

алкооксида калия порядок реакции по инициатору в реакции передачи цепи растет быстрее, чем в реакции роста, что соответственно увеличивает скорость реакции передачи цепи и, как следствие, приводит к уменьшению молекулярных масс образовавшихся полимеров. Повышение температуры полимеризации способствует более значительному увеличению скорости реакции передачи цепи по сравнению со скоростью реакции роста.

Способ введения мономера в зону реакции существенно влияет на полидисперсность образующегося полибутиадиена: при однократной загрузке всего количества мономера его концентрация падает в процессе полимеризации, что, естественно, вызывает уменьшение скорости роста цепи при постоянной скорости передачи цепи на растворитель и тем самым способствует увеличению содержания низкомолекулярных фракций в толуоле и соответственно расширению ММР; при непрерывной подаче мономера с постоянной скоростью, т. е. при постоянной концентрации мономера, в процессе полимеризации сохраняется неизменным соотношение скоростей роста и передачи цепи, что приводит к образованию близких по молекулярным массам полимерных молекул и к снижению полидисперсности.

Таким образом, подбирая соответствующие условия проведения процесса, которые влияют на скорости роста и передачи цепи, можно изменять молекулярно-массовые параметры полибутиадиена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц М. // Анионная полимеризация. М., 1971.
2. Hsich H. L., Wofford C. F. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 2. P. 449.
3. Басова Р. В., Диденко З. Ф., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 272.
4. Кирчевская И. Ю., Полуэктова Н. П. // Новые способы получения и применения БМС и латексов. М., 1978. Вып. 2. С. 78.
5. Aukett P., Luxton A. R. // J. Oil and Chem. Assoc. 1977. V. 60. № 5. P. 173.
6. Коноваленко Н. А., Самоцветов А. Р., Полуэктова Н. П., Проскурина Н. П., Хитрова Р. А. // Промышленность СК, шин и РТИ. М. 1986. № 3. С. 7.
7. Шаталов В. П., Глуховский В. С., Литвин Ю. А., Костин Э. С., Самоцветов А. Р., Ковтуненко Л. В. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 7. С. 1921.
8. Арбузов А. Е. Избранные труды. М., 1952. С. 227, 302.
9. Гузгаев А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1327.
10. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2754.
11. Largo-Cabrero J., Guzman // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 526.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15.III.1988

УДК 541.64:542.943

ПРОДУКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ АНАЛИЗА

Шанина Е. Л., Беляков В. А., Заиков Г. Е.

При изучении ингибиционного окисления полимеров, а также при прогнозировании срока службы полимеров часто приходится решать задачу точного определения содержания ингибитора в полимере. В последнее время для ее решения используют манометрический метод измерения периода индукции окисления модельной системы, состоящей из кумола, хлорбензольного экстракта анализируемого ингибитора и инициатора ДАК

[1]. Нами этот метод ранее был использован для исследования кинетики расходования пространственно-затрудненных фенолов в ПП и хлорбензоле при 130° [2]. Применимость манометрического метода для измерения исходной концентрации введенного в полимер антиоксиданта не вызывает сомнений. Однако исследования, результаты которых приведены в настоящей работе, показывают, что при значительных степенях превращения фенольных ингибиторов в ПП (в первую очередь, по-видимому, сказанное ниже справедливо для ингибиторов, содержащих более одной группы OH) манометрический метод анализа ингибиторов не всегда дает точные результаты.

Тщательно очищенный изотактический ПП марки «Moplen» с характеристической вязкостью в декалине при 135° 1,53 дL/g и кристалличностью 60% использовали в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц $<5 \cdot 10^{-3}$ см. Перед опытом ПП прогревали в вакууме при 145° в течение 2 ч для разложения следов гидроперекиси.

Ингибиторы: 2,4,6-три-тет-бутилфенол (фенол I); 4-метил-2,6-ди-тет-бутилфенол (фенол II) и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-2,6-ди-тет-бутилфенол) (фенол III), а также инициатор ДАК очищали кристаллизацией из гептана и спирта. Низкомолекулярные добавки в полимер вводили, как описано в работе [3]. Начальные концентрации фенолов в полимере составляли: 10^{-2} (фенолы I и II) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (фенол III) (здесь и ниже все концентрации даны в пересчете на аморфную часть полимера). За расходом фенола следили, используя манометрический метод. Перед проведением анализа очень слабо спрессованную таблетку полимера выдерживали в хлорбензоле для экстракции ингибитора в течение 20 ч. К экстракту, не вынимая таблетку полимера, добавляли кумол и раствор ДАК в хлорбензоле, после чего при непрерывном интенсивном перемешивании смеси определяли период индукции окисления кумола при 60°.

Окисление полимера с введенными фенолами проводили, как описано в работе [2]. Используя полученные в этой же работе данные о скоростях расходования фенолов, при нужной глубине превращения ингибитора окисление прерывали, анализировали содержание фенола в полимере, а затем тщательно отмывали полимер от низкомолекулярных веществ бензолом и спиртом. Отмытый и высушенный полимер снова помещали в хлорбензол и вторично проверяли, не содержит ли получаемый хлорбензольный экстракт ингибитор. После этого повторяли процедуру отмывки полимера бензолом и спиртом.

Убедившись в том, что манометрический метод не показывает содержания ингибитора в полимере, проверяли, не содержит ли полимер ингибитор, в условиях окисления, инициированного ДАК, и автоокисления. Для этого часть отмытого и высушенного после анализа полимера окисляли при 100° (температура была ниже, чем в опытах по окислению ПП с введенными фенолами, чтобы были заметны даже малые количества ингибитора). Через определенные интервалы времени образец извлекали из термостата и с помощью чувствительного капиллярного манометра измеряли скорость поглощения кислорода этим образцом. Таким образом контролировали выход образца из периода индукции. Окончанием периода индукции считали момент времени τ , когда скорость поглощения кислорода образцом при 80° достигла 10^{-6} моль/кг·с (для образца полимера без ингибитора такая скорость окисления достигается при концентрации гидроперекиси $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг). Полученные таким образом значения τ (в дальнейшем этот период индукции будем называть повторным в отличие от периода индукции, в котором находится исходный образец с введенным ингибитором, окисляющийся при 130°) сравнивали с величиной τ_0 — периодом индукции автоокисления в тех же условиях (100°, воздух) исходного ПП без ингибитора. С той же целью, проверить, содержит ли полимер после анализа ингибитор, в другую часть полимера вводили ДАК ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) и снимали кривую поглощения кислорода образцом при 80° в условиях инициированного окисления.

Ниже приведены результаты, полученные для разных фенолов.

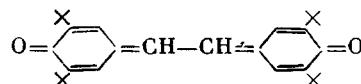
Фенол I. В окисляющемся при 130° ПП этот фенол расходовался по закону первого порядка с константой скорости $1,79 \cdot 10^{-7}$ с $^{-1}$. Повторный период индукции τ при 100° для образца, окисленного при 130° в течение 200 ч (по данным манометрического анализа, за это время расходуется

¹ Эта константа, возможно, является эффективной. Кинетика расходования фенола I в хлорбензоле при 130° также описывается законом первого порядка; при этом в интервале начальных концентраций фенола от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л константа скорости меняется от $3 \cdot 10^{-7}$ до $7 \cdot 10^{-7}$ с $^{-1}$.

около 60% введенного фенола), практически не отличался от τ_0 (~ 15 ч). В условиях инициированного ДАК окисления скорость поглощения кислорода была постоянной и соответствовала заданной скорости инициирования и кинетическим параметрам окисления ПП [3]. Помимо манометрических измерений был проведен также хемилюминесцентный анализ хлорбензольного экстракта окисленного при 130° ПП с фенолом I. Оказалось, что в этом экстракте помимо фенола I содержится еще один ингибитор с k_t (k_t — константа скорости реакции ингибитора с перекисным радикалом окисляющегося субстрата), меньшей, чем у фенола I ($1,4 \cdot 10^3$ и $9,6 \cdot 10^3$ л/моль·с соответственно). Известно, что одним из основных продуктов превращения фенола I является 2,6-ди-трет-бутил-*n*-хинон. Однако наблюдаемое ингибирование не связано с его образованием. Хемилюминесцентные опыты на модельной системе кумол — хлорбензол — ДАК ($[O_2] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) показали, что добавка этого хинона ($\sim 10^{-1}$ моль/л) не приводит к ингибированию окисления.

Фенол II. В ПП при 130° фенол II расходуется в ~ 2 раза медленнее, чем фенол I [2]. Кинетическая кривая расходования фенола II имеет автокаталитический характер, близкий к типу кривой автоокисления гальваниоксила [4].

Окисленный при 130° ПП с фенолом II приобретает желтую окраску. Вероятно, это связано с образованием интенсивно окрашенного *n*-стильбенхинона, обнаруживаемого среди продуктов превращения этого ингибитора [5]



Окраска исчезает после анализа и отмыки полимера. Повторный период индукции при 100° (время предварительного окисления 500 ч израсходовалось, по данным манометрического анализа, около 65% введенного фенола) не отличался от τ_0 . Результаты хемилюминесцентного анализа свидетельствовали о присутствии в хлорбензольном экстракте кроме фенола II по крайней мере еще одного ингибитора с $k_t = 2,7 \cdot 10^3$ л/моль·с, для фенола II в тех же условиях $k_t = 1,58 \cdot 10^4$ л/моль·с.

В отличие от образца с фенолом I в этом случае в условиях инициированного ДАК окисления наблюдался период индукции. Длительность его соответствовала концентрации ингибитора порядка 10^{-3} моль/кг (в предположении, что коэффициент ингибирования равен двум).

Фенол III. Скорость расходования этого фенола в ПП близка к скорости расходования фенола I, однако в отличие от фенола I кинетика расходования не описывается простым кинетическим законом (рисунок).

Кинетика расходования фенола III в ПП (воздух, 130°). Стрелками отмечены моменты отбора проб для измерений повторных периодов индукции

В ходе окисления таблетки ПП с введенным фенолом III приобретали светло-коричневую окраску, которая после анализа и отмыки полимера от низкомолекулярных веществ становится менее интенсивной, но полностью не исчезает.

Ниже приведены результаты измерений повторных периодов индукции τ для образцов с разными временами предварительного окисления t . Моменты отбора проб для определения τ на рисунке отмечены стрелками.

t , ч	0 ²	200	300	400	700 ³
t , ч	16	30	950	3000	0

Опыты в условиях инициированного ДАК окисления также свидетельствуют о том, что окисление полимера сильно ингибирано. В условиях однократного ввода инициатора (при $[ДАК]=3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, коэффициенте ингибирования, равном двум, и практически полном расходовании инициатора должно израсходоваться минимум $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ингибитора) выхода из периода индукции не наблюдается, т. е. концентрация ингибитора в полимере по крайней мере выше, чем приведенное значение.

Важно отметить, что в процессе повторного окисления проанализированных и отмытых образцов, как в режиме инициированного, так и в режиме автоокисления, окраска полимера становилась менее интенсивной, а в момент выхода из периода индукции вообще исчезала.

В основе манометрического метода анализа ингибитора лежит предположение о возможности полной экстракции ингибитора из полимера. Это предположение оправдано, например, для системы ПП – фенол I. Как было показано выше, даже при достаточно высоких степенях расходования исходного фенола он и ингибирующие продукты его превращения полностью переходят в хлорбензольный экстракт. В результате полимер после экстракции ингибитора, анализа и отмычки низкомолекулярных веществ не содержит ингибитора.

В процессе же превращения фенола III в ПП образуются ингибирующие окисление полимера продукты, которые не переходят в хлорбензольный экстракт и не ингибируют окисление кумола. Первое доказывается тем, что после экстракции, анализа и отмычки низкомолекулярных веществ полимер содержит ингибитор, ответственный за периоды индукции, наблюдающиеся в условиях инициированного окисления и автоокисления. Что же касается второго утверждения, в его пользу свидетельствуют следующие факты. Как уже отмечалось выше, при манометрическом анализе таблетку полимера не вынимали из раствора. ПП хорошо набухает в хлорбензоле, проницаемость такого набухшего полимера должна быть высокой. Если бы содержащийся в полимере ингибитор, не перешедший в раствор, реагировал с перекисными радикалами кумола, эта реакция должна была бы идти в среде набухшего полимера⁴.

Таким образом, содержащиеся в полимере после предварительного окисления при 130° ингибиторы можно разделить на три группы: 1) исходный ингибитор; 2) продукты его превращения, экстрагируемые хлорбензолом и ингибирующие окисление кумола (анализируемые манометрическим методом); 3) продукты, не вымываемые из полимера и не анализируемые манометрическим методом, но ингибирующие окисление ПП. Ингибиторы третьей группы, если они образуются, могут приводить к значительным ошибкам при анализе манометрическим методом.

Резонно предположить, что ингибиторы, не вымываемые из полимера, пришиты к макроцепям. Пришивание может происходить в результате реакций, например, феноксильных радикалов с макрорадикалами. Известно, что отгонка в вакууме не приводит к полному удалению непрореагировавшего ингибитора из окисляющегося полимера, после отгонки наблюдаются повторные периоды индукции [6, 7]. Этот результат также может объясняться образованием пришитых ингибиторов.

Процесс пришивания может быть связан с образованием и последующими реакциями метиленхинонов. Из трех исследованных фенолов толь-

² Анализировали содержание ингибитора в полимере непосредственно после ввода. Затем образец отмывали по стандартной методике и определяли период индукции его окисления при 100°. Полученное значение практически не отличалось от τ_0 .

³ К этому времени образец, окисляющийся при 130°, выходит из периода индукции.

⁴ Объем таблетки полимера составляет 10–15% от объема смеси, но, как уже говорилось выше, опыты проводились в условиях интенсивного перемешивания.

ко при использовании фенола I не наблюдается образования пришитых ингибиторов. При этом только феноксильные радикалы, образующиеся из фенола I, не способны к диспропорционированию, а следовательно, и к образованию метиленхинонов. Дальнейшие реакции метиленхинонов с макрорадикалами должны приводить к образованию пришитых феноксильных радикалов, которые затем могут превратиться в пришитые метиленхиноны.

Окраска полимера, окисляющегося в присутствии фенола III, не исчезающая после отмыки полимера и анализа, но полностью исчезающая к моменту выхода образцов из повторного периода индукции, также позволяет предположить, что пришитый ингибитор имеет хиноидную структуру. Известно, что многие метиленхиноны — продукты превращения пространственно-затрудненных фенолов — эффективно ингибируют как окисление углеводородов [8, 9], так и окисление и термоокислительную деструкцию ПП [10, 11]. Характерной особенностью этих соединений является их способность ингибировать процессы, протекающие как с участием перекисных, так и с участием алкильных радикалов.

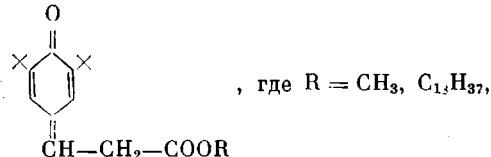
Пришитый ингибитор, образующийся в процессе ингибионного фенолом III окисления полимера, активен и при автоокислении (100°), и при инициированном ДАК окислении полимера при 80° . Более сложная картина наблюдается в случае продуктов превращения ионола. Пришитый ингибитор, образующийся из ионола, ингибирует инициированное окисление ПП, но не ингибирует автоокисление. Возможны два объяснения этих фактов в предположении, что пришитый ингибитор относится к классу метиленхинонов.

1. Ингибитор, как многие метиленхиноны, является термически неустойчивым. Пока в полимере есть фенол, из которого он образуется, сохраняется некоторая стационарная концентрация этого метиленхинона, а после отмыки фенола метиленхинон быстро исчезает в условиях автоокисления при 100° ⁵. При более низкой температуре, при которой протекает процесс инициированного окисления ПП, пришитый ингибитор более устойчив и ингибирует окисление.

2. В твердом ПП отношение концентраций алкильных и перекисных радикалов может быть выше, чем в жидкой фазе. Об участии алкильных радикалов в процессе инициированного ДАК окисления ПП (воздух, 80° , $[ДАК] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) свидетельствует зависимость скорости этого процесса от давления кислорода. При переходе от воздуха к чистому кислороду скорость окисления ПП возрастает в 1,5 раза. Известно, что некоторые метиленхиноны реагируют с алкильными радикалами с константами скорости, в 50–100 раз более высокими в жидкой фазе и в 20–40 раз более высокими в полимере, чем с перекисными радикалами [9, 10]. У пришитого метиленхинона с экранированным полимерной цепью активным *пара*-положением эта разница может быть еще больше. Поэтому пришитый ингибитор может вести себя по-разному в зависимости от условий окисления полимера.

Низкая активность пришитых метиленхинонов по отношению к перекисным радикалам может быть также причиной отсутствия ингибирующего действия этих соединений на процесс окисления кумола.

⁵ Известно, например, что метиленхиноны строения



слегка ингибируют инициированное ДАК окисление тетралина при 65° , но ускоряют его автоокисление при 120° [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиогровский К. Б. // Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Черноголовка, 1976. 35 с.
2. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Заиков Г. Е. // Высомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1971.
3. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1160.
4. Дубинский В. З., Беляков В. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 1. С. 51.
5. Попова Г. С. Дис. ...канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975. 158 с.
6. Ясина Л. Л., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1411.
7. Götberg I. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 7. P. 1047.
8. Золотова Н. В., Галиева Ф. А., Токарева М. Б., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 48.
9. Золотова Н. В., Токарева М. Б., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 56.
10. Золотова Н. В., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В., Галиева Ф. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 18. № 1. С. 145.
11. Володькин А. А., Ершов В. В., Городецкая И. Н., Тупикова Н. А., Кудинова Л. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 4. С. 896.
12. Lerchova J., Nikiforov G. A., Pospisil J. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976. № 57. P. 249.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.III.1988

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА И ТОПОЛОГИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Барапов В. Г.,
Френкель С. Я.

Обычно в работах по термодинамике образования кристаллического зародыша не учитывают макромолекулярную природу полимерного расплава и записывают термодинамический потенциал в виде [1]

$$\Delta g_0 = 2\sigma_r S + c\sigma_b \bar{S} l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) Sl, \quad (1)$$

который верен для низкомолекулярных соединений. В формуле (1) σ_r и σ_b — удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; S , l — площадь поперечного сечения и толщина зародыша; Δh , $T_{пл}$ — удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c — константа, определяемая формой кристаллита.

В работах [2, 3] показано, что при рассмотрении термодинамики зародышеобразования в полимерах необходимо учитывать изменение конформационной энтропии $\sum_i \Delta S_i$ аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом. В связи с этим выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллического зародыша в полимерах запишем в виде

$$\Delta g = \Delta g_0 + T \sum_i \Delta S_i \quad (2)$$