

В то же время, применение полибутадиена в качестве суспендирующей добавки вместо полиизопрена мало влияет на изменение скорости полимеризации стирола (рис. 1, б).

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Глуховской, Ф. П. Афанасов, В. В. Поляков, О. В. Проняева, А. П. Гаршин, В. Б. Григорьев, А. Г. Хлопотунов, Е. М. Борзенко, Пласт. массы, 1975, № 8, 18.
2. Пат. США 3402160, 1967; РЖХим, 1969, 22С233П.

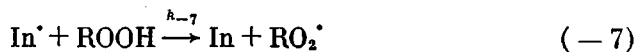
УДК 541.64:542.976

ДЕЙСТВИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ СПИВКИ И ДЕСТРУКЦИИ РАСПЛАВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В. В. Федорова, В. В. Харитонов

Ранее предложена методика оперативной комплексной оценки эффективности действия стабилизаторов с использованием модельной реакции окисления расплавленного ПЭ высокого давления (ПЭВД) [1]. В основе методики лежит система кинетических параметров, количественно характеризующих действие стабилизаторов в наиболее важных реакциях, одновременно протекающих в ингибированном окислении. Существенный недостаток методики заключается в том, что остается неизвестной связь между эффективностью действия стабилизаторов в реакциях окисления и реакциях, приводящих к сшивке и разрыву связей С—С углеродного скелета макромолекул.

Цель настоящей работы — сопоставление эффективности действия двух ингибиторов (In) в реакциях окисления полимера с их эффективностью в процессах деструкции и сшивки макромолекул. В качестве модельной мы выбрали реакцию инициированного окисления расплавленного ПЭВД с $M=2000$, свойства и механизм окисления которого описаны в работе [1]. Среди реакций, одновременно протекающих при ингибированном окислении ПЭВД, наиболее сильно понижает эффективность антиоксидантов реакция продолжения цепи при взаимодействии ингибиторного радикала $In\cdot$ с гидроперекисью



Радикалы $In\cdot$ ароматических аминов, как правило, значительно активнее $In\cdot$, образующихся из ароматических фенолов. Поэтому антиокислительная активность фенил-β-нафтиламина в ПЭВД, содержащем гидроперекись, резко падает, а активность 2,4,6-три-трет.бутилфенола остается примерно на уровне его активности в полимере без перекиси [2].

Чтобы выявить влияние реакции (-7) на эффективность ингибиторов в процессах деструкции и сшивки, исследование проводили параллельно с фенил-β-нафтиламином (амин) и 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) (фенол). Опыты проводили при 120° и известной, задаваемой с помощью инициатора — перекиси кумила — скорости инициирования. В реактор загружали 5 г полимера, после прогрева вводили инициатор. При изучении сшивки через расплавленный ПЭ барботировали аргон, а при исследовании деструкции — кислород. По ходу опытов производили отборы проб, в которых вискозиметрически определяли характеристическую вязкость $[\eta]$.

Экспериментальные кинетические кривые падения вязкости ПЭ в процессе его окислительной деструкции представлены на рис. 1. Скорость образования свободных радикалов составляла $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. С учетом скорости зарождения радикалов в окисляющемся при 120° ПЭ [2] суммарная скорость иницирования $w_n = 3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек. Оба ингибитора в самом начале полностью тормозят деструкцию ПЭ, период торможения $\tau = 45$ мин., что дает для амина значение стехиометрического коэффициента ингибирования $f = 2,6$, а для фенола — 3,6. Эти значения близки к таковым для случая торможения реакции окисления ПЭ для

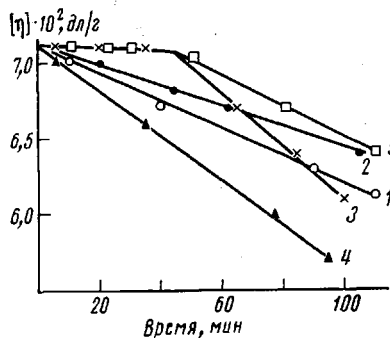


Рис. 1

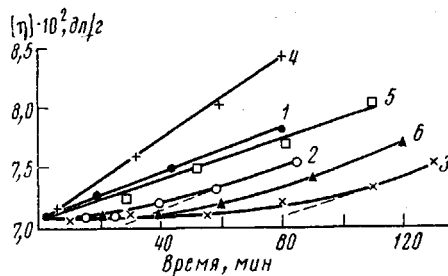


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика падения характеристической вязкости в иницированной деструкции ПЭВД при 120° (O_2 , $w_n = 3 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек):

1—3 — полимер без перекиси, 4, 5 — полимер с $3,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидроперекиси; 1, 4 — без ингибитора, 2, 5 — неозон Д ($3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 3 — 22-46 ($2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Рис. 2. Кинетика роста вязкости в иницированной сшивке ПЭВД при 120° (Ag , $w_n = 1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек):

1—3 — полимер без перекиси, 4—6 — полимер с $3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л гидроперекиси; 1, 4 — без ингибитора, 2, 5 — неозон Д ($2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3, 6 — 22-46 ($2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

амина ($f \approx 3$) и для фенола ($f \approx 4$). Сопоставление показывает, что значения параметров f , характеризующие длительность тормозящего действия ингибиторов и полученные при изучении торможения реакций окисления, достаточно надежно характеризуют влияние этих ингибиторов на длительность процесса окислительной деструкции полимера.

Если полимер с самого начала содержит $3,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидроперекиси ПЭ, то начальная скорость его деструкции возрастает вдвое по сравнению с образцом ПЭ, не содержащим гидроперекиси, хотя скорость образования свободных радикалов возросла всего на 18% ($w_n^{ROOH} = k_n^{ROOH} [ROOH] = 6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек, [2]). Это указывает на то, что ускоряющее влияние гидроперекисей, накапливающихся в ходе окисления полимера, не ограничивается только их ролью как дополнительного источника свободных радикалов. Характер влияния гидроперекиси на эффективность тормозящего действия обоих ингибиторов в процессе деструкции ПЭ такой же, как и в случае ингибированного окисления ПЭ, содержащего гидроперекись: фенол «не чувствует» наличия гидроперекиси в системе, а амин почти полностью теряет свою активность. Скорость деструкции ПЭ, не содержащего гидроперекись, по окончании периода деструкции в присутствии амина в 1,5 раза меньше, чем в опыте с фенолом. Это может быть связано с тем, что продукты превращения амина, как и при торможении окисления, являются стабилизаторами, а продукты превращения фенола — нет.

Использование ПЭ в качестве модели для исследования механизма действия ингибиторов представляет уникальную возможность сопоставить эффективность их действия в реакциях с радикалами RO_2^{\cdot} и R^{\cdot} одной структуры. О взаимодействии ингибиторов с радикалами R^{\cdot} можно су-

дить по скорости сшивки полимера в присутствии ингибитора. Оказалось, что продукты сшивки ПЭ имеют достаточно низкую молекулярную массу и легко растворимы, так что скорость сшивки можно легко измерить по росту вязкости системы, определяемой вискозиметрически. На рис. 2 представлены результаты измерений иницированной сшивки образцов ПЭ, содержащих (прямая 4) и не содержащих (прямая 1) гидроперекись. Видно, что механизм влияния ROOH на сшивку полимера более сложен, чем простое увеличение w_n за счет распада ROOH на радикалы: при росте w_n на 4% скорость сшивки возросла в 2 раза. Влияние ROOH на эффективность ингибиторов в процессах сшивки имеет такой же характер, как и в реакциях окисления и деструкции ПЭ: реакция (-7) резко понижает эффективность амина (прямая 5) и значительно меньше — эффективность фенола (кривая 6). При сшивке ПЭ, не содержащего ROOH, значение f для амина равно 2,9 ($\tau=30$ мин.) и для фенола — 3,9 ($\tau=90$ мин.), что близко к значениям f для этих ингибиторов в реакциях окисления и деструкции ПЭ. Таким образом, с помощью ПЭ можно сопоставить ряды ингибиторов разной структуры по их эффективности в реакциях окисления, деструкции и сшивки и выявить влияние отдельных элементов структуры ингибиторов на их эффективность в каждом из этих процессов. В частности, полученные данные показывают, что тормозящая активность исследованных ингибиторов в процессах деструкции и сшивки симбатна их эффективности при окислении ПЭВД.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. Т. Денисову за большую помощь в работе.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Ж. физ. химии, 47, 2425, 1973.
2. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 233.

УДК 541.64:547(39+538.141+241)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

А. П. Хардин, Ю. Н. Каргин, Н. В. Крюков

В настоящее время большое внимание уделяется установлению взаимосвязи между структурой непредельных фосфорорганических соединений и их активностью в радикальной полимеризации и сополимеризации. В ряде работ была показана возможность получения органических стекол пониженной горючести путем радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА) с акриловыми производными фосфоновых кислот [1—3]. В работах [4—6] были исследованы полимеризация и сополимеризация метакриловых и акриловых производных кислот фосфора и показано влияние структуры фосфорорганического непредельного соединения на его активность при полимеризации и сополимеризации. Цель данной работы — изучить сополимеризацию метакриловых производных фосфоновых кислот общей формулы

