

вана полимеризация диенов под влиянием триизопропилата или трикарбоксилата неодима в сочетании с триизобутилалюминием. Полимеризацию проводили в толуоле при 50° и мольном соотношении Al:Nd=20–30. Эти системы характеризуются малой активностью и приводят к полимерам, содержащим преимущественно 1,4-транс-звенья (таблица). Так, выход полибутадиена в случае триизопропилата неодима составлял ~40% за 10 сут.

Подобную микроструктуру наблюдали лишь при полимеризации бутадиена под действием *тристретиопропионатом* [1]. Как показано в работе [4], трибензилнеодим является эффективным стереоспецифическим катализатором формирования 1,4-транс-звеньев при полимеризации бутадиена и изопрена. Можно полагать, что в использованных нами системах образуются алкильные производные неодима, содержащие алкокси- или карбоксильные группы.

Триизопропилат неодима получали из изопропилата натрия и безводного трихлорида неодима в кипящем изопропиловом спирте. После переконденсации спирта и вакуумной осушки триизопропилат неодима экстрагировали толуолом [5]. Nd(OCOR)<sub>3</sub> готовили из водного раствора NdCl<sub>3</sub> и натриевых солей смеси насыщенных  $\alpha$ -разветвленных карбоновых кислот (C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub>). Карбоксилат неодима извлекали толуолом; толуольный раствор подвергали азеотронной перегонке для удаления воды.

Полимеризацию проводили в ампулах, в которые при –78° в токе сухого аргона вводили толуольный раствор изопропилата или карбоксилата неодима, раствор триизобутилалюминия в гексане, толуол и мономер; заполненную ампулу отпайвали и помещали в термостат.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К. Полимеризация диенов под влиянием  $\lambda$ -аллильных комплексов. М.: Наука, 1968.
2. Throckmorton M. C. Kautschuk und Gummi, 1969, B. 22, № 6, S. 293.
3. Scientia Sinica, 1974, v. 17, № 5, p. 656.
4. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 2, с. 375.
5. Misra S. N., Misra T. N., Kapoor T. N., Mehrotra R. C. Chem. and Chem. Ind., 1963, № 3, p. 120.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
16.XI.1981

УДК 541(64+127) : 542.943

#### О ПРИЧИНЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОСТАНОВКИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА В РАСПЛАВЕ

Есенин В. Н., Красоткина И. А., Заиков Г. Е.

При исследовании термического окисления полимеров отмечалось, что уже на неглубоких стадиях деструкции происходит резкое уменьшение скорости поглощения кислорода [1–3]. Однако причины подобного поведения реакции подробно не обсуждались. В работе [4] предполагалось, что в процессе термоокисления раствора ПС происходит образование и накопление фенолов, которые и вызывают наблюдаемое торможение реакции.

Цель данной работы — выяснение возможного влияния продуктов реакции термоокисления расплава ПС на кинетику поглощения кислорода в зависимости от давления последнего.

ПС синтезировали радикальной полимеризацией в блоке (инициатор ПБ), пересаждали и высушивали в вакууме до постоянного веса. Полимер характеризовался значениями  $M_w=140\,000$ ,  $M_n=77\,000$ . Окисление проводили в тонких пленках расплава ПС (толщина пленок не превышала 15 мкм) при 210° в кинетической области [3]. Скорость окисления измеряли на статической манометрической установке [5].

В процессе термоокисления пленок ПС скорость поглощения кислорода проходит через максимум уже на ранних стадиях окисления, когда превращению подверглось не более 5% мономерных единиц полимера, затем резко падает и при высоких давлениях кислорода ( $6,65 \cdot 10^4$  Па) наблюдается почти полная остановка реакции; к этому моменту расходуется не более 10–15% мономерных звеньев ПС (рис. 1, 2). Замена большей части кислорода на инертный газ (аргон) не изменяет общей картины реакции (рис. 3). В смеси кислорода с аргоном с общим давлением  $6,65 \cdot 10^4$  Па ( $P_{Ar}=5,32 \cdot 10^4$  Па,  $P_{O_2}=1,33 \cdot 10^4$  Па) поглощение кислорода прекращается

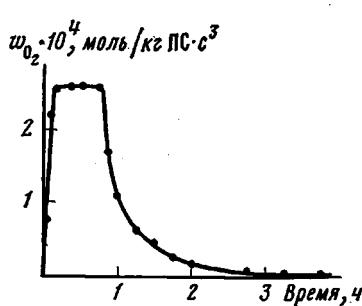


Рис. 1

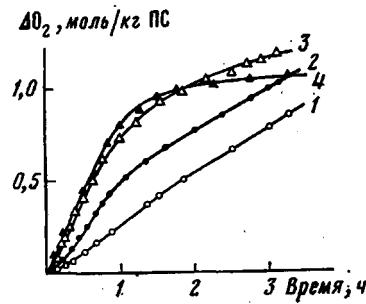


Рис. 2

Рис. 1. Характер изменения скорости поглощения кислорода при окислении ПС

Рис. 2. Кинетические кривые автоокисления ПС при  $210^\circ$  и давлениях  $3,3 \cdot 10^3$  (1),  $1,33 \cdot 10^4$  (2),  $2,66 \cdot 10^4$  (3) и  $6,65 \cdot 10^4$  Па (4)

при той же глубине реакции, что и в чистом кислороде (1 моль/кг или 10% превращения).

Опыт показал, что после выдержки в течение 45 мин в вакууме при  $210^\circ$  образцов ПС, окисленных до почти полной остановки реакции, последняя после напуска исходной смеси газов вновь протекает с прежней скоростью и ее повторная остановка происходит при поглощении почти того же количества кислорода (95%), что и при первом окислении (рис. 3). Таким образом, остановка реакции объясняется ее самоингибирированием легколетучими продуктами окисления ПС.

Как уже отмечалось ранее, при окислении раствора ПС в трихлорбензоле [4] в продуктах реакции был обнаружен фенол, который, как известно, является ингибитором радикально-цепных реакций. Хотя введение в исходный полимер фенола вызывает заметное замедление окисления, все же представляется маловероятным, чтобы ингибитор, тем более такой слабый, как фенол, мог остановить развивающуюся цепную реакцию. Этот вопрос решался добавлением фенола и для сравнения более сильного ингибитора N-фенил- $\beta$ -нафтиламина к ПС в процессе термоокисления в момент, когда поглощение кислорода протекало с максимальной скоростью. Как видно из рис. 4, введение фенола ( $0,04$ – $0,2$  моль/кг) и N-фенил- $\beta$ -нафтиламина в концентрации  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг практически не влияет на протекание реакции, и только добавка N-фенил- $\beta$ -нафтиламина в концентрациях, больших  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, вызывает существенное торможение реакции. Таким образом, уменьшение скорости поглощения кислорода в процессе термического окисления ПС нельзя отнести за счет действия фенола как ингибитора радикальных реакций.

Одним из стабильных продуктов превращения ПС при его термоокислении является бензойная кислота, обнаруженная в холодной части реакционной ампулы. Однако, как и следовало ожидать, введение бензойной кислоты в ходе реакции также не привело к остановке процесса поглощения кислорода, а наоборот, даже несколько ускорило его (рис. 4).

Таким образом, основные низкомолекулярные продукты окисления ПС не способны тормозить окисление. Поскольку основной летучий продукт окисления (вода) удаляется с помощью поглотителя (силикагель,  $\text{CaO}$ ), объяснить снижение скорости замещением части поглощенного кислорода летучими продуктами также не представляется возможным.

Единственными продуктами, ответственными за торможения реакции, по нашему мнению, могут быть низкомолекулярные вещества с системой полисопряженных двойных связей, образующихся в цепях ПС.

Ввиду трудностей спектрального определения полисопряженных систем на фоне ПС, поглощающего в той же области ИК-спектра, мы под-

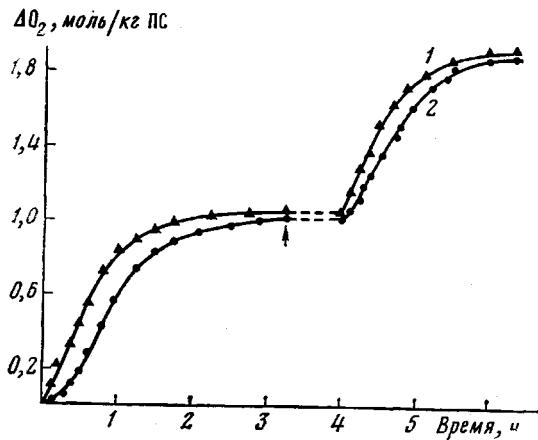


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при  $210^\circ$  до и после вакуумирования и озонирования образцов ПС (момент вакуумирования и напуска газа указан стрелкой): 1 —  $P_{O_2}=6,65 \cdot 10^4$  Па, 2 —  $P_{O_2}=1,33 \cdot 10^4$ ;  $P_{Ar}=5,32 \cdot 10^4$  Па

Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении ПС при  $210^\circ$  в общем давлении  $6,65 \cdot 10^4$  Па без ингибитора (1) и в присутствии фенола (2), N-фенил- $\beta$ -нафтиламина (2', 3, 4) и бензойной кислоты (5). Концентрация ингибиторов и кислоты  $0,04-0,2$  (2);  $(2-6) \cdot 10^{-3}$  (2');  $8 \cdot 10^{-3}$  (3);  $0,04$  (4) и  $0,4$  моль/кг ПС (5).

Стрелкой указан момент ввода ингибиторов и кислоты

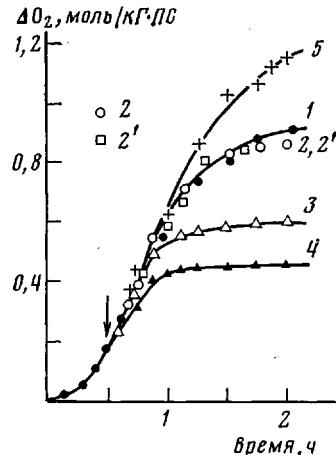


Рис. 4

вергли окисленный полимер озонированию в режиме, при котором озон разрушает соединения с сопряженными связями, не взаимодействуя с ароматическим кольцом (концентрация озона  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л; продолжительность реакции 1 мин;  $-10^\circ$ ). Опыт показал, что такая обработка приводит к возобновлению быстрой реакции окисления (рис. 3). Напомним, что при температуре опытов ( $210^\circ$ ) озониды и пероксиды, которые могли возникнуть при озонолизе, должны были полностью разрушиться за несколько секунд, т. е. до напуска кислорода в систему.

Таким образом, причиной остановки реакции термоокисления ПС в расплаве является ее самоингибирование предположительно за счет образования летучих соединений с системой полисопряженных двойных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гольдберг В. М., Паверман Н. Г., Акутин М. С., Кашина Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1259.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Громов Б. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 91.
- Гольдберг В. М., Белицкий М. М., Красоткина И. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2243.
- Dulog J., Radmann E., Kern W. Makromolek. Chem., 1966, B. 97, S. 272.
- Белицкий М. М., Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Красоткина И. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 947.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.XI.1981