

случае содержит 56% звеньев акролеина и 44% — акрилонитрила. Когда для инициирования сополимеризации использовали ацетилцетонат Со (II), в сополимер вошло 45% звеньев акролеина и 55% — акрилонитрила.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Анненкова, В. М. Анненкова, Л. М. Добрынина, Л. М. Антоник, Изв. СО АН СССР, сер. химич., 1972, № 4, 108.
2. Kaeriyama Kyoji, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1511, 1970.
3. Оцу Такаюки, Ватанума Сусуму, Нисикава Юкитоси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 72, 1857, 1979.

УДК 541.64 : 547.253.4

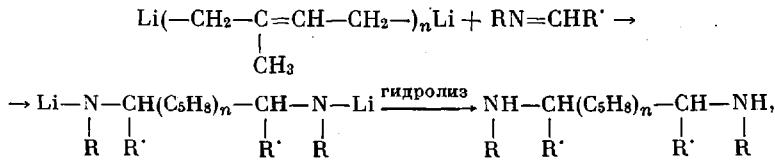
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ МОДИФИКАЦИЕЙ «ЖИВЫХ» ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г. Н. Петров, К. Б. Пиотровский, Т. Н. Барбарина,
И. Н. Васильева, В. П. Шмагин

В настоящее время проявляется большой интерес к синтезу и применению высокомолекулярных стабилизаторов для полимерных материалов [1—4]. Это связано с тем, что применяемые в настоящее время стабилизаторы во многих случаях отличаются высокой летучестью, ограниченной растворимостью, плохой совместимостью с полимером, а также способностью легко вымываться из полимера. Перечисленные недостатки легко могут быть устранены в случае целенаправленного синтеза стабилизаторов на основе полимеров, близких или аналогичных по структуре с полимером, для которого они предназначены. Одним из перспективных методов синтеза полимерных стабилизаторов является модификация полимеров [3, 4]. Однако этот метод требует проведения дополнительных операций (растворение полимера, выделение продукта модификации из раствора), которые существенно усложняют получение полимерных стабилизаторов. Вместе с тем модификация полимерной цепи с целью получения полимерных стабилизаторов может быть осуществлена без применения этих дополнительных операций при использовании для целей модификации «живых» литийорганических полимеров.

Подобные модификации были осуществлены нами с использованием в качестве основы живого моно- или дилитийполизопрена регулярного строения (молекулярный вес 400—5000).

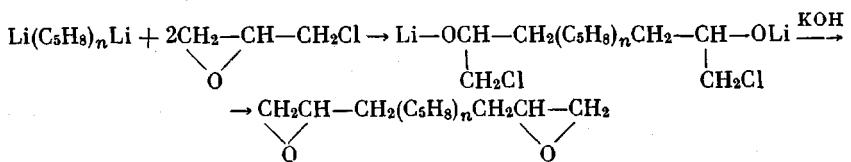
Синтез полимерных антиоксидантов был осуществлен двумя путями. В первом случае осуществляли взаимодействие живого полимера с основаниями Шиффа по схеме



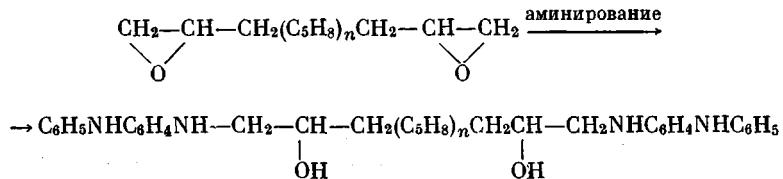
где $\text{Li}\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_n\text{Li}$ — «живой» полимер; R — ароматический радикал; R' — ароматический или алифатический радикал.

В качестве оснований Шиффа были использованы ацетанил, бензальанилин и дибензаль-*n*-фенилендиамин *.

Во втором случае на первой стадии путем обработки «живого» дилитий-полиизопрена эпихлоргидрином был получен полиизопрен с эпоксидными группами на концах цепи по схеме



Затем по методике [3] было проведено аминирование диэпоксида с применением *n*-аминодифениламина в качестве аминирующего агента



В табл. 1 приведены характеристики полимерных антиоксидантов, синтезированных указанными выше методами.

Полимерные антиоксиданты

Обозначение	Исходные продукты для синтеза полимерных антиоксидантов			Формула антиоксиданта	Содержание антиоксидантных аминогрупп*, %
	полимер	<i>M</i>	амино производные		
ПА-1а	Монофункциональный полизопрен	400	Дибензаль- <i>n</i> -фенилендиамин		2,7 2,4
ПА-1б	Бифункциональный полизопрен	650	Бензальанилин		3,30 3,46
ПА-1в	То же	650	Ацетанил		2,97 2,33
ПА-2	»	600	<i>n</i> -Амино-дифениламин		— 19,8

* В числителе—вычислецо, в знаменателе—найдено.

Для оценки эффективности синтезированных антиоксидантов изучали ингибиранное окисление полизопрена (каучука СКИ-3), стабилизованного ими в количествах эквимольных 0,5% дифенил-*n*-фенилендиамина (ДФФД) (из расчета на аминогруппу). Ингибиранное окисление

* Авторы приносят благодарность А. И. Спасской, под руководством которой был осуществлен синтез оснований Шиффа, использованных в работе.

проводили при 130° и атмосферном давлении с применением окислительной установки, описанной в работе [5]. Оценку эффективности антиоксидантов проводили по двум показателям: длительности индукционного периода окисления τ и скорости изменения характеристической вязкости в этом периоде $v[\eta]$.

Таблица 2
Эффективность полимерных антиоксидантов
при ингибионном окислении каучука СКИ-3 при 130°

Антиоксиданты	$[\eta]$ исходного каучука, dl/g	τ , мин.	$v[\eta] \cdot 10^4$, dl/g-мин
ПА-1а	3,60	132	35
ПА-1б	2,47	21	158
ПА-1в	2,44	10	217
ПА-2	3,63	>200	13
Без антиокси- данта	3,65	2	2645
ДФФД	3,65	>200	26

Из табл. 2 видно, что все синтезированные продукты ингибируют окисление полизопрена, однако высокой эффективностью обладают только два из них, которые содержат фрагменты *n*-фенилендиамина (ПА-1а и ПА-2).

Вместе с тем в эффективности этих продуктов имеется существенное различие. Продукт ПА-1а по своей эффективности несколько уступает ДФФД, а продукт ПА-2 превосходит последний. Следует отметить, что и в работе [6] была отмечена высокая эффективность в процессах ингибионного окисления полимеров высокомолекулярных антиоксидантов, полученных аминированием *n*-аминодифениламина эпоксидированных полидиенов.

Сравнивая структуру полимерных антиоксидантов ПА-1а и ПА-2, трудно предположить, что причиной столь сильного отличия их эффективности является различие заместителей у азота в аминном фрагменте антиоксиданта (продукт ПА-1а является N-алкилбензил-N'-алкилпроизводным *n*-фенилендиамина, а продукт ПА-2 — N, N'-диалкилфенилпроизводным *n*-фенилендиамина).

Наиболее вероятным объяснением различия эффективности этих антиоксидантов является наличие в антиоксиданте ПА-2 в β -положении к аминной группе гидроксильной группы.

В высокоэффективных высокомолекулярных антиоксидантах, описанных в работе [6], также имелись подобно расположенные вторичные амино- и гидроксильные группы.

Как известно [7, 8], аминные антиоксиданты проявляют эффект синергизма с соединениями, имеющими в своем составе гидроксильные группы (например фенолами). Видимо, для продукта ПА-2, так же как и для высокомолекулярных антиоксидантов, описанных в [6], высокая эффективность по сравнению с ДФФД обусловлена проявлением эффекта синергизма, вызванного присутствием в молекуле антиоксиданта одновременно вторичных аминных и гидроксильных групп. Наличие гидроксильных групп обеспечивает восстановление радикала в исходную вторичную аминную группу аналогично тому, как это было показано в работах для синергических систем фенил- β -нафтиламина — пространственно затрудненные фенолы [8], N, N'-дифенил-*n*-фенилендиамин-диалкилпроизводные гидрохинона [9], *o*-нафтиламина и алифатических спиртов [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, О. М. Климова, О. С. Карчмарик, Э. Н. Смульская, Докл. АН СССР, 143, 231, 1962.
2. А. М. Шах-Паронянц, В. Г. Эпштейн, З. М. Румянцева, Высокомолек. соед., Б10, 805, 1968.
3. В. П. Кирничев, А. И. Якубчик, Г. И. Маглыш, Высокомолек. соед., А10, 2347, 1968.
4. В. П. Кирничев, А. М. Щедринский, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., А14, 1268, 1972.
5. К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, Л. М. Казимиров, Р. А. Иванов, Пром. синтетич. каучука, 1972, № 9, 10.
6. В. П. Кирничев, К. Б. Пиотровский, А. И. Якубчик, Каучук и резина, 1972, № 7, 20.
7. K. U. Ingold, J. Oil Petrol., 47, 375, 1961.
8. Г. В. Карпухина, З. К. Майдус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 152, 110, 1963.
9. К. Б. Пиотровский, Ю. А. Львов, А. П. Иванов, Докл. АН СССР, 182, 371, 1968.
10. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2222.

УДК 541.64 : 536.4

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Н. В. Петрюк, С. И. Меерсон, Е. М. Шахова

В работах [1, 2] было показано, что изучение интегральных теплот растворения хлористого калия в водных растворах дифильных полимеров позволяет получить информацию о влиянии компонентов на структуру и свойства растворов. Данная работа посвящена развитию указанного метода исследования водных растворов дифильных полимеров в связи с гидрофобными взаимодействиями в таких системах.

В качестве объектов исследования взяты дифильные водорастворимые полимеры: метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ) с $M = 75 \cdot 10^3$, содержанием метоксильных групп 25,05% и оксипропильных — 1,5%, оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) с $M = 25 \cdot 10^3$ и содержанием оксиэтильных групп 34%, а также сополимер винилового спирта и винилацетата с $M = 80 \cdot 10^3$ и содержанием ацетатных групп 18% (именуемый в дальнейшем сополимером).

Принимая во внимание большую чувствительность интегральных теплот растворения солей к наличию примесей электролитов [3, 4], исследуемые полимеры были тщательно очищены. Сополимер был очищен многократной промывкой метиловым спиртом, а метилоксипропил и оксиэтилцеллюлоза — смесью метанола и ацетона (1 : 1). Образцы сушили в вакууме при температуре 40—60°. Степень очистки контролировали методом полярографии и пламенной фотометрии. Отсутствие примесей электролитов фиксировали с точностью до $\pm 10^{-7}$ моль/л. Хлористый калий дважды перекристаллизовывали из бидистиллята, прокаливали при 600° и сушили в вакууме. Темпера-
тута растворения абсолютно сухого хлористого калия при данной температуре соответствовала табличным данным.

Определение интегральных теплот растворения хлористого калия в водных растворах исследуемых полимеров проводили в адиабатическом калориметре [5] и калориметре с изотермической оболочкой [6]. Относительная погрешность определения теплоты растворения хлористого калия в указанных системах составляла $\pm 0,6\%$. Количественную оценку растворимости бензола в растворах полимеров проводили на рефрактометре ИРФ-23. Точность определения показателя преломления $\pm 10^{-5}$.

На рис. 1 представлены кривые интегральных теплот растворения хлористого калия в водных растворах сополимера, МОПЦ и ОЭЦ. Как следует из рисунка, при концентрациях полимера в растворе 0,15 и 1,3% (для МОПЦ — кривая 2) и 0,05 и 0,7% (для сополимера — кривая 1) растворение хлористого калия в указанных растворах более эндотермично, чем в