

Кинетические параметры окисления сополимеров бутадиена и стирола при 20°

Полимер	Область изменения скоростей инициирования и окисления, моль/л·сек		$\frac{k_{\text{пр}}[\text{РН}]}{k_{\text{об}}} \cdot 10^{-2}$	$\frac{k_{\text{пр}}[\text{РН}]}{\sqrt{2k_{\text{об}}}} \cdot 10^2, (\text{моль/л}\cdot\text{сек})^{1/2}$
	$w_{\text{И}} \cdot 10^8$	$w \cdot 10^5$		
ДССК-30	0,78–4,5	0,11–0,80	1,2	—
	8,6–48,0	1,10–2,30	—	3,2
ДСТ-30	0,78–2,9	0,29–0,92	3,1	—
	4,5–75,0	1,40–5,00	—	5,8
СКД	0,78–75,0	0,90–8,60	—	9,9

В заключение отметим, что полученные данные свидетельствуют о том, что фотоокисление сополимеров бутадиена и стирола протекает как цепная реакция с очень большой длиной цепи, поэтому эффективными светостабилизаторами в них, как и в других полидиенах [4], должны быть антиоксиданты. Изменение закономерностей окисления при изменении скорости инициирования указывает на необходимость правильного выбора условий модельных ускоренных испытаний для надежного предсказания поведения материалов из этих полимеров в условиях эксплуатации.

Авторы выражают признательность Т. В. Артамоновой за помощь в проведении экспериментов.

Институт химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию
13 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Sato, K. Sakoto, M. Egami, K. Shirano, T. Okaya, J. Appl. Polymer Sci., 21, 981, 1977.
2. E. I. Kirillova, G. P. Fratkina, Mater. plast. ed elast., 1976, 469.
3. В. В. Мусеев, Ю. С. Ковшов, А. К. Резова, А. Б. Романова, Ю. М. Романова, Стабилизация термоэластопластов, ЦНИИТЭНефтехим., 1974.
4. В. Б. Иванов, М. Н. Кузнецова, Л. Г. Ангерт, В. Я. Шляпингох, Высокомолек. соед., A20, 465, 1978.
5. С. Г. Буркова, Ю. Л. Морозов, Р. А. Сембаева, Т. Б. Агатова, Каучук и резина, 1973, № 5, 26.
6. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.

УДК 541.64.543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

**Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Нефедьев Е. С.,
Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Роцкина Н. А.**

Согласно литературным данным [1], в промышленных полисульфидных олигомерах с концевыми меркаптановыми группами содержится до 5% циклических структур; их количество зависит от условий проведения процесса химической деструкции высокомолекулярного полидисульфида по ди-

сульфидным связям [2]. Проведенные ранее исследования молекулярного движения в полисульфидных олигомерах показали, что в широком интервале температур (-160 — $+40^\circ$) не наблюдается усложнения однокомпонентных линий поглощения ЯМР [3]. При вулканизации полисульфидных олигомеров окисью свинца описано образование циклов [4], что находит отражение в усложнении линии ЯМР для вулканизатов, полученных с использованием этого вулканизующего агента [5].

В настоящей работе впервые произведена оценка влияния циклических полидисульфидов на молекулярную подвижность полисульфидных олигомеров и их вулканизатов.

Использовали промышленные образцы полисульфидных олигомеров с различной молекулярной массой, а также лабораторный образец с высоким содержанием циклических структур (ТР). Образец ТР был расфракционирован на высокомолекулярную (ВФ) и низкомолекулярную (НФ) фракции. Последняя представляет собой в основном смесь циклических соединений (75 вес. % с $M_n=300$ — 400) и низкомолекулярного олигомера с концевыми HS-группами, что установлено с помощью спектров ЯМР высокого разрешения. Характеристики олигомеров и их фракций приведены ниже.

Образцы	I	II	ТР	ВФ	НФ
Содержание HS-групп, %	2,33	3,37	2,37	1,58	5,85
Вязкость при 25° , Па·сек	17,3	7,4	2,02	—	—
Показатель преломления n_D^{20}	1,5777	1,5745	—	—	—
Содержание общей серы, %	38,7	38,1	—	—	—
M_n	2700	2200	1250	3130	320
f_n (среднечисленная функциональность)	1,8	1,8	0,89	1,50	0,57

Спектры ЯМР были записаны на радиоспектрометре РЯ-2301 с частотой 16 МГц. Термомеханические кривые записаны на термографе конструкции Тейтельбаума при постоянной нагрузке 0,4 МПа и скорости нагревания 0,05 град/сек.

Сравнивая ширину и форму линий ЯМР для исследованных олигомеров, мы установили (рис. 1, а), что усложнение формы линии наблюдается только для образца ТР в области температур -70 — 80° ; для образцов промышленных полисульфидных олигомеров I и II линия ЯМР однокомпонентна во всей изученной области температур. Мы полагаем, что усложнение линии ЯМР связано с кристаллизацией циклов. Поскольку их содержание в

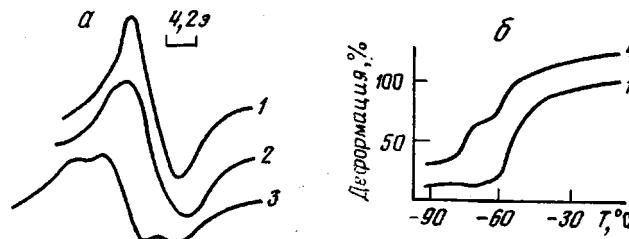


Рис. 1. Спектры ЯМР (а) и термомеханические кривые (б) для полисульфидных олигомеров: 1 — I, 2 — II, 3 — образец ТР, 4 — равномассовая смесь ТР и образца II

промышленных образцах невелико (не более 5 вес. %), они не могут существенно воздействовать на характер молекулярного движения и форму линии ЯМР. Усложнение формы линии не может быть связано с наличием слабо взаимодействующих групп атомов по двум причинам: линейные и циклические макромолекулы характеризуются наличием однотипных групп атомов; области температур, при которых начинает проявляться неусредненное диполь-дипольное взаимодействие слабо взаимодействующих групп, находится ниже границы исследуемой области температур.

С помощью термомеханических кривых были найдены температурные переходы для исследованных образцов. Для промышленных полисульфидных олигомеров наблюдается один переход в низкотемпературной области (-61°), связанный со стеклованием полисульфидного олигомера. Если полисульфидный олигомер I смешать с НФ в соотношении 1:1 по массе, то на термомеханической кривой обнаруживается еще один температурный переход при температуре -75° (рис. 1, б); его мы относим к кристаллизации циклических структур, содержание которых в НФ составляет ~ 75 вес. %.

Найденные температурные зависимости ширины и второго момента линии ЯМР для НФ, ВФ, ТР и промышленного образца приведены на рис. 2. Их анализ свидетельствует о том, что ход температурных зависимостей ширины и второго момента линии ЯМР олигомера ТР и его ВФ идентичен, а значения ширины линии НФ и особенно вторых моментов в области сужения линии ЯМР имеют более высокие значения. Действительно, если НФ представляет собой в основном кристаллизующиеся циклические соединения, то молекулярное движение в них должно быть менее интенсивным. Это сказывается на наблюдаемом температурном переходе, при этом значения параметров спектров ЯМР отличаются от исходного олигомера ТР, а также от промышленных олигомеров. Во всех случаях резкое сужение линии ЯМР связано с началом движения основных участков цепи олигомеров или всей цепи.

Мы определили, согласно [6], значения T_c^* из температурных зависимостей спектров ЯМР и сравнили эти значения с температурой стеклования олигомеров $T_{c\text{ TMK}}^*$, определенной из термомеханических кривых. Во всех случаях интервалы $\Delta T = T_c^* - T_{c\text{ TMK}}^*$ оказались больше нуля, что свидетельствует о том, что во всех олигомерах распределение времен корреляции молекулярных движений носит узкий характер [7]. Более растянутый переход стеклования для олигомера ТР и низкомолекулярной фракции, выделенной из последнего, по сравнению с промышленным олигомером может быть обусловлен более медленным замораживанием движения в данных олигомерах за счет колебаний циклов. Характерное отличие узкой компоненты спектра ЯМР олигомера ТР состоит в том, что ее интенсивность резко возрастает с повышением температуры, что характерно для частично кристаллических полимеров [8], а начиная с -60° , линия ЯМР становится однокомпонентной. Это связано с размораживанием молекулярного движения не только в аморфных, но и в кристаллических областях данного олигомера.

Следовательно, можно говорить о том, что при относительно низких температурах сложная форма линии ЯМР в исходном олигомере ТР обусловлена наличием кристаллизующихся низкомолекулярных циклических структур. Такие низкомолекулярные циклы имеются и во всех остальных исходных олигомерах, но содержание их невелико ($\sim 5\%$), и их наличие не проявляется в изменении формы линии ЯМР.

Из олигомеров ТР и ВФ были получены вулканизаты. Вулканизацию осуществляли по общепринятой методике с использованием MnO_2 ; количество окислителя в 3 раза превышало стехиометрическое. В качестве ускорителя вулканизации применяли дифенилгуанидин (1 вес. ч. на 100 вес. ч. олигомера). Характерно, что при обычных условиях (комнатная температура) НФ практически не вулканизуется, но превращается в резину при высоких температурах.

На рис. 3 приведена температурная зависимость ширины линии ЯМР вулканизатов ВФ, ТР и промышленного олигомера. Во всей исследованной температурной области для вулканизатов практически не наблюдается сложной формы линии ЯМР (рис. 4). Исключение составляют вулканизаты, полученные из ТР, для которых проявляются слабые наметки на усложнение формы линии ЯМР. Температурные зависимости ширины линии для вулканизатов из ТР и ВФ практически совпадают (рис. 3) и отличаются

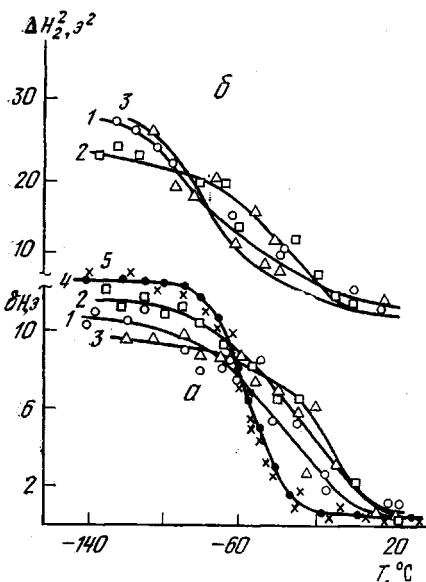


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости ширины линии (а) и второго момента (б) для образцов ТР (1) и его фракций НФ (2) и ВФ (3); 4, 5 – образцы промышленных полисульфидных олигомеров I и II соответственно

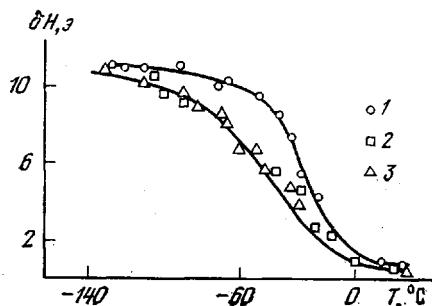


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЯМР для вулканизатов промышленного олигомера (1), ТР (2) и ВФ (3)

Рис. 4. Вид спектров ЯМР вулканизатов на основе ВФ (1), ТР (2) и промышленного олигомера (3) при -70° и ширине линии 3,8 (1), 4,2 (2) и 3,3 э (3)

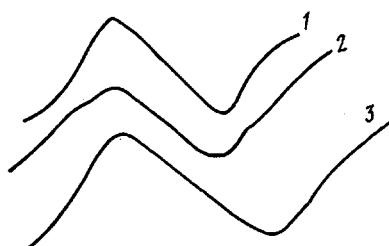


Рис. 4

ются от таковой для вулканизатов промышленных олигомеров. Наличие в первых помимо низкомолекулярных циклических соединений с $M_n=300-400$ также и макроциклов, которые по величине молекулярной массы соизмеримы с цепными молекулами, создает возможность образования взаимопроникающих сеток. Очевидно, макроциклы с достаточно высокой молекулярной массой могут быть пронизаны цепными молекулами. При вулканизации последних макроциклы могут либо играть роль пассивного материала сетки, либо при наличии в них разветвлений с концевыми HS-группами они активно участвуют в образовании эластически активных цепей сетки.

Таким образом, в вулканизатах циклические продукты мало влияют на область температурных переходов и форму линии поглощения ЯМР.

Следует отметить, что в случае применения порошкообразных окислителей для вулканизации полисульфидных олигомеров, содержащих парамагнитные центры при достаточно высокой их концентрации, линия ЯМР при низких температурах может несколько уширяться [5]. Для исследованных вулканизатов концентрация парамагнитных центров $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Поэтому парамагнитное уширение может «сгладить» неявно выраженную сложную форму линии ЯМР в исследованных вулканизатах. К числу таких парамагнитных центров могут относиться донорно-акцепторные взаимодействия, возникающие в процессе окисления олиготиолов двуокисью марган-

ца [5]. Распределение последних обусловлено особенностями процессов формирования сетки из полисульфидных олигомеров [9].

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
13 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Шляхтер, Т. П. Насонова, Н. П. Апухтина, В. Н. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 32, 1972.
2. Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новосёлок, В кн. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», 1976, стр. 552.
3. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, И. А. Качалкина, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., А17, 782, 1975.
4. Т. П. Насонова, Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новосёлок, Н. П. Апухтина, И. А. Зевакин, Сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 11, стр. 60.
5. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, Е. С. Нефедьев, Высокомолек. соед., А19, 2258, 1977.
6. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шевелев, Высокомолек. соед., А17, 1894, 1965.
7. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А15, 107, 1973.
8. И. И. Перепечко, Свойства полимеров при низких температурах, «Химия», 1977, стр. 277.
9. Л. А. Аверко-Антонович, В. С. Минкин, П. А. Кирпичников, Е. С. Нефедьев, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, Межвузовский сб., Казань, 1977, вып. 6, стр. 34.

УДК 541.64:542.952

О ВЛИЯНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТАДИЮ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Морозова Е. М., Асламазова Т. Р., Елисеева В. И.

Ранее в ряде работ было установлено ускоряющее действие аэросила на процесс радикальной полимеризации [1–4], однако механизм этого действия еще не ясен. Для выяснения причин ускорения необходимо изучение роли аэросила в элементарных актах процесса полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование влияния аэросила на стадию инициирования на примере полимеризации бутилметакрилата (БМА) с инициатором ДАК. В результате проведенного исследования было обнаружено увеличение скорости инициирования в наполненной системе.

БМА очищали от ингибитора по общепринятой методике [5], n_D^{20} 1,442. ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола, т. пл. 103°. Для удаления физически адсорбированной воды аэросил марки М-175 откачивали при 110–120° и 3 тор в течение 5 суток. Количество сilanольных групп на поверхности аэросила при такой обработке не изменяется [4].

Полимеризацию БМА проводили в ампулах при 60° как в присутствии 4% аэросила, так и без него. Содержимое ампул, помещенных в терmostатированную баню, предварительно дегазировали путем пяти – шестикратного вымораживания с последующим откачиванием. Через определенные промежутки времени ампулы вынимали из бани и полярографически определяли содержание остаточного мономера [6]. По полученным данным вычисляли степень превращения полимера.

Скорость инициирования изучали ингибиторным методом [7], в основе которого лежит определение продолжительности индукционного периода и согласно которому для сильных ингибиторов продолжительность индукционного периода τ связана со скоростью генерирования активных центров $v_{\text{ин}}$ соотношением: $\tau = [\text{Инг}] / v_{\text{ин}}$, где [Инг] – концентрация ингибитора. В качестве ингибитора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Выбор ДФПГ обусловлен его высокой стабильностью, нечувствительностью к кислороду, возможностью использования для определения индукционного периода полимеризации по обесцвечиванию его окрашенных растворов. ДФПГ очищали перекристаллизацией из бензола и сушили в вакууме при 80°.