

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
2. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
3. В. А. Чистяков, В. П. Прокопьев, А. Г. Фаррахов, В. Г. Хозин, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по эпоксидным мономерам и эпоксидным смолам, Днепропетровск, 1974, стр. 176.
4. D. V. Larsen, J. H. Strange, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 65, 449, 1453, 1973.

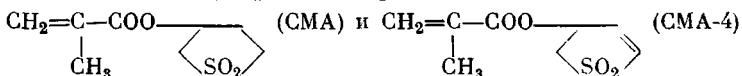
УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СОПОЛИМЕРАХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С СУЛЬФОЛАНМЕТАКРИЛАТАМИ

В. И. Ионов, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков,
Г. А. Амосова

Исследования диэлектрической релаксации в широком интервале температур дают ценную информацию о молекулярных движениях и релаксационных явлениях в полимерных материалах, которые обусловливают весь комплекс их физико-механических характеристик [1]. Представляет интерес исследовать ПММА, модифицированный сополимеризацией метилметакрилата (ММА) с мономерами, содержащими гетероатомы и гетероциклы, поскольку такой модификацией можно повысить теплостойкость и радиационную стойкость полимера [2]. В данной работе приводятся результаты исследований диэлектрической релаксации в сополимерах MMA с некоторыми метакрилатами, содержащими сульфолановое кольцо.

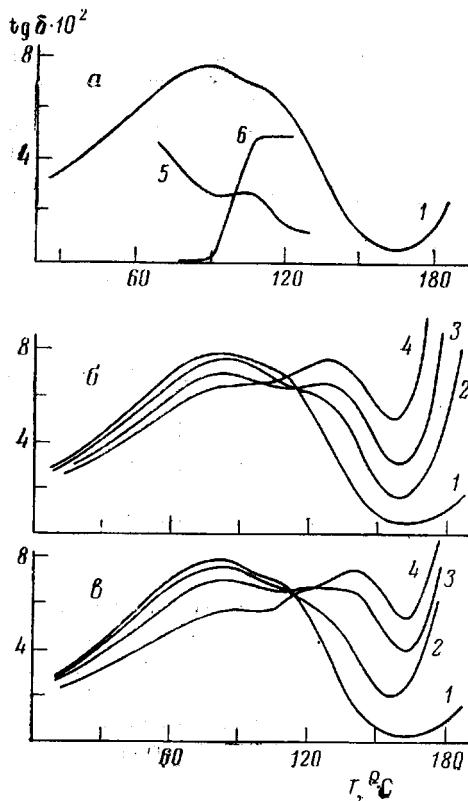
Были использованы сульфоланметакрилаты



Образцы сополимеров синтезировали радикальной сополимеризацией в блоке [3]. Композицию, состоящую из смономеров и 0,05 вес.% ДАК, вакуумировали, заливали в форму из силикатного стекла и полимеризовали в течение 8 час. при 50°. Затем проводили дополимеризацию при 120° в течение 5 час. Количество остаточного мономера не превышало 0,5 вес.%.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ были выполнены на частоте 1 кГц с помощью автоматического цифрового моста емкости Р-589. Исследуемый образец в виде пластины толщиной 1,5–2,0 мм помещали в измерительную ячейку, представляющую собой плоский конденсатор с дисковыми электродами, находящийся в сосуде Дьюара. Измерительную ячейку предварительно охлаждали жидким азотом. С помощью регулятора температуры и нагревателя обеспечивался плавный подъем температуры со скоростью 0,5–1 град./мин. в интервале температур — 180–200°. Температуру образца измеряли с помощью термопары и цифрового микровольтметра ВК2-20; точность измерения температуры $\pm 0,5^\circ$. Результаты измерений с Р-589 и ВК2-20 (через преобразователь кодов) регистрировали на ленте цифropечатающего устройства Ф595КМ. Время между отдельными измерениями — 5 сек.— 60 мин.

На кривой температурной зависимости $\tan \delta$ ПММА в интервале температур — 40–180° наблюдается два максимума: α - и β -процесс, величина и расположение которых определяются частотой, на которой проводятся измерения, и стереорегулярностью строения цепи полимера [4]. Для атактического ПММА максимумы $\tan \delta$, соответствующие β - и α -процессам, при повышении частоты смещаются в сторону высоких температур и сближаются [5]. Поэтому на частоте 1 кГц наблюдается один асимметричный максимум потерь (80–90°), основной вклад в который вносит β -процесс (ди-



Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПММА (а) и сополимеров MMA с CMA (б) и с CMA-4 (в) на частоте 1 кгц (1—4) и 50 гц (5)

Концентрация сульфоланметакрилатов: 2—2, 3—8, 4—12 вес. %, 1 — ПММА, 6 — термомеханическая кривая ПММА (деформация в относительных единицах)

подвижностью сложноэфирных групп $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$, связанных с сульфолановым кольцом, и изменениями ориентации дипольного момента сульфоланового кольца. Уменьшение максимума $\text{tg } \delta$ при 80—90° для сополимеров обусловлено уменьшением концентрации сложноэфирных групп

$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ в сополимерах с ростом содержания CMA и CMA-4. Рост $\text{tg } \delta$ при температурах выше 170° обусловлен, по-видимому, увеличением электропроводности образца (свыше $\sim 10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

Кривые $\text{tg } \delta$ от T для сополимеров MMA и CMA и CMA-4 весьма близки, несмотря на наличие двойной связи в гетероцикле CMA-4. α -Процесс для сополимеров MMA с CMA-4 несколько сдвинут в сторону более высоких температур. Это указывает на то, что только малая часть этих двойных связей участвует в свивке, приводя к образованию нерастворимого сополимера [3].

Уфимский нефтяной институт
Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

польно-групповые потери) (рисунок). На высокотемпературном крыле этого максимума около 110° проявляется α -процесс (дипольно-сегментальные потери), который обнаруживается заметнее на частоте 50 гц (кривая 5). Следует отметить, что исследованные образцы получали полимеризацией в блоке; вследствие присутствия некоторого количества низкомолекулярных фракций α -процесс и температура стеклования, определенная термомеханическим методом, смещены на 10—15° по сравнению со значениями для ПММА, перенесенного из раствора [6].

Кривые температурной зависимости $\text{tg } \delta$ для сополимеров MMA с CMA и CMA-4 (рисунок, б, в) существенно изменяются с увеличением содержания сульфоланметакрилата. Наблюдается широкий максимум при 80—90°, слабый максимум около 120° и максимум при 120—150°, который с увеличением концентрации CMA и CMA-4 смещается в сторону высоких температур и возрастает по величине. Максимум $\text{tg } \delta$ при 120—150° обусловлен α -процессом в сополимере. Его смещение по сравнению с α -процессом в ПММА коррелирует с повышением температуры размягчения, определенной из термомеханических измерений [7]. Максимум около 120° обусловлен

Поступила в редакцию
2 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
2. Пат. США 3257319; Chem. Abstrs, 60, 20245c, 1966.
3. А. И. Воробьева, Г. В. Леплянин, Т. Х. Довличин, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., Б16, 443, 1974.
4. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 2, 619, 1960.
5. В. Дебский, Полиметилметакрилат, «Химия», 1970.
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, Ж. техн. физики, 26, 1924, 1956.
7. А. И. Воробьева, Э. И. Аблякимов, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., А16, 349, 1974.

УДК 541(64 + 127):547.561

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов

Для ингибиторов цепных реакций наиболее важными характеристиками их тормозящего действия являются стехиометрический коэффициент ингибирования f и абсолютная или относительная константа скорости обрыва цепей [1]. В условиях жидкофазного окисления углеводородов эти величины измерены для многих ингибиторов [2]. В условиях окисления твердых полимеров оценка константы скорости обрыва цепей на ингибиторах по начальной скорости окисления в присутствии инициатора зачастую невозможна из-за сильного торможения. Метод трансформации кинетических кривых позволяет преодолеть эту трудность [3]. Большой интерес в ингибированном окислении полимеров представляет роль алкильных макрорадикалов в обрыве цепи [4]. В настоящей работе удалось получить новые результаты по влиянию состава радикалов на стехиометрию обрыва цепей ингибитором.

Цель данной работы — получение количественных характеристик действия фенолов по периоду индукции, по методу трансформации кинетической кривой поглощения кислорода, по расходованию ингибитора и по изменению молекулярной массы при инициированном окислении изотактического полипропилена.

Изотактический полипропилен (ПП) ($M = 260\ 000$, степень кристалличности 0,55, зольность 0,16%) и инициатор — перекись кумила (ПК) очищали по методике, описанной в [5]. Использованные в работе фенолы: 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенол (I), α -нафтол (II), бис-(2-окси-5-метил-3-трет.-бутилфенил)метан (III), 1,1,3-трис-(4'-окси-2'-метил-5'-трет.-бутилфенил)бутан (IV) очищали возгонкой и перекристаллизацией. Образцы, содержащие ПК и фенолы, готовили по методике [5]. Количественный анализ фенолов проводили спектрофотометрически после экстракции их из образцов ПП гептаном. Значения частот поглощения v и коэффициентов экстинкции ϵ даны в табл. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ПП в присутствии фенолов снимали на манометрической установке. За период индукции принимали время достижения постоянной скорости поглощения кислорода. Деструкцию ПП оценивали по изменению молекулярной массы в ходе инициированного окисления ПП. Молекулярную массу определяли вискозиметрически [6] по формуле Марка — Хаувинка $\eta = KM^\alpha$, где $K = 1 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,8$ согласно [7]. $[\eta]$ определяли по времени истечения растворов ПП в декалине при 135° . Стехиометрический коэффициент ингибирования f для фенолов измеряли, во-первых, по периоду индукции инициированного окисления ПП $f_{O_2} = w_i \tau_{O_2} / [InH]_0$, во-вторых, по скорости расходования фенола $f_{InH} = w_i / w_{InH}$ и, в-третьих, по длительности торможения деструкции ПП τ_d в присутствии фенолов $f_d = w_i \tau_d / [InH]_0$. Кроме того, из наклона трансформированной кривой поглощения $\text{tg } \varphi = fk_1/k_2 [RH]$, где $[RH] = 22 \text{ моль/кг}$, можно оценить параметр k_1/k_2 , характеризующий относительную активность фенолов, k_1 относится к реакции $RO_2^{\cdot} + InH \rightarrow$, k_2 — реакции $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow$.