полимера.

Выводы

1. Исследована кинетика расхода N, N′-дифенил-*n*-фенилендиамина (ДФФД) в процессе ингибированного окисления полиизопрена и полибутадиена при 130°.

2. В индукционном периоде окисления полибутадиена основной реакцией, ответственной за расход ДФФД, является реакция прямого окисления антиоксиданта кислородом. Для полиизопрена эта реакция имеет существенное значение только при концентрации антиоксиданта в каучуке $> 0{,}5$ вес.%.

3. Величина оптимальной концентрации ДФФД для полиизопрена значительно выше, чем для полибутадиена.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию 18 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Hammond, Ch. E. Boozer, H. E. Hamilton, J. N. Sen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3238, 1955.
2. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 423.

3. H. Winn, J. Shelton, Industr. and Engng Chem., 80, 2081, 1948.
4. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. Polymer Sci., 32, 75, 1958.
5. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, J. Polymer Sci., 32, 1, 1958.
6. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. C. Crano, J. Polymer Sci., 42, 289, 1960.
7. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1954.
8. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, 1961.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
10. G. Scott. Atmospheric Oxidation and Antioxidants, London, 1965.
11. G. Voigt, Die Stabilisierung der Kunstoffe gegen Licht und Wahrme, 1966.
12. К. Б. Пиотровский, Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 104.
13. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков, изд-во «Химия», 1969, стр. 124.
14. O. Lorenz, C. R. Parks, Rubber Chem. and Technol., 34, 816, 1961.

УДК 541.64:542.952:547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕПТАДИИНА-1,6 НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

А. А. Берлин, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин

Известно, что полимеризация производных ацетилена может быть направлена как в сторону образования линейных полимеров [1], так и производных бензола [2]. Еще большие возможности для синтеза разнообразных структур заложены в использовании производных диацетилена с сопряженными и несопряженными тройными связями.

Цель настоящей работы — изучение на примере гептадиина-1,6 полимеризации несопряженных диинов и их сополимеризации с фенилацетиленом.

Экспериментальная часть

Гептадиин-1,6 получали по известной методике [3], сушили над безводным $CaCl_2$ и перегоняли при пониженном давлении на ректификационной колонке эффективностью 30 *т.т.* Мономер со степенью чистоты 99,9% (по данным газожидкостной хроматографии) имел т. кип. 52°/90 *мм* и n_D^{20} 1,4423.

Растворители и компоненты каталитической системы, использованные в работе, чистили по стандартным методикам.

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в трехгорлых реакторах с рубашкой под аргоном. Процесс обрывали добавлением смеси метанол : вода : конц.

Влияние условий получения полимеров гептадиина-1,6 и его сополимеров с фенилацетиленом на выход и молекулярную массу

Растворитель	Концентрация гептадиина-1,6, *моль/л*	Концентрация фенилацетилена, *моль/л*	Концентрация $Al(C_2H_5)_3$, *моль/л*	Концентрация $TiCl_4$, *моль/л*	Выход растворимого в бензоле полимера, %	$\overline{M}_n$	Элементарный состав, %			
							C	H	O	зола
Бензол	0,9	—	0,045	0,045	17,5	3825 *	89,53	8,48	1,96	—
н-Гептан	0,9	—	0,045 *	0,045	8,25	2260	—	—	—	—
»	0,706	0,353	0,063	0,063	30	1960	87,55	8,23	1,96	2,26
Бензол	0,53	0,53	0,063	0,063	3,6	1580	88,30	8,60	1,25	1,95
»	0,6	0,3	0,045	0,045	12	3060	89,0	8,40	2,56	—
»	0,6	0,3	0,066 *	0,022	11,8	2240	—	—	—	—

* Полимеризацию проводили в присутствии $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$.
Примечание. Продолжительность полимеризации во всех опытах 6 час., 50°.