

10. О. Н. Карпухин, А. В. Кузенова, Высокомолек. соед., A19, № 5, 1977.
11. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A13, 22, 1971.
12. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, 221, 1100, 1975.

УДК 541.64 : 547.419.6

СИНЕРГИЗМ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛЬНОГО ИНГИБИТОРА С ДИБУТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ЦИНКА В ИНИЦИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Гервич Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т.

Явление синергизма действия ингибиторов наблюдали и изучали при проведении окисления в режиме автоокисления, когда главным источником радикалов была накапливающаяся гидроперекись [1]. В этом случае более интенсивное ингибирование смесью ингибиторов замедляет накопление гидроперекиси, снижает среднюю скорость инициирования в присутствии ингибиторов, что приводит к увеличению периода индукции. Для цепной не-разветвленной реакции, например радикальной полимеризации, синергизм действия ингибиторов не наблюдали [2]. В настоящем исследовании мы обнаружили новый случай синергизма — синергизм действия двух ингибиторов при инициированном окислении полимера, когда скорость инициирования в ходе опыта постоянна и, следовательно, синергизм не связан с автокаталитическим характером окисления. Опыты проводили с изотактическим полипропиленом (ПП), инициатором служила перекись кумиля (ПК), ингибирующими системами — смеси дигидротиоокарбамата цинка (BZn), *турс*-1,4-(2-метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)бутана (TCA) и тетраметилтиурамдисульфида (ТД).

Обзор работ по тормозящему действию смесей ингибиторов, в том числе и содержащих серу, при окислении полимеров содержится в статье [3]. Синергизм действия смеси TCA+BZn наблюдался при термоокислительной деструкции *цис*-1,4-изопренового каучука [4].

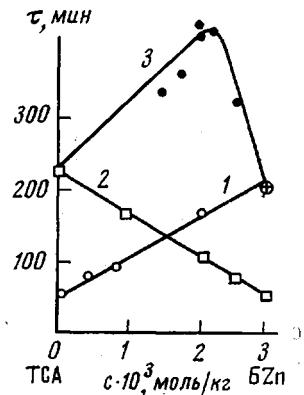
ПП, ПК и BZn очищали по методике [5]. TCA и TD синтезированы и очищены в НИИХИМполимер. Образцы, содержащие ПК, BZn, TCA и TD, готовили по методике, описанной ранее [5]. Кинетические кривые поглощения кислорода снимали на манометрической установке. Суммарная концентрация компонентов смесей была постоянной и составляла $3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. В случае смеси BZn+TCA за период торможения принимали время, за которое поглощалось $8.5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг кислорода $\tau_{8.5 \cdot 10^{-2}}$. Концентрацию ингибиторов определяли спектрофотометрически, экстрагируя их из полимера гептаном. Концентрацию BZn измеряли по полосе $\nu = 38\ 000\ \text{см}^{-1}$, $(\varepsilon = 3.1 \cdot 10^4\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см})$, учитывая при этом вклад от ПК (при $\nu = 38\ 000\ \text{см}^{-1}$, $\varepsilon = -280\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$). Для контроля ту же скорость измеряли по поглощению в видимой области спектра: после обработки раствора BZn водным раствором CuSO_4 BZn количественно переходит в BCu с полосой поглощения $\nu = 21\ 000\ \text{см}^{-1}$, $\varepsilon = -1.1 \cdot 10^4\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ [5]. Концентрацию TCA измеряли на частоте $35\ 000\ \text{см}^{-1}$ ($\varepsilon = -6.0 \cdot 10^3\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$), учитывая скорость расходования BZn на этой частоте ($\varepsilon = -1.5 \cdot 10^4\ \text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$).

Результаты измерения периодов торможения τ при инициированном окислении ПП в присутствии смеси BZn+TCA и с каждым из них в отдельности представлены на рисунке. Оказалось, что зависимость τ как от концентрации BZn, так и TCA линейна в интервале концентраций $0 - 3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. При совместном введении BZn и TCA период торможения больше, чем $\tau_{\text{BZn}} + \tau_{\text{TCA}}$, и при соотношении BZn:TCA=2:1 наблюдается увеличение периода торможения в ~2 раза по сравнению с $\tau_{\text{BZn}} + \tau_{\text{TCA}}$. Этот факт указывает на то, что вместе TCA+BZn обрывают в полимере больше

цепей, чем при их раздельном действии на окисление. Чтобы выяснить, не связан ли наблюдаемый эффект с взаимодействием исходных веществ, были измерены начальные скорости расходования компонент в системе $\text{BZn}+\text{TCA}$, результаты представлены в табл. 1 (точность экспериментальных данных $\pm 20\%$).

Из данных работы [5] известно, что стехиометрический коэффициент ингибирования f для BZn в инициированном окислении ПП в аналогичных условиях равен ~ 1 . В специальных опытах нами было измерено значение f для TCA по его расходу. Значение f оказалось равным $4 (\pm 20\%)$. Если предположить, что в системе $\text{BZn}+\text{TCA}$ действие ингибиторов аддитивно и не зависит от присутствия второго компонента, то, используя известные f , можно сопоставить скорость инициирования w_i со скоростью обрыва цепей, предполагая f_{TCA} и f_{BZn} неизменными: $w_i = f_{\text{BZn}}w_{\text{BZn}} + f_{\text{TCA}}w_{\text{TCA}}$.

Из табл. 1 видно, что отношение $w_i/f_{\text{BZn}}w_{\text{BZn}} + f_{\text{TCA}}w_{\text{TCA}}$ меньше или практически равно единице и, следовательно, синергизм для смеси $\text{BZn}+\text{TCA}$ не связан с их непосредственным взаимодействием. Поскольку при измерении периодов торможения поглощения кислорода в инициированном окислении ПП в присутствии смеси $\text{BZn}+\text{TCA}$ обнаружен эффект синергизма, из сопоставления опытов по измерению периодов торможения и скоростей расходования можно сделать вывод, что синергизм связан с взаимодействием не исходных веществ, а продуктов реакции. Одним из главных продуктов превращения BZn является соответствующий дисульфид — ТД. В научной литературе встречаются высказывания о возможности регенерации исходного карбамата из разнолигандного продукта его превращения при участии ТД [6, 7]. Возможно, что синергизм может быть обусловлен этим процессом. Для проверки этого предположения были поставлены опыты по измерению периодов торможения в присутствии смеси $\text{BZn}+\text{TД}$. Экспериментальные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что синергизм в случае смеси $\text{BZn}+\text{TД}$ не наблюдается и выполняется правило аддитивности периодов торможения.



Зависимость периода торможения окисления ПП от концентрации BZn (1), TCA (2) и смеси $[\text{BZn}] + [\text{TCA}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (3) при 115° ; $\text{ПК} = 0,1$ моль/кг, $p_0 = 1$ ат

Таблица 1

Расходование BZn и TCA в инициированном окислении ПП при 115°
($p_0 = 1$ ат, $[\text{ПК}] = 0,1$ моль/кг, $w_i = 8,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек)

$c \cdot 10^3$, моль/кг	TCA	$w \cdot 10^7$, моль/кг·сек		$w_i / \sum f_i w_i \ln H$
		BZn	TCA	
1,5	1,5	0,9	3,9	0,5
1,75	1,25	1,5	1,4	1,2
2,25	0,75	1,9	1,4	1,1
2,0	1,0	2,4	2,5	0,7

Кроме композиции $\text{BZn}+\text{TД}$ имеет смысл рассмотреть смесь $\text{TД}+\text{TCA}$ как вероятную систему, ответственную за синергизм. Для этой смеси были поставлены опыты по торможению окисления ПП. Оказалось, что для системы $\text{TCA}+\text{TД}$ наблюдается увеличение периода торможения по сравнению с аддитивным примерно в 1,5 раза (табл. 2). Измерение начальных

Таблица 2

Периоды индукции при инициированном окислении ПП в присутствии систем ингибиторов ТД+ТСА и ТД+БZn
(115°, [ПК]=0,1 моль/кг, $w_i=8,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, $p_{O_2}=1$ ат)

с·10 ³ , моль/кг			τ , мин.	f_τ	$\tau_{8,5 \cdot 10^{-2}}$, мин.	$\frac{\tau_\Sigma}{\tau_1 + \tau_2}$
ТД	ТСА	БZн				
3	0	0	170	2,9	200	—
0	3,0	0	210	3,6	210	—
0	0,0	3	170	2,9	220	—
2,0	0,0	1	170	—	—	1,0
1,5	0	1	170	—	—	1,0
1,0	0	2	180	—	—	1,0
1,5	1,5	0	—	—	300	1,5
2,0	1,0	0,0	—	—	280	1,4
0	1,0	2	—	—	420	1,9

скоростей расходования компонент в этом случае невозможно, поскольку нет метода анализа реагентов.

Из полученных результатов видно, что как в случае смеси ТСА+БZn, так и в случае ТСА+ТД наблюдается увеличение периодов торможения инициированного окисления ПП в 1,5–2 раза по сравнению с аддитивностью. Таким образом, синергизм действия БZn+ТСА, видимо, обусловлен образованием ТД из БZn с его последующим взаимодействием с продуктами окисления ТСА.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
2. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкис, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. П. И. Левин, В. Ф. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687, 1970.
4. А. Я. Борзенкова, Диссертация, 1972.
5. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A17, 2112, 1975.
6. G. D. Thorn, R. H. Ludwig, Dithiocarbamates and related compounds, New York — Amsterdam, 1962.
7. В. Г. Виноградова, А. Н. Зверев, Н. К. Бондарева, З. К. Майзус, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидкокфазному окислению органических соединений, Минск, 1975.

УДК 541.64 : 547.322

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Захарова З. С., Шварев Е. П., Борт Д. Н.,
[Никитина С. А.]

Ранее было показано, что на морфологическую структуру блочного ПВХ можно воздействовать как с помощью скорости полимеризации [1], так и введением в полимеризационную рецептуру ПАВ [2].