

ное кинетическое изучение наиболее активных систем, включающих аллильные соединения циркония и хрома, осложнено их низкой термической стабильностью. Можно отметить следующие полученные нами для катализитической системы $TiCl_3 + Cr(C_3H_5)_3$ кинетические данные. Катализаторы обладают постоянной во времени активностью, которая существенно зависит от структуры $TiCl_3$ и повышается при использовании измененных образцов. Наблюдается первый порядок скорости полимеризации от концентрации мономера и $TiCl_3$. При введении диэтилалюминийхлорида в реакционную среду при полимеризации на катализаторе $TiCl_3 + Zr(C_3H_5)_4$ активность резко понижается.

Следует отметить, что аллильные комплексы переходных металлов могут быть использованы также для получения катализаторов полимеризации олефинов при взаимодействии с $TiCl_4$. Твердый продукт, полученный при взаимодействии $TiCl_4$ с $Cr(C_3H_5)_3$, был активен в полимеризации пропилена без добавления свободных металлоорганических соединений и приводил к образованию ПП с такой же степенью изотактичности, что и при использовании катализатора $TiCl_3 + Cr(C_3H_5)_3$. Использование твердого продукта, полученного при взаимодействии $TiCl_4$ с $Zr(C_3H_5)_4$, при полимеризации пропилена в сочетании с $AlEt_2Cl$ приводит к образованию низкомолекулярного аморфного продукта, практически полностью растворимого в кипящем гексане.

Авторы благодарны И. В. Эмировой и С. И. Махтаруллину за помощь в проведении эксперимента.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Boog, Ir., Macromolec. Rev., 2, 115, 1967.
2. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.
3. Пат. США 3520826, 1971.
4. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, В. К. Дудченко, Авт. свид. 406398, 1974.
5. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chem. Intern. Edit., 5, 157, 1966.
6. G. Natta, Rend. Accad. Naz. Lincei, 22, 11, 1957.

УДК 541.64:542.943

МИГРАЦИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ХОДЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕРАВНОМЕРНО ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников

В изделиях, изготовленных из полимерного материала, могут существовать значительные градиенты концентраций антиоксидантов (АО) и других низкомолекулярных добавок и примесей. В работах [1, 2] было показано, что в тех случаях, когда небольшая часть окисляющегося образца лишена ингибитора, диффузия этого ингибитора из оставшейся части подавит начавшийся в ней самоускоряющийся процесс окисления; если же размер части, лишенной ингибитора, превышает некоторую предельную величину (x_1)_{пред}, в этой части создается устойчивая зона быстрой реакции. Выводы из этих работ были подтверждены экспериментально при изучении окисления атактического ПП в присутствии сильных АО — ингибиторов цепной реакции [2—4]. Более сложные системы, содержащие

смеси АО двух типов — ингибитора и восстановителя гидроперекисных групп (синергиста), — исследованы не были.

В настоящей работе рассматривается окисление атактического ПП, содержащего слабый АО — ингибитор 2,6-ди-трет.бутил-4-фенилфенол (ФФ) и восстановитель перекиси дилаурилтиодипропионат (ДЛТП). Ранее было показано, что при окислении ПП смесь этих АО значительно превышает по эффективности каждый из входящих в нее компонентов, т. е. ФФ и ДЛТП являются синергистами [5]. Кроме того, было исследовано окисление изотактического ПП в присутствии сильного АО — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (МБФ).

В работе использовали атактический ПП (АПП) с $M=28\,000$, очищенный переосаждением спиртом из раствора в бензоле; изотактический ПП «Мопле» (ИПП) с $M=88\,000$ и антиоксиданты: ФФ (т. пл. 100—101°), МБФ (т. пл. 129,5—130°) и ДЛТП (т. пл. 38,5—39°). АО вводили в полимер механическим смещением с последующим сплавлением с АПП в вакууме, а с ИПП — в инертной атмосфере (в последнем случае сплавление совмещали с прессованием). Для получения градиента концентраций образцы АПП, имеющие форму прямоугольных пластин размером $0,15 \times 0,7 \times 6,0 \text{ см}^3$, готовили из двух отдельных частей (каждая длиной 3,0 см), соединенных вместе путем слабого сдавливания. Образцы ИПП, содержащие индивидуальный ингибитор МБФ, зажимали между двумя металлическими коробками, наполненными твердой CO_2 , а выступающие концы образцов (толщиной 1,0 мм) погружали в кипящий изопропиловый спирт и выдерживали в нем 100 час. при частой смене спирта. При этом практически весь ингибитор, содержащийся в этих частях, вымывался спиртом. Для контроля образцы

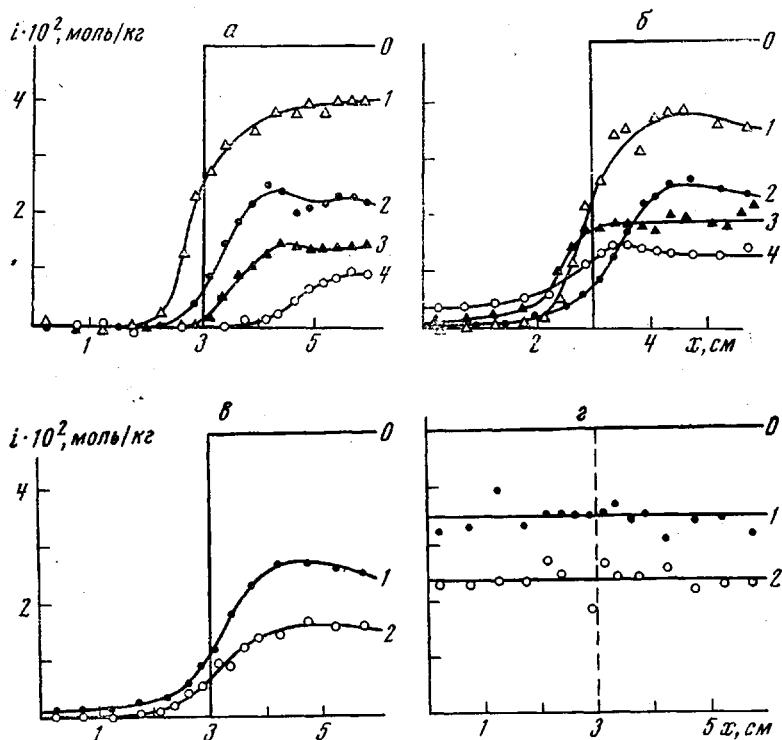


Рис. 1. Распределение концентрации ФФ в образцах АПП после окисления в течение различного времени при 180° на воздухе:

а, б: 0 — 0, 1 — 75, 2 — 150, 3 — 225, 4 — 300 мин.; $[\text{ДЛТП}]_0 = 0$ в обеих частях образца (а); 0.05 моль/кг в левой части образца (б); в, г: 0 — 0, 1 — 150, 2 — 300 мин.; $[\text{ДЛТП}]_0 = 0,05$ моль/кг в обеих частях (в) и в левой части образца (г)

разрезали по длине на две части: одну часть анализировали на содержание ингибитора, а другую часть (размером $0,7 \times 6,0 \text{ см}^2$) окисляли, так же как и образцы АПП, на воздухе в прямоугольных кварцевых кюветах ($0,7 \times 6,0 \text{ см}^2$). После нагревания в течение заданного времени образцы разрезали на части, для которых проводили количественный анализ неизрасходованного ингибитора [6]. Из-за отсутствия надежных методов анализа содержание ДЛТП в образцах не определяли.

Образцы АПП окисляли при 180° на воздухе. При этом определяли распределение концентрации ФФ i в образцах (слева направо) через определенные промежутки времени при четырех вариантах начального распределения концентраций ФФ и ДЛТП s .

Вариант 1. Слева: $0 \leq x < 3$, $i = 0$, $s = 0$; справа: $3 < x \leq 6$, $i = 0,05$ моль/кг, $s = 0$ (x — расстояние от левого края образца). Как видно из рис. 1, а, концентрация ФФ у правого края образца монотонно снижается: диффузия ФФ в левую часть, первоначально не содержащую ингибитор, в начальной стадии процесса приводит к появлению заметной концентрации ингибитора на расстоянии $0,7 - 1,0$ см слева от первоначальной границы ингибированной зоны. За пределами этого участка концентрация ФФ остается близкой к нулю: в образце возникает зона быстрого окисления, поглощающего весь ингибитор, диффундирующий в эту зону. В дальнейшем эта зона расширяется, перемещаясь к концу опыта на расстояние до 1 см вправо от первоначальной границы.

Вариант 2. Слева: $i = 0$, $s = 0,05$ моль/кг; справа: $i = 0,05$ моль/кг, $s = 0$. Как видно из рис. 1, б, концентрация ФФ у правого края убывает лишь немного медленнее, чем в предыдущем случае, однако в левой части образца концентрация ФФ монотонно возрастает, что свидетельствует об отсутствии в ней быстрой реакции окисления. Концентрация ФФ в центре образца изменяется сложно.

Вариант 3. Слева: $i = 0$, $s = 0,05$ моль/кг; справа: $i = 0,05$ моль/кг, $s = 0,05$ моль/кг (рис. 1, в). Несмотря на большую среднюю концентрацию ФФ по сравнению с предыдущим вариантом, ДЛТП в левой части образца расходуется быстрее, и небольшая концентрация ингибитора, проникшего туда в начале реакции, к концу опыта полностью исчезает, что свидетельствует о развитии в этой части зоны быстрого окисления.

Такое различие в характере развития реакции в вариантах 2 и 3 оказалось настолько неожиданным (при большой концентрации восстановителя гидроперекиси процесс спирал протекал лишь немного медленнее, а слева — значительно быстрее), что авторы повторили соответствующие эксперименты дважды, получив в обоих случаях одинаковые результаты. По-видимому, избыток ДЛТП ускоряет процесс окисления полимера [7].

Вариант 4. Слева: $i = 0,05$ моль/кг; $s = 0,05$ моль/кг; справа: $i = 0,05$ моль/кг, $s = 0$. В этом случае ФФ расходуется с приблизительно одинаковыми скоростями по всей длине образца, несмотря на разницу в начальных концентрациях ДЛТП слева и справа, по-видимому, не исчезающую до конца опыта (рис. 1, г). Следовательно для заметного снижения скорости расходования ингибитора (ФФ) радикальных реакций достаточно небольшой концентрации восстановителя; избыток его сверх этого минимума оказывается во всяком случае излишним. В последнем варианте скорость расходования ФФ в целом оказывается значительно более низкой, чем во всех предыдущих вариантах, что свидетельствует о значительном расходе ингибитора на границе с зоной быстрой реакции.

Эксперименты по окислению ИПП, содержащего сильный АО, проводили при 200° (рис. 2). В зависимости от характера исходного распределения МБФ, распределение его в конце опыта носит различный характер: если расстояние от левого края образца до точки, концентрация ингибитора в которой равна половине максимального значения, $x_1 = 1,2$ см, диффузия МБФ в левую часть не дает развиваться зоне быстрого окисления; при $x_1 = 3,9$ см к концу опыта возникает зона, лишенная ингибитора, шириной около 4 см; случай при $x_1 = 2,8$ см является промежуточным: заметная часть ингибитора оказывается слева от первоначальной границы, а концентрация МБФ на левом краю совпадает (в пределах ошибки) с критической концентрацией этого ингибитора в ИПП [8], ниже которой МБФ не тормозит окисление. Интересно, что предельное значение x_1 в АПП составляет в тех же условиях 0,8 см, т. е. в 3,5 раза меньше [3]. Поскольку параметры ингибированного окисления АПП и ИПП при 200° , когда оба полимера находятся в виде расплава, совпадают [3, 9], эта разница свидетельствует о различии в коэффициентах диффузии МБФ [1], который в ИПП в $3,5^2$, т. е. \sim в 10 раз больше, чем в АПП.

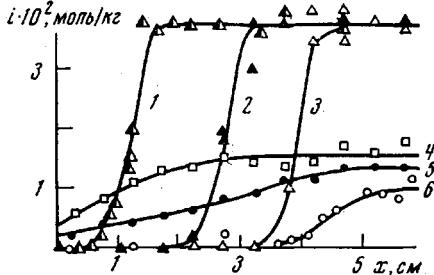


Рис. 2. Распределение концентрации МБФ в образцах ИПП до окисления (1-3) и после 120 мин. окисления (4-6) при 200° на воздухе; $x_1 = 1,2$ (1, 4), 2,8 (2, 5), 3, 9 см (3, 6)

Таким образом, удалось показать, что восстановитель гидроперекиси влияет на характер развития реакции при окислении неравномерно ингибированного полимера, и осуществить оба режима развития реакции, предсказанных теорией [1], в монолитном образце ИПП.

Появление максимумов на кривых пространственного распределения концентрации ингибитора (рис. 1, а — в) объясняется диффузией активных частиц из зоны быстрого окисления в ингибированную часть образца, в результате чего в полимере вблизи границы с первоначально неингибированной зоной повышается концентрация полярных групп и соответственно растворимость полярного ФФ [4].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, З. И. Каганова, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 183, 379, 1968.
2. Н. К. Тюленева, Л. А. Ловачев, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2710.
3. Н. К. Тюленева, Л. А. Ловачев, Ю. А. Шляпников, Европ. Polymer J., 10, 37, 1974.
4. Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 15, 1338, 1974.
5. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 50.
6. С. С. Юшкевич, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3, (58), 153, 1969.
7. G. Scott, P. A. Shearn, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1329, 1969.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
9. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 890, 1974.

УДК 541(64+24)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬ-ФРАКЦИИ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Н. А. Афанасьев, Е. И. Джитриева, В. А. Линде,
А. И. Кузаев*

Недавно расчетным путем было показано [1], что в процессе трехмерной полимеризации ММР линейных молекул, находящихся между узлами разветвлений и остающихся в золе, изменяется симметрично. При этом независимо от ширины ММР исходного олигомера распределение в золь-фракции и, следовательно, между узлами разветвления, стремится к наиболее вероятному с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$. Нами проведена экспериментальная проверка высказанной гипотезы на примере трехмерной полимеризации

Изменение ММР полиэтиленимина в ходе
трехмерной полимеризации

[ДЭАК], жоль/кг	Выход геля, %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	0	8 100	1980	4,10
0,08	2,6	19 050	4800	3,96
0,30	82,7	12 350	3200	3,80
0,50	93,9	3 700	1040	3,56
0,70	94,5	2 300	900	2,56
1,00	94,2	1 900	840	2,26