

Отсюда величина $W_{O_2}/[ROOH]^n$, равная произведению концентрации мономерных звеньев [RH] на комбинацию «констант», должна убывать по ходу реакции лишь за счет снижения [RH]. В ходе окисления за 135 мин. образец I поглощает 7 молей O_2 на 1 кг окисляющегося вещества, что соответствует превращению не более чем $7/24=0,29$ мономерных групп,

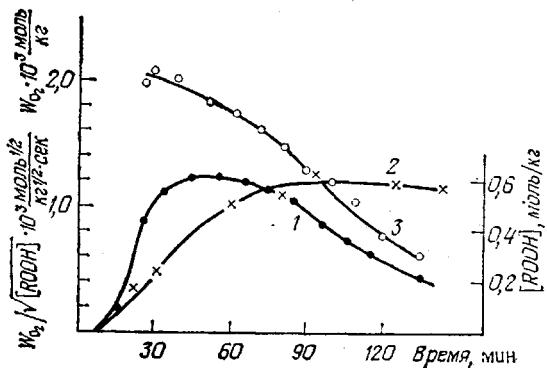


Рис. 3. Изменение скорости поглощения кислорода (1), концентрации гидроперекиси (2) и величины $W_{O_2}/[ROOH]^n$ (3) в ходе окисления аморфного ПП; 130°, O_2 , 300 тор

однако отношение $W_{O_2}/[ROOH]^n$ снижается более чем в 4 раза. Это свидетельствует об изменении «констант», связанном с изменением состава полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А14, 1552, 1972.
2. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
3. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селигова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 580, 1973.
4. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 350, 1974.
5. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 91, 1974.

УДК 541.64:547.655.1

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ α -НАФТОЛА С ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Татаренко Л. А., Пудов В. С.

Гидроперекиси играют важную роль в термоокислении полимеров. Исследование реакций их распада посвящено значительное число работ. Вместе с тем процессы распада гидроперекисей в присутствии ингибиторов различных типов изучены мало.

В настоящей работе исследовали взаимодействие гидроперекисей ПП (ГПП) с α -нафтолом — типичным антиоксидантом, гидроксильная группа

которого неэкранирована. α -Нафтоль представляет интерес еще и потому, что его часто используют при определении скоростей инициирования с помощью так называемого ингибиторного метода.

Гидроперекись получали окислением изотактического ПП при 130° и давлении кислорода 400 тор. Количество расставшейся ГПП находили иодометрически. Методика, использованная при исследовании реакции разложения ГПП, описана в работе

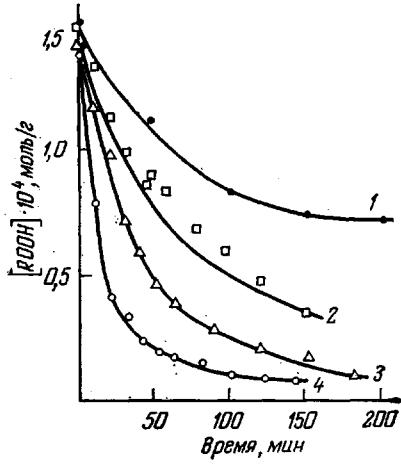


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые распада ГПП в смеси с α -нафтолом при 100° ; $[\text{ROOH}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{г}$. Концентрация α -нафтола, $\text{с} \cdot 10^4 \text{ моль}/\text{г}$: 1 — 0, 2 — 1,5, 3 — 3,0, 4 — 10

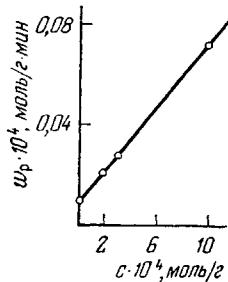


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной скорости распада ГПП ($\tau = 5 \text{ мин.}$) при 100° от концентрации α -нафтола с

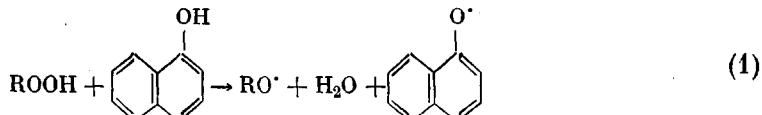
[1]. Ингибитор — α -нафтоль очищали трехкратной возгонкой в вакууме; температура плавления соединения после очистки 96° .

Смесь α -нафтола и окисленного ПП, содержащего гидроперекисные группы, готовили механическим перемешиванием в агатовой ступке, время от времени смачивая небольшим количеством этилового спирта. Смесь после высушивания еще раз растирали. Реакцию проводили в эвакуированных ампулах. Летучие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Цвет-2» с ионизационно-пламенным детектором (колонки длиной 1 м с внутренним диаметром 2 мм; сорбент — поропак-*Q* (Франция)). Анализ продуктов вели в режиме линейного программирования температур от 50 до 200° со скоростью 15 град/мин.

Из литературы известно [2], что в присутствии 2,6-ди-терт.бутил-4-метилфенола распад ГПП заметным образом тормозится.

В предварительных опытах с α -нафтолом было установлено, что он не только не тормозит распад ГПП, а наоборот, ускоряет его. При этом скорость взаимодействия α -нафтола с ГПП настолько велика, что реакция идет с заметной скоростью уже при 100° .

При этой температуре ГПП сами по себе распадаются довольно медленно (рис. 1, кривая 1), при добавлении же α -нафтола скорость распада увеличивается. Из рис. 2, на котором показана зависимость начальной скорости распада от концентрации α -нафтола, видно, что скорость процесса пропорциональна концентрации ингибитора в первой степени. По-видимому, между ГПП и α -нафтолом имеет место прямое взаимодействие по схеме



Скорость этой реакции должна описываться кинетическим уравнением второго порядка. Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с уравнением второго порядка. Отклонения, видимо, обусловлены замедленностью диффузии α -нафтола внутрь частиц полимера. Константы

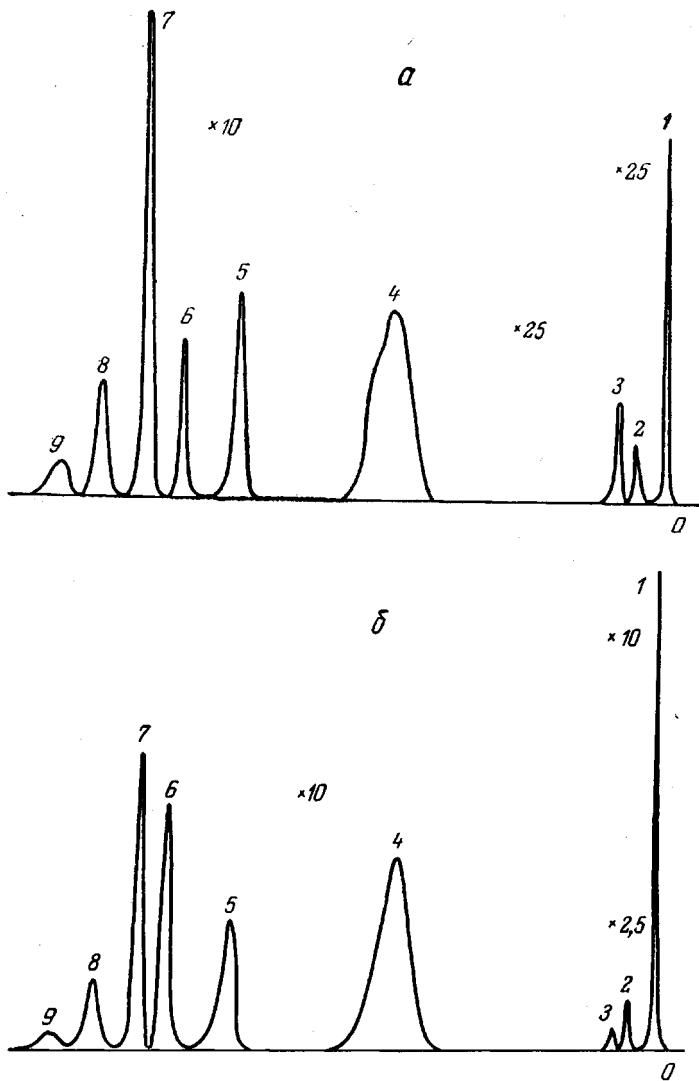


Рис. 3. Хроматограммы летучих продуктов распада ГПП при 100°: в отсутствие (a) и в присутствии α -нафтола (б). $[ROOH]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $c = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; 0 — ввод пробы; 1 — CH_4 ; 2 — C_2H_4 ; 3 — C_2H_6 ; 4 — C_3H_6 ; 7 — CH_3COCH_3 ; 5, 6, 8, 9 — не идентифицированы

скорости реакции, вычисленные по уравнению второго порядка по формуле

$$\frac{1}{b-2a} \ln \frac{2a \left(\frac{b}{2} - x \right)}{b(a-x)} = kt$$

и по начальной скорости распада ГПП, близки по значению в пределах ошибки опыта. Среднее значение константы при 100° 50 г/моль·мин.

В пользу схемы (1) свидетельствует также идентичность качественного состава продуктов самопроизвольного распада гидроперекисей и продуктов реакции с α -нафтолом. На рис. 3 приведены хроматограммы летучих продуктов разложения гидроперекисей для обоих случаев. Одинаковый состав продуктов свидетельствует о том, что они имеют одного предшественника, которым, по-видимому, является алкоксильный макрорадикал RO^\cdot .

На рис. 4 представлена кинетика накопления продуктов реакции при 100° и концентрации ГПП и α -нафтола, равных $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Из сопоставления рис. 1 и 4 видно, что наблюдается полное соответствие в кинетике распада гидроперекисей и накоплении продуктов распада. Нетрудно убедиться, что между количеством распавшейся гидроперекиси и количеством образовавшихся продуктов существует линейная зависимость.

Большой интерес представляют данные по зависимости выхода продуктов распада от концентрации α -нафтола. Как видно из рис. 5, на всех кривых

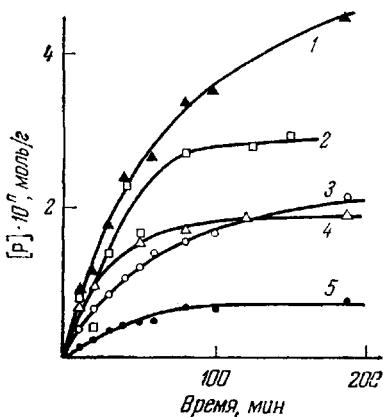


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика накопления летучих продуктов распада ГПП $[P]$ в присутствии α -нафтола при 100° . $[ROOH]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $c = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г; 1 — C_2H_4 ($n=8$); 2 — CH_3COCH_3 ($n=6$); 3 — CH_4 ($n=6$); 4 — C_2H_6 ; ($n=8$); 5 — C_3H_6 ($n=6$)

Рис. 5. Зависимость выхода продуктов распада ГПП от концентрации α -нафтола при 100° . $[ROOH]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $\Delta[ROOH]$ — количество распавшейся ГПП к моменту времени $t = 100$ мин.; 1 — C_2H_4 ($n=4$); 2 — CH_3COCH_3 ($n=2$); 3 — C_2H_6 ($n=4$); 4 — CH_4 ($n=2$); 5 — C_3H_6 ($n=2$)

имеется максимум, лежащий значительно выше величины выхода в «чистой» гидроперекиси. Поскольку все продукты распада обрааются из макрорадикалов RO^\cdot и R^\cdot , то можно полагать, что в присутствии α -нафтола сильно возрастает выход этих радикалов. Таким образом, в присутствии α -нафтола возрастает выход радикалов из «клетки». Это может быть связано с тем обстоятельством, что состав «клеток», образующихся при распаде гидроперекиси и в реакции (1), неодинаков. В первом случае в «клетке» находятся макрорадикалы RO^\cdot и R^\cdot , во втором — макрорадикал RO^\cdot и низкомолекулярный нафтоксильный радикал. Естественно, что низкомолекулярный радикал более подвижен и легче выходит из «клетки». Восходящая ветвь кривых на рис. 5 обусловлена тем, что с увеличением концентрации α -нафтола все большая часть гидроперекиси вступает в реакцию (1) и все меньшая часть распадается без участия α -нафтола.

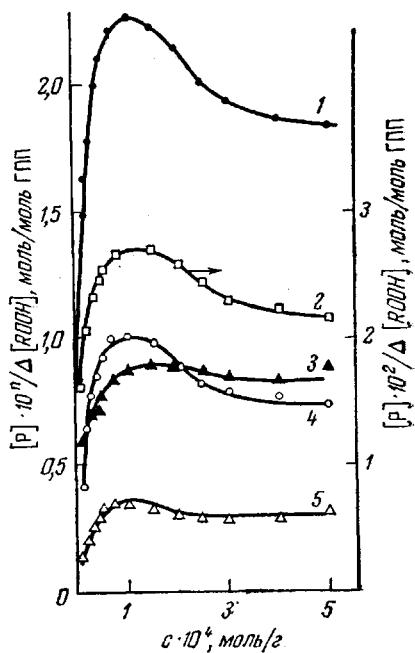


Рис. 5

Уменьшение выхода продуктов после того, как доля реакции (1) приблизится к единице, связано с понижением концентрации радикалов вследствие их акцептирования α -нафтолом. Однако из рис. 5 видно, что выход продуктов при увеличении концентрации α -нафтола не уменьшается до нуля, а достигает некоторой постоянной величины. Этот эффект может быть связан с тем, что растворимость α -нафтола в ПП ограничена, начиная с некоторого момента, не весь α -нафтол, нанесенный на поверхность полимера, растворяется в нем. В этом случае расчетная концентрация ингибитора оказывается меньше истинной концентрации, и дальнейшее введение в смесь новых количеств α -нафтола не приводит к увеличению его концентрации в ПП*.

Таким образом, α -нафтол в реакциях распада гидроперекисей имеет двойственную функцию. С одной стороны, он увеличивает скорость реакции инициирования, вступая в прямое взаимодействие с гидроперекисями полимера, с другой — α -нафтол выступает как типичный акцептор радикалов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Тагаренко, Высокомолек. соед., A11, 2773, 1969.
2. J. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 393, 1968.

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИЭФИРСИЛОКСАНУРЕТАНЫ

Андраник К. А., Мисина В. П., Макарова Л. И.,
Слонимский Г. Л., Любавская Е. А., Бокарева О. И.,
Левин В. Ю., Савин В. А., Райгородский И. М.

Введение кремнийорганических соединений в состав полиуретанов для улучшения гидролитической и термической стабильности находит в последнее время все более широкое применение. Как правило, применяют кремнийорганические соединения двух типов: содержащие функциональные группы у атома кремния и карбофункциональные производные. Несмотря на значительное число работ, относящихся к первой группе производных [1—4], наибольший интерес представляют полиуретаны, модифицированные карбофункциональными кремнийорганическими соединениями, так как образующиеся на их основе полимеры обладают большей гидролитической стабильностью. Однако почти все сообщения по этой теме относятся к получению и применению полимерных материалов и не затрагивают вопросов образования блок-сополимеров и изучения их свойств [5—7].

В настоящей работе получены полизэфирсилоксануретановые блок-сополимеры взаимодействием олигосилоксандиолов, содержащих концевые OH-группы в органическом радикале, с органическими олигоэфирдиолами и диизоцианатами в растворе.

* В дополнительном опыте мы определили предельную растворимость α -нафтола в ПП. Она оказалась равной $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г.