

В случае сверхвысокоскоростного формования (5000 м/мин) реализуется еще более высокая степень структурной организации. Образуются области трехмерного порядка. Преимущественный рост  $T_2$ -изомеров (как за счет переходов  $G \rightarrow T_2$ , так и  $T_1 \rightarrow T_2$ ) свидетельствует о межмолекулярном характере кристаллизации.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
7 I 1980

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. 'Heuvel, R. Huisman, J. Appl. Polymer Sci., 22, 229, 1978.
2. С. А. Баранова, П. М. Пахомов, М. В. Шаблыгин, Б. Н. Клюшник, Л. С. Царева, С. А. Грибанов, Ж. прикл. спектроскопии, 29, 521, 1978.
3. Б. Н. Клюшник, С. А. Баранова, Л. С. Царева, Химич. волокна, 1978, № 5, 29.
4. С. А. Баранова, С. А. Грибанов, Б. Н. Клюшник, П. М. Пахомов, М. В. Шаблыгин, В. Э. Геллер, Высокомолек. соед., A22, 536, 1980.
5. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 306.
6. А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прокофьев, А. Р. Стриганов, Методы спектрального анализа, МГУ, 1962, стр. 193.
7. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952, стр. 127.
8. А. Томпсон, Структура волокон, «Химия», 1969, стр. 350.
9. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин. Высокомолек. соед., A9, 377, 1967.

УДК 541.64:536.4

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Бебих Г. Ф., Сараева В. П., Петров П. В.,  
Олейников Н. Н.

Исследование кинетики деструкции каучуков при высоких температурах в присутствии различных ингибиторов позволяет выяснить их механизм действия и получить информацию по практическому применению ингибиторов для защиты каучуков в процессах старения.

Для защиты каучуков и резин от старения нами получены высокомолекулярные полифункциональные ингибиторы, методы получения и физико-химические свойства которых опубликованы в работе [1]. Высокомолекулярные ингибиторы хорошо совмещаются с каучуками, не летучи при повышенных температурах и не вымываются из полимеров растворителями при переработке или эксплуатации.

В настоящей работе нами проведено исследование влияния высокомолекулярных ингибиторов на кинетику деструкции изопренового каучука СКИ-3 в сравнении с промышленными ингибиторами дифенилфенилендиамином (ДФФД), Неозоном Д и их эквимольной смеси.

Деструкцию каучука исследовали по изменению характеристической вязкости [2].

Пленки каучука с ингибитором окисляли в атмосфере воздуха от 100 до 220°. Вязкость раствора каучука в толуоле до и после окисления измеряли вискозиметром Уббелоде при  $25 \pm 0,01^\circ$ . Концентрация каучука в растворе толуола в момент определения вязкости составляла 0,06%, концентрация ингибитора в каучуке  $10^{-3}$  моль на 100 г каучука. Величину характеристической вязкости определяли как в работе [3].

На основании значений характеристической вязкости до и после окисления раствора каучука рассчитывали коэффициент деструкции по формуле

$$K_d = 1/[\eta]_r - 1/[\eta]_0, \quad (1)$$

**Относительная эффективность ингибиторов**

Ингибитор	Эффективность ингибиторов по отношению к ДФФД, при температурах, °С					
	100	120	140	160	180	200
Неозон Д	1,06	0,80	0,31	0,27	0,20	0,13
ДФФД+Неозон Д	1,12	0,81	0,54	0,69	0,73	0,38
ВМИ-12	0,29	0,53	0,77	1,40	2,93	5,89
ВМИ-15	0,29	0,55	0,77	1,26	2,00	2,98

где  $[\eta]$ , и  $[\eta]_0$  — характеристические вязкости окисленного и неокисленного каучука. Как известно, коэффициент деструкции изменяется симбатно числу разрывов полимерной цепи относительно единицы массы полимера [2].

Скорость деструкции макромолекул каучука рассчитывали по формуле

$$v = K_d / \tau,$$

где  $\tau$  — время окисления каучука, мин.

Данные по скорости деструкции каучука в указанном интервале температур позволили оценить относительную эффективность ингибиторов при различных температурах, которую определяли следующим образом

$$A = \frac{\sum v_0/v}{n},$$

где  $v_0$  и  $v$  — скорости деструкции каучука для контрольного образца и образца каучука с ингибитором;  $n$  — число определений скорости.

Окисление проводили для трех—шести образцов. Ошибку измерений определяли по критерию Стьюдента при доверительной вероятности 0,9.

Изменение характеристической вязкости каучука для различных ингибиторов приведено на рисунке (а), из которого следует, что для промышленных ингибиторов с увеличением температуры характеристическая вязкость резко падает для Неозона Д и в меньшей степени для ДФФД. В то же время для высокомолекулярных ингибиторов, наоборот, наблюдается небольшое увеличение вязкости.

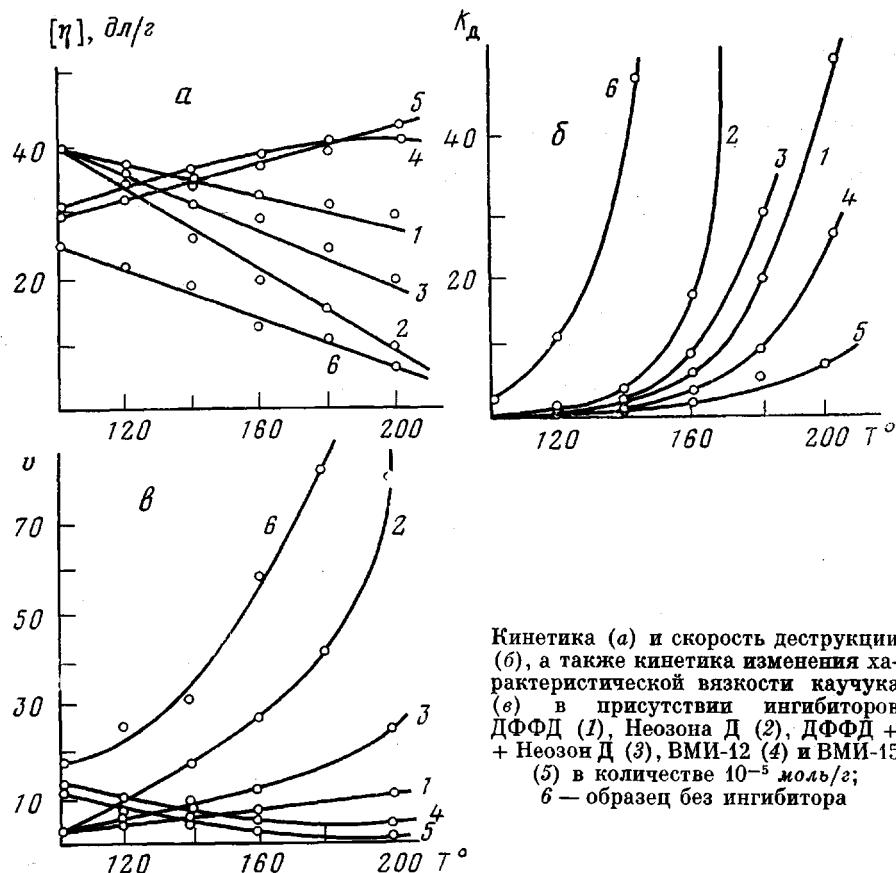
Такой характер процессов, протекающих в каучуке, связан с тем, что аминные ингибиторы при невысоких ( $100$ — $120$ )° температурах ингибирывают термоокислительную деструкцию за счет связывания образующихся радикалов по обычной схеме, а при высоких ( $180$ — $200$ )° — термическое окисление протекает с большими скоростями и аминные ингибиторы становятся неэффективны. Вероятно, образующиеся радикалы ингибиторов  $In^+$  и  $InO_2^+$  активны и развивают цепь окисления, а не тормозят, как при низких температурах.

Высокомолекулярные ингибиторы при высоких температурах эффективны; в молекуле их содержится несколько функциональных групп (амидо-фосфорные и сульфогруппы). Эти ингибиторы при высоких температурах разлагаются с образованием низкомолекулярных активных молекул, которые способны связывать образующиеся радикалы и спивать макромолекулу с увеличением молекулярной массы полимера, отсюда и увеличение характеристической вязкости при высокой температуре. Образование таких активных осколков из высокомолекулярных ингибиторов было подтверждено анализом их масс-спектров в интервале температур  $100$ — $240$ °.

Кинетика изменения коэффициентов деструкции каучука с различными ингибиторами при температурах  $100$ — $200$ ° приведена на рисунке (в). Коэффициенты деструкции каучука с Неозоном Д резко увеличива-

ются при 160–200°, поэтому Неозон Д не эффективен для высоких температур. У каучука с ДФФД коэффициент деструкции увеличивается при 200° в 3 раза, тогда как для каучуков с высокомолекулярными ингибиторами коэффициенты деструкции уменьшаются при 200° в 2–6 раз.

Исследование изменения скорости деструкции каучука (рисунок, б) показывает, что ингибирование термоокислительных процессов в каучуке



наблюдается до 140°, далее у каучуков, содержащих аминные ингибиторы, происходит резкое увеличение скорости деструкции, в то время как для каучуков с высокомолекулярными ингибиторами это увеличение на порядок меньше.

Проведенное исследование позволило оценить относительную эффективность ингибиторов по сравнению с ДФФД. Из данных таблицы следует, что при 100–120° более эффективны в полизопреновом каучуке аминные ингибиторы ДФФД и Неозон Д, а при 140–200° высокую эффективность проявляют высокомолекулярные ингибиторы ВМИ-12 (диамидполиалкилен тиофосфоновой кислоты) и ВМИ-15 (диамидполиэтилен тиофосфоновой кислоты).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
7 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Бебих, В. П. Сараева, Высокомолек. соед., 4/18, 1461, 1976.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, В сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1960, стр. 212.

3. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 188.

УДК 541.64:543.422.4:547.313.2

## ИК-СПЕКТРЫ И БЛОЧНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ДЕЙТЕРОЭТИЛЕНОМ

*Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Энтельис С. Г.,  
Григорян Э. А., Менчикова Г. Н.*

Из эксперимента известно [1], что такие параметры ИК-спектра, как частота, интенсивность и форма полосы зависят от микроструктуры, в частности, блочности сополимеров. В последнее время созданы некоторые предпосылки [2, 3], позволяющие рассмотреть эти зависимости теоретически и развить на их основе ряд методов ИК-спектрального анализа микроструктуры нерегулярных полимеров.

Настоящее исследование предпринято в продолжение работ [4—6], посвященных изучению блочности сополимеров на основе анализа формы ИК-спектральной полосы. Конкретно исследована микроструктура сополимеров этилена с тетрадейтероэтиленом. Такой выбор объекта исследования обусловлен, во-первых, тем, что полиметиленовые частотные ветви ранее были детально изучены [7] и для них был сделан предварительный расчет частот в системе нормальных координат повторяющегося звена. Апробация метода на такой системе в связи с этим представляется весьма желательной. Во-вторых, в данном случае функция распределения по длинам последовательностей  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  для сополимеров различного состава может быть с хорошей достоверностью определена независимо из кинетических данных. Кроме того, исследование блочности изотопсодержащих сополимеров представляет определенный практический интерес [8—11].

Известен эмпирический вариант метода определения функции распределения по длинам регулярных последовательностей [1], предполагающий, что, во-первых, заранее известны частоты регулярных последовательностей различной длины  $N$ , во-вторых, эти частоты являются характеристическими для данной длины блока независимо от природы и структуры соседних блоков (кластерное приближение), в-третьих, форма и интенсивность активных в ИК-спектре полос не зависят от  $N$  и состава сополимера.

Конкретные расчеты спектров модельных соединений в системе нормальных координат повторяющегося звена и сопоставление их с экспериментом [2] показывают, что необязательно знать частоты всего ряда  $N$  от 1 до  $\infty$ . Во многих случаях эти частоты могут быть рассчитаны на основе данных для одного — двух значений  $N$  и спектра регулярного гомополимера с большой длиной цепи.

Что касается кластерного приближения, то детальный анализ в системе нормальных координат повторяющегося звена показывает, что это приближение справедливо в большинстве реальных случаев.

Третье предположение о независимости формы и интенсивности спектральной полосы от структуры полимера в общем случае не является справедливым. В частности, в случае полиметиленовых цепей коэффициенты поглощения ряда полос для четных и нечетных значений  $N$  не