

Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения о структуре поликарбамидного геля. Они указывают, что в полимерном геле (или растворе) вплоть до значительных концентраций (30–40%) существуют области с пониженной вязкостью («поры»), в которых происходит свободная поступательная диффузия значительных по размеру белковых глобул (40–70 Å). Число и размеры «пор» мало зависят от густоты химической спивки (в данных концентрационных пределах) и определяются в основном собственной структурой концентрированного раствора, а спиватель лишь закрепляет естественным образом возникающие ассоциативные образования.

Авторы выражают благодарность К. Мартинеку за полезные советы и обсуждение результатов настоящей работы.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. I. V. Berezin, A. M. Klibanov, K. Martinek, Biochim. et biophys. acta, 193, 364, 1974.
2. И. В. Березин, А. М. Клибанов, К. Мартинек, Успехи химии, 44, 17, 1975.
3. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
4. И. В. Березин, А. А. Клесов, Практический курс химической и ферментативной кинетики, МГУ, 1976.

УДК 541.64:547.241

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТРИЛАУРИЛТРИТИОФОСФИТА

Калофоров Н. Я.

Трилауритритиоfosфит (ТЛТФ) является важным компонентом высокоеффективных стабилизирующих композиций, используемых для предупреждения термоокислительной деструкции ПП. Несмотря на это, почти отсутствуют данные по его использованию в качестве катализатора деструкции. Нет также данных о механизме деструкции ПП в присутствии этого катализатора. В нашей работе сделана попытка выяснить некоторые вопросы деструкции ПП в присутствии ТЛТФ.

Был исследован ПП типа «Мостен 55212» (Чехословакия). Полимер имел индекс плавления 1,40 г/10 мин при 230°, содержание изотактической фракции 97,14%, содержание летучих фракций 0,01%, золы 0,06%. В качестве пигмента был использован «Титан Байер РКВ-2» в количестве 0,2 вес.% на волокно. ТЛТФ («Дайхачи Хемикл Индастриз», Япония) имел т. пл. 20°, содержание фосфора 4,9%. Стеарат кальция содержал 6,93% кальция, 0,60% несвязанных жирных кислот и имел иодное число 5,79. Содержание стеарата кальция в товарном волокне составляло 0,4%.

Смесь из ПП и ТЛТФ была приготовлена механическим перемешиванием. Формование проводили в экструдере с диаметром шнека 53 мм: использовали четыре образца, содержание ТЛТФ 0,15–0,20 вес.%, производительность подачи 68,5–79,5 кг/час, температура 292±3°, содержание пигмента «Титан Байер, РКВ-2» 0,2 вес.%, индекс плавления при 230° деструктированного ПП, г/10 мин – 11–18.

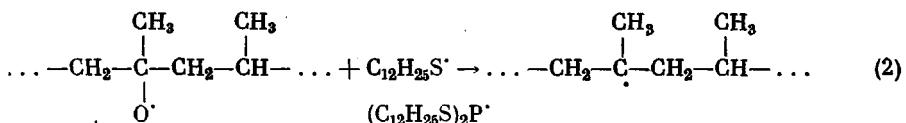
Из деструктированного ПП получали волокно при помощи формования и вытяжки. Полученные результаты, особенно перерабатываемость (производственная мощность, количество отхода) деструктированного ПП «Мостен 55212», были удовлетворительными. В большинстве случаев в

промышленном масштабе деструкция полимеров из расплава проводится без использования инертной среды. Мы также не применяли инертную среду. При этом определенное количество воздуха попадало в обогреваемый шnek при загрузке ПП. Поэтому при повышенных рабочих температурах (см. выше) возможно образование перекисей. При повышенных рабочих температурах предполагается следующий механизм разложения ГЛТФ:



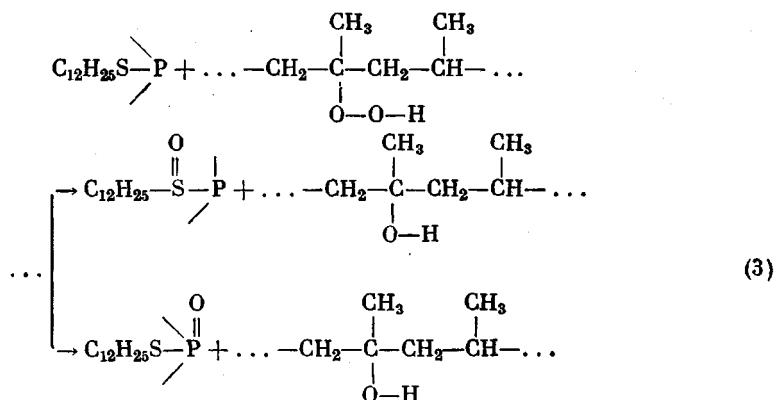
Пребывание ПП с ТЛГФ в зонах расплавления гранулятора является кратковременным (2–2,5 мин). Поэтому разрыв связи С—S маловероятен. В работе [1] имеются данные, подтверждающие это предположение. Присутствие фосфита повышает стабильность окраски при переработке и старении [2].

При рабочих температурах возможно гомолитическое разложение возникших гидроперекисей до связи О—О. На основании этого мы предполагаем протекание реакции



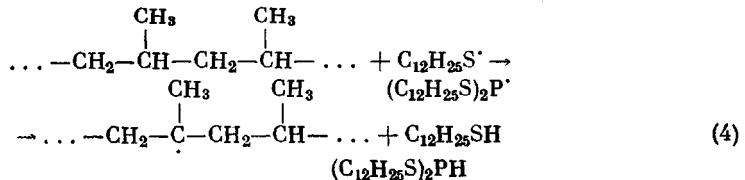
Эту реакцию подтверждают литературные данные [3]. Кроме $-O^\cdot$, в цепях могут находиться группы $-OO^\cdot$ и $-OON$. При реакциях этих групп с сульфидными радикалами могут возникнуть в ПП группы $-O$ и $-OH$.

Далее предполагаем, что протекает реакция

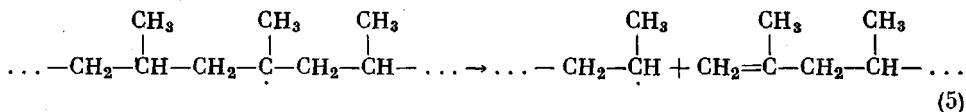


Возникший сульфоксид по реакции (3) быстро реагирует с кислородом [3]. Сульфоксид может разлагаться при повышенных температурах. Об этом свидетельствуют и некоторые литературные данные [1, 2]. Например, сульфоксид дилаурилтиодицропионата разлагается при температурах выше 100°. Продукты, возникшие при разложении сульфоксидов, могут рекомбинировать в ди- и трисульфиды. Предполагается, что некоторые ди- и трисульфиды катализируют деструкцию, хотя и слабее, чем сульфоксиды. Это предположение основывается на данных работы [2] о катализитическом действии других органических дисульфидов.

Кроме того, возможно протекание еще одной реакции

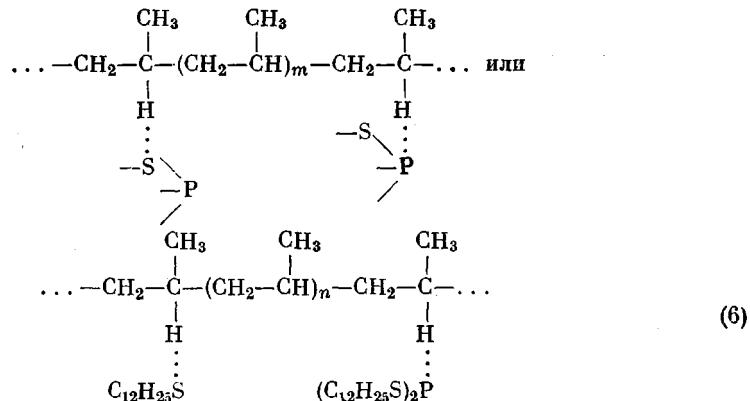


Полученный полимерный радикал далее разлагается



Возникшие свободные радикалы, согласно реакции (5), инициируют процесс распада цепи ПП.

ТЛТФ содержит координационно-ненасыщенную серу и фосфор. Наиболее активны в ПП водородные атомы у третичного углерода. Поэтому ожидается образование переходных водородных комплексов ПП — ТЛТФ или ПП — радикалы, которые возникают при разложении ТЛТФ.



По-видимому, некоторые из этих комплексов сильнее влияют на деструкцию ПП, чем ТЛТФ. В этом случае ожидается деструкция без образования свободных полипропиленовых радикалов. При этом вероятен миграционный отрыв водорода при третичном углероде. Это в свою очередь связано с дальнейшим разрывом цепи и перегруппировкой возникших нестабильных продуктов в более стабильные формы.

При повышении дозировки ПП в шнеке для расплавления улучшается обрабатываемость ПП в волокно, что связано с сужением ММР. Таким же образом был получен ПП с более узким ММР при термоокислительной деструкции в отсутствие ТЛТФ [4, 5].

Присутствие в ПП стеарата кальция повышает скорость диффузии кислорода. Поэтому можно ожидать повышения скорости образования полипропиленовых и других радикалов даже при низких концентрациях гидроперекисных групп. По-видимому, образуется комплекс ТЛТФ — стеарат кальция с синергическим эффектом, что подтверждают и некоторые литературные данные для других синергических систем [2, 3].

На основании приведенных параметров процесса можно сказать, что протекает химически катализируемая деструкция, которая термически активируется. Этую точку зрения подтверждают литературные данные [6–8].

Таким образом, была сделана попытка выяснить некоторые вопросы деструкции ПП в присутствии ТЛТФ. Приведенные данные помогут выбрать наиболее подходящий технологический режим промышленной деструкции. Приведенные в работе данные также могут быть использованы для дальнейшей экспериментальной проверки некоторых особенностей механизма изученной реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Majer, V. Kostanová, Chem. průmysl, 17, 372, 1967.
 2. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972, стр. 259, 260, 265, 266, 268.
 3. J. Pospíšil, Antioxidanty, Praha, 1968, p. 80, 84.
 4. C. David, Compressed Chem. Kinet., 14, 1, 1975.
 5. А. С. Щейнберг, О. А. Кочетов, Ю. Б. Кутсенок, В. А. Никитина, Е. Н. Скрипникова, В. Б. Ульбин, Пат. 502916, 1976; Chem. Abstrs, 84, 181260, 1976.
 6. Kinzo Miyamoto, Masami Maki, Shigeru Hayashi, Takashi Watanabe, Yoshimoto Yamamoto, Masahiro Iwata, Яп. пат. 45158, 1974; Chem. Abstrs, 83, 132305, 1975.
 7. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. Р. Фирсов, Высокомолек. соед., А13, 2713, 1971.
 8. А. А. Татаренко, Н. Г. Скрипицына, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б17, 644, 1975.
-

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОВОЛОКНА ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИСТИРОЛОВ

Сальников В. А., Добрецов С. Л., Бережная Г. В.

Хрупкость и небольшие значения разрывного удлинения изделий из ПС резко ограничивают области применения ПС в качестве изолирующего и конструкционного материала. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования деформационно-прочностных свойств моноволокон, полученных из смесей ПС, проведенного с целью выяснения возможности улучшения деформационных свойств ПС.

Смеси готовились сокоагуляцией латексов ПС, полученных по методике [1, 2], с $M_w = 1,5 \cdot 10^7$ (высокомолекулярная компонента) и $1,0 \cdot 10^5$ (низкомолекулярная компонента). Так как с повышением содержания высокомолекулярной компоненты росла вязкость расплава смеси и затруднялась его переработка, максимальное содержание ее в смеси составляло 35%. Образцы моноволокна получали экструзией расплавом смесей через фильтр с диаметром отверстия $d=0,8$ мм и отношением $l/d=0,6$ при $190-240^\circ$ и скорости сдвига у стенки фильтра 10 сек $^{-1}$. Выходящий экструдат принимался с растяжением $\lambda=10-50$. Диаграммы растяжения образцов снимали на приборе УМИВ-3 [3] при комнатной температуре.

Типичный вид диаграмм растяжения для моноволокон из смесей различного состава представлен на рисунке.

Видно, что при растяжении образцов из смесей в отличие от образцов из чистой низкомолекулярной компоненты имела место вынужденная высокоэластичность. Соответственно значение разрывной деформации ε_p значительно возросло и достигало 33% для образцов из смеси с содержанием высокомолекулярной компоненты 35%. Для чистой высокомолекулярной компоненты ε_p составляло 50% и более, однако она не может быть переработана через расплав вследствие отсутствия текучести [4]. Значе-

Деформационные характеристики образцов из смесей

N *, %	Величины деформаций, %		$T_{\text{расплава}}, ^\circ\text{C}$
	$\varepsilon *$	ε_p	
0	—	3,4±0,6	190
30	4,8±0,7	9,0±4	220
35	5,1±0,8	22±7	220

* N — содержание высокомолекулярной компоненты.