

**ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СТАБИЛИЗАТОРОВ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**I. МЕТОД. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ
В ПРОЦЕССЕ СВЕТОСТАРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

M. H. Штединг, B. A. Каргин

Известно, что тенденция к необратимым изменениям, особенно в условиях свободного доступа кислорода воздуха, проявляется на первой же стадии переработки хлорсодержащих полимеров и поэтому в полимерные материалы с целью улучшения технологических свойств и удлинения эксплуатационного периода вводят стабилизаторы. Изменения физико-механических свойств хлорсодержащих полимеров, возникающие под влиянием различных внешних воздействий, определяются в основном двумя факторами: процессами дегидрохлорирования и сопутствующими окислительными процессами, развивающимися по недостаточно еще изученному механизму радикальных реакций в твердой фазе, как в направлении деструкции, так и возникновения химических связей между цепными молекулами полимеров (сшивание).

Хотя часто общим термином «старение» обозначают результативный эффект действия процессов обоих типов, их следует четко разграничивать, особенно при изучении стабилизации полимеров и полимерных материалов. Можно с уверенностью сказать, что эффективно действующий стабилизатор должен сочетать, в первую очередь, два основных свойства: 1) быть акцептором HCl , выделяющимся в результате дегидрохлорирования; 2) быть ингибитором, способным подавлять или тормозить развитие окислительных процессов. Выбор стабилизаторов, обладающих в равной мере обоими свойствами и акцептора, и ингибитора, задача трудная. Она усложняется еще тем, что на практике к стабилизаторам предъявляется и ряд других требований, обусловленных в каждом отдельном случае целевым назначением полимерного материала. Стабилизатор следует, по-видимому, составлять из двух или даже нескольких соединений, выполняющих каждое свою функцию: акцептора и ингибитора.

Стабилизация хлорсодержащих полимерных материалов путем введения ингибиторов не нашла пока еще достаточно широкого распространения в промышленности. До настоящего времени не создано еще общепринятой теории их действия, и много вопросов, связанных с их применением, остаются еще неразрешенными. Так, не разработаны прямые методы оценки эффекта ингибирующего действия того или иного вещества на полимеры. Общепринятые методы оценки защитного действия вводимых стабилизаторов по результатам сравнительных испытаний комплекса механических свойств полимерных материалов, до и после определенных циклов старения, достаточно чувствительные в отношении структурных изменений не позволяют, однако, судить о собственно ингибирующем эффекте, достигаемом действием того или иного стабилизатора. Кроме того, большинство современных методов, в том числе и механические испытания, предусматривают возможность оценки и изучения защитного действия стабилизаторов не на чистом полимере, а на образцах полупрофильных или готовых изделий в композиции с другими добавками.

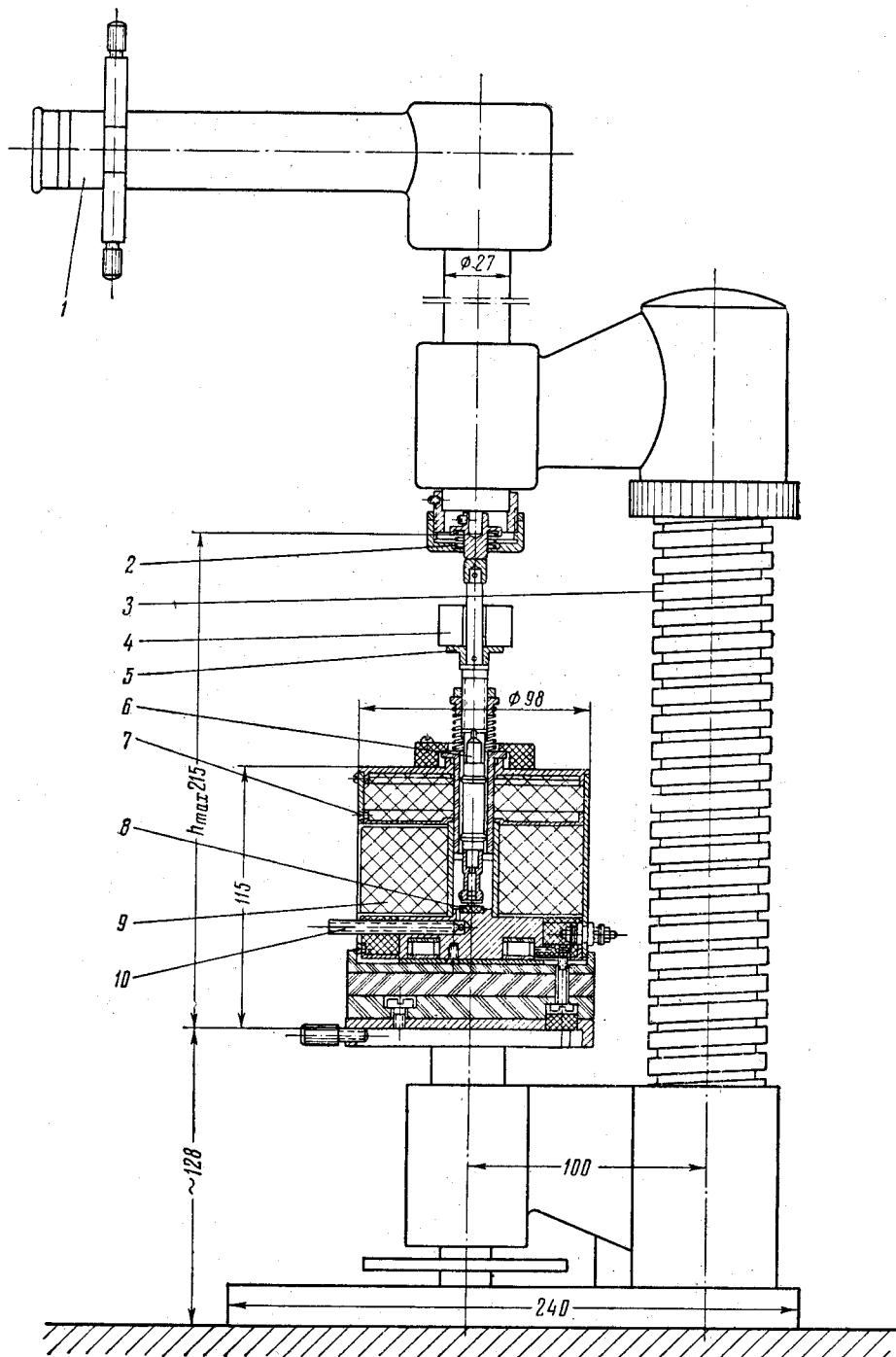


Рис. 1. Схема прибора:

1 — окуляр оптиметра; 2 — движок оптиметра; 3 — станина; 4 — груз; 5 — площадка для груза; 6 — подвижной шток; 7, 9 — обмотка печи; 8 — испытуемый образец; 10 — ввод термопары

В данной работе для изучения ингибирующей способности вводимых в полимер стабилизаторов впервые использован термомеханический метод, подробно описанный Каргиним и его сотрудниками [1—3].

Сущность метода заключается в том, что при постепенном монотонном повышении температуры в диапазоне, охватывающем все физические состояния, изучают (при постоянной нагрузке и времени воздействия) деформацию одноосного сжатия полимера и получают характерные кривые зависимости величины деформации от температуры. Подобные кривые названы деформационными, а способ их получения и интерпретация — термомеханическим методом.

Нами в [3,4] было показано, что этот метод применим как для изучения особенностей структуры полимеров, так и для оценки технологических и эксплуатационных свойств полимерных материалов и их изменения во времени в процессе старения.

Схема прибора для снятия термомеханических характеристик с вертикальным оптиметром¹ для замера величины деформации приведена на рис. 1.

Для иллюстрации термомеханического метода и возможности его использования при изучении вопросов стабилизации полимеров приведены, в качестве примера, несколько деформационных кривых, снятых для поливинилхлорида (ПВХ) в процессе воздействия на полимер светоизлучения лампы ПРК-2². Светоэкспозиция проводилась во вращающихся кварцевых ампулах на расстоянии 12 см от источника света при 30—35°. Способ приготовления образцов и техника снятия термомеханических кривых были описаны ранее [3].

Рис. 2. Изменение характера деформационных кривых поливинилхлорида в зависимости от продолжительности облучения:

- 1 — исходный, не подвергнутый облучению;
2 — после одночасового облучения; 3 — после двухчасового облучения; 4 — после двадцатичасового облучения

использования при изучении вопросов стабилизации полимеров приведены, в качестве примера, несколько деформационных кривых, снятых для поливинилхлорида (ПВХ) в процессе воздействия на полимер светоизлучения лампы ПРК-2². Светоэкспозиция проводилась во вращающихся кварцевых ампулах на расстоянии 12 см от источника света при 30—35°. Способ приготовления образцов и техника снятия термомеханических кривых были описаны ранее [3].

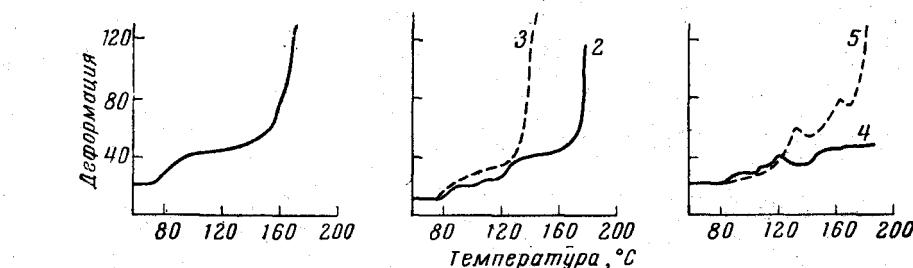


Рис. 3. Влияние кислорода воздуха на изменение характера деформационных кривых поливинилхлорида при его облучении:

- 1 — исходный, не подвергнутый облучению; 2 — облучение в течение 2 час. на воздухе;
3 — то же, в вакууме; 4 — облучение в течение 20 час. на воздухе; 5 — то же, в вакууме

Рис. 2 последовательно передает характер изменения термомеханической характеристики ПВХ: после одночасовой экспозиции (2) нарушается плавный ход деформационной кривой вследствие деструкции и некоторой тенденции к образованию связей, не препятствующих, однако, течению; после двухчасовой экспозиции (3) появляются сплавление связей, резко вы-

¹ Точность измерения в пределах шкалы $\pm 0,0003$ мм.

² Лампа ПРК-2-400 вт с максимумом длины волны в области 3650—3660 Å.

раженная полидисперность и частичная потеря способности к течению в интервале 160—180°, и наконец после двадцатичасовой экспозиции наблюдают полное спивание и утрату текучести (4).

На рис. 3 показана роль кислорода в развитии и направленности процессов деструкции и структурирования. ПВХ подвергали облучению в вакууме (кривые 3 и 5) и на воздухе (кривые 2 и 4).

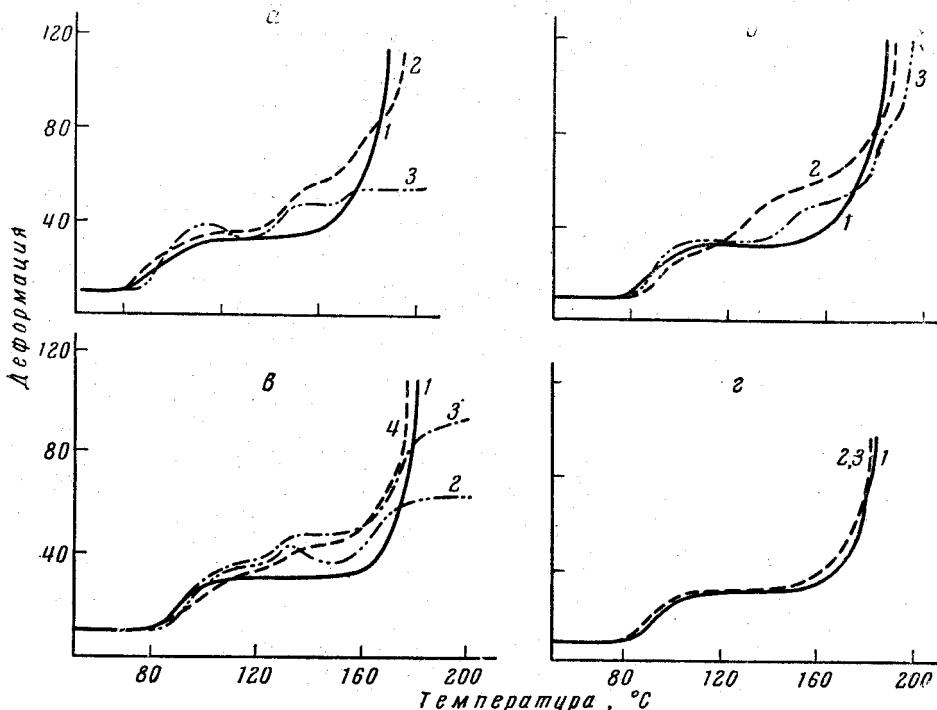


Рис. 4. Зависимость характера изменения деформационных кривых поливинилхлорида от добавки: а — 10% меламина, б — 10% силиката свинца, в — различных количеств фенил- β -нафтиламина, г — эффективного стабилизатора-ингибитора, после облучения (двухчасовая экспозиция).

а: 1 — ПВХ исходный, 2 — ПВХ + 10% меламина до облучения; 3 — то же, после облучения.
б: 1 — ПВХ исходный; 2 — ПВХ + 10% силиката свинца до облучения; 3 — то же, после облучения.
в: 1 — ПВХ исходный, не подвергнутый облучению; 2 — ПВХ + 2% фенил- β -нафтиламина (ФНА); 3 — ПВХ + 5% ФНА; 4 — ПВХ + 10% ФНА. г: 1 — ПВХ исходный; 2 — ПВХ + 0,1% красителя № 118 до облучения; 3 — то же, после облучения.

В отсутствие кислорода превалируют процессы деструкции; после одночасового облучения значение среднего молекулярного веса полимера резко понижается, а участок области течения сдвигается в сторону более низких температур почти на 40°. После двадцатичасового облучения полимер сохраняет текучесть, так как количество образовавшихся связей ничтожно и они как бы компенсированы прошедшей деструкцией. У параллельно облученных на воздухе образцов образование спивающих связей и соответственно потери текучести резко ускоряются.

Так как роль стабилизаторов-ингибиторов при введении их в полимеры сводится также к торможению окислительных реакций и изменению соотношения скоростей развивающихся при этом процессов структурирования и деструкции, то здесь для оценки эффективности их действия целесообразно использовать термомеханический метод. При этом, в зависимости от ингибитирующей способности того или иного стабилизатора, на деформационных кривых ПВХ должен проявляться эффект замедления или ускорения при образовании связей, спивающих цепные молекулы полимера, что изменяет как ход деформационных кривых, так и температурные параметры области течения.

Экспериментальную работу проводили на ПВХ марки ПФ-4 — аморфном полимере, обладающем явно выраженной склонностью к структурированию. Продолжительность облучения составляла 2 часа; изменение продолжительности облучения оговорено в подписях под рисунками.

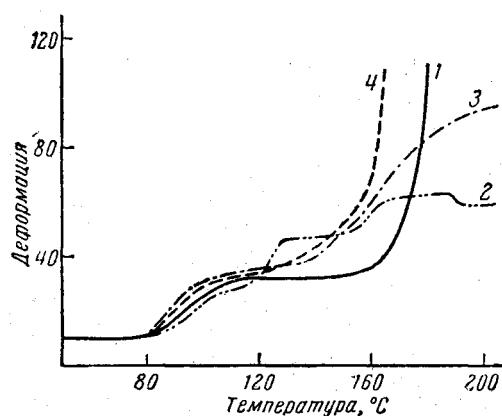


Рис. 5. Эффект ингибирующего действия красителя судан III на поливинилхлорид в процессе светоэкспозиции (двухчасовая экспозиция):

1 — ПВХ исходный, не подвергнутый облучению;
2 — ПВХ + 0,1% красителя судан III; 3 — ПВХ +
+ 1,0% красителя судан III; 4 — ПВХ + 2% красителя судан III

Для изучения специфики действия различных ингибиторов на характер структурных изменений ПВХ в процессе светостарения было отобрано несколько типов стабилизаторов: стабилизаторы-акцепторы, не проявляющие ингибирующих свойств, некоторые известные по литературе ингибиторы, а также некоторые соединения диарилметанового ряда, возможность применения которых в качестве эффективных стабилизаторов-ингибиторов для ПВХ и других хлорсодержащих полимеров и сополимеров впервые обсуждается в данном исследовании. Все испытуемые добавки вводили в полимер в определенном весовом количестве от веса чистого полимера.

В первую очередь, в качестве стабилизаторов, были испытаны меламин и силикат свинца. Как видно из рис. 4, *a* и *b*, эти вещества не совмещаются с ПВХ. Введение их в композицию в количестве 10% не вызывает сдвига температуры стеклования (T_c) и нарушает плавный ход деформационной кривой ПВХ. Особенно заметно нарушается ход кривых в области высокоэластических деформаций.

При сравнении хода деформационных кривых рис. 2 и 4, *a* видно, что в процессе облучения структуры чистого ПВХ и образца с 10% меламина претерпевают почти одинаковые изменения: утрачивается способность ПВХ к течению в связи с образованием значительного количества спивающихся связей.

Легко сделать заключение, что меламин, будучи только акцептором хлористого водорода, не проявляет никаких ингибирующих свойств. Иначе ведет себя в этих же условиях старения образец ПВХ с 10% силиката свинца. В этом случае количество образовавшихся в процессе старения связей все же значительно меньше, чем у образцов чистого ПВХ и ПВХ с 10% меламина и полимер в тех же условиях старения не утрачивает способности к течению. По-видимому, общезвестные высокие качества силиката свинца как стабилизатора определяются тем, что он является не только хорошим акцептором HCl , но проявляет, несмотря на плохую совместимость с полимером, ингибирующие свойства.

Известно, что в некоторые полимерные материалы, изготавляемые из синтетических каучуков, в качестве ингибитора вводят фенил- β -нафтиламин. Мы проверили его ингибирующее действие на ПВХ. Как показано на рис. 4, в добавки 2 и 5% фенил- β -нафтиламина не оказывают на данный полимер эффективного защитного действия. Характер изменения деформационных кривых после облучения почти тот же, что и у образца чистого ПВХ (ср. рис. 2 и 4, *c*).

Замедление процессов, ведущих к образованию спивающихся связей, и утрата текучести наблюдаются лишь при введении в ПВХ 10% фенил- β -нафтиламина.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что эффект действия на полимеры активных хорошо подобранных ингибиторов проявляется уже при введении их в небольших количествах, порядка десятых долей процента. Это легко обнаружить при рассмотрении деформационных кривых рис. 4, г и рис. 5. Примером наиболее активного ингибитора может служить краситель № 118. Введение его в ПВХ в количестве 0,1%, как показано на рис. 4, г, предохраняет полимер от заметных структурных изменений в процессе облучения: деформационная кривая, снятая с образца, подвергнутого светостарению, зеркально повторяет ход кривой образца ПВХ до старения. В присутствии судана III подобный же эффект стабилизации достигается при введении его в количестве 2% (см. рис. 5).

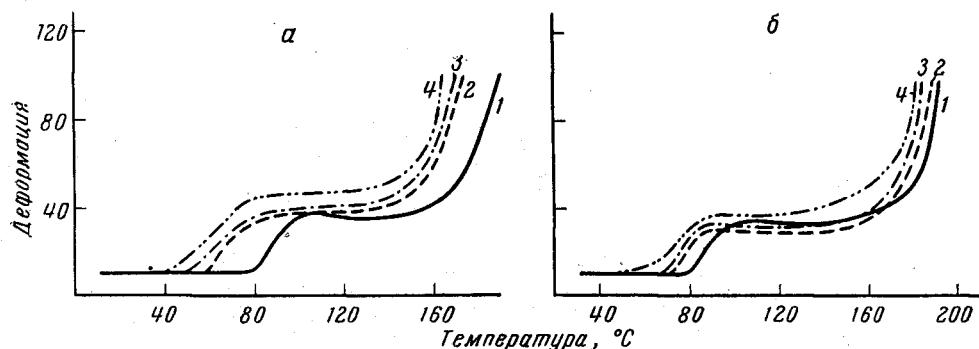


Рис. 6. Деформационные кривые поливинилхлорида с добавкой: а — фенантрена;
б — динафтилметана
1 — без добавки; 2 — 2%; 3 — 5%; 4 — 10%

Известно, что эффект действия таких стабилизаторов-акцепторов, как меламин, различные соли свинца и т. п., достигается обычно лишь при введении их в композиции в достаточно больших количествах (10—15%). Плохо совмещаясь с полимером, они выполняют одновременно и функцию наполнителя, ухудшая эластические свойства полимерных материалов, например морозостойкость. В этом случае стабилизаторы-ингибиторы, совмещающиеся с полимером, обладают значительным преимуществом и позволяют сократить долю вводимого стабилизатора-акцептора.

Хороший стабилизатор и продукты его взаимодействия с хлористым водородом не должны обладать ионизирующими способностью. Стабилизатор также не должен гидролизоваться и оказывать ускоряющего действия на процесс разложения пластификатора, часто присутствующего в пластическом материале. С этой точки зрения представляло значительный интерес изучение возможности применения для стабилизации ПВХ различных углеводородов.

Приводим данные по изучению ингибитирующих свойств и совместимости некоторых углеводородов в отношении поливинилхлорида. На рис. 6, а и б даны деформационные кривые образцов ПВХ с различным содержанием фенантрена и динафтилметана. По этим кривым можно судить о совместимости поливинилхлорида с фенантреном и динафтилметаном.

Кривые типичны для добавок, совмещающихся с полимером, так как по мере увеличения количества вводимой добавки в пределах до 10% наблюдается сдвиг T_c и участка всей области течения в сторону более низких температур. На рис. 7, а и б представлена серия деформационных кривых ПВХ, содержащего 2% фенантрена или динафтилметана и подвергнутого длительному облучению. В результате сравнения характера изменения деформационных кривых образцов чистого ПВХ, подвергнутого облучению от 1 до 20 час. (см. рис. 2, а и б) видно, что введение в полимер

фенантрена и динафтилметана значительно задерживает образование спишающих связей. В присутствии этих ингибиторов полимер не теряет способности к течению, даже при 30—40-часовом облучении, тогда как в чистом виде и в присутствии стабилизаторов-акцепторов структурные изменения на деформационных кривых начинают проявляться после облучения в течение 1—2 час.

Изложенный материал не претендует на детальное изучение весьма сложного вопроса стабилизации хлорсодержащих полимеров. Обращаем внимание лишь на то обстоятельство, что проблема стабилизации в большинстве случаев решается односторонне, без четкого представления о характере процессов, протекающих в полимерах при их эксплуатации.

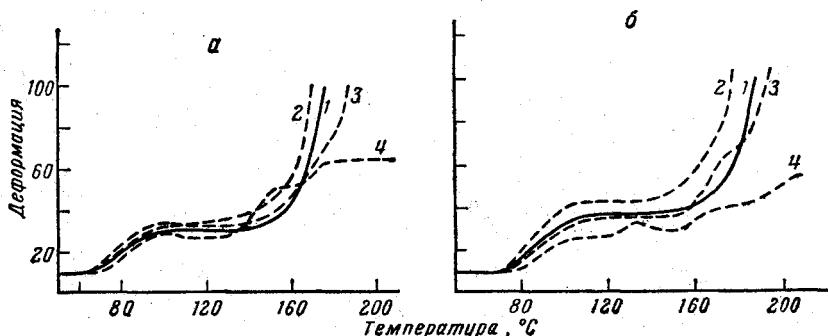


Рис. 7. Зависимость характера изменения деформационных кривых поливинилхлорида в процессе облучения: а — от добавки 2% фенантрена; б — от добавки 2% динафтилметана

а: 1 — до облучения; 2 — 12 час.; 3 — 24 часа; 4 — 30 час. светоэкспозиции.
б: 1 — до облучения; 2 — 12 час.; 3 — 30 час.; 4 — 45 час. светоэкспозиции.

Особое внимание следует уделить научно обоснованным методам изучения свойств стабилизирующих добавок. Для правильного выбора эффективного стабилизатора, вернее его композиции, из огромного числа соединений, описанных в литературе и применяемых на практике, не достаточно пользоваться чисто эмпирическими громоздкими методами ускоренного старения полимерных материалов.

Из сопоставления полученных термомеханическим методом деформационных кривых чистого полимера, в данном случае ПВХ и образцов ПВХ с различными количествами испытуемых добавок, можно получить не только сравнительную оценку ингибирующей способности стабилизаторов, но и определить их эффективное количество, т. е. то минимальное количество, которое затормозит развитие окислительных процессов при старении полимера.

Выводы

Изучался характер изменения структуры поливинилхлорида в процессе светового облучения и показано, что быстрота развития конкурирующих процессов, ведущих к деструкции и образованию спишающих связей, зависит от типа присутствующего стабилизатора; поэтому при изучении вопросов стабилизации хлорсодержащих полимерных материалов следует четко разграничивать основные функции стабилизаторов-акцепторов и стабилизаторов-ингибиторов.

Показано, что по изменению хода кривых зависимости величины деформации от температуры, получаемых термомеханическим методом, можно судить о специфике защитного действия стабилизаторов-акцепторов и стабилизаторов-ингибиторов и определять их эффективные количества при составлении композиций полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К а р г и н, Т. И. С о г о л о в а, Ж. физ. химии, **23**, 532, 1949.
2. В. А. К а р г и н, Ю. М. М а л и н с к и й, Ж. физ. химии, **23**, 563, 1949.
3. В. А. К а р г и н, М. Н. Ш т е д и н г, Химич. пром-сть, 1955, № 2, 74.
4. В. А. К а р г и н, М. Н. Ш т е д и н г, Химич. пром-сть, 1955, № 3, 137.

**THERMOMECHANICAL STUDY OF THE INHIBITING PROPERTIES
OF STABILIZERS**

**I. INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF STABILIZERS IN THE LIGHT
AGING OF POLYVINYLCHLORIDE**

M. N. Shtedding, V. A. Kargin

S u m m a r y

The change in physicochemical properties of chlorine-containing polymeric materials caused by environmental effects is largely determined by two factors, namely, dehydrochlorination and accompanying oxidative processes proceeding according to a chain mechanism in the direction of both degradation of the molecules as well as of bond formation (crosslinkage). It follows that in investigating stabilization problems and in solving practical problems concerning various polymeric compositions a clear distinction must be made between the basic functions of acceptor stabilizers and inhibitor stabilizers. Inhibitor stabilizers find wide application in commercial practice, but heretofore there is no generally accepted theory of their action and no direct methods for evaluating their inhibiting efficiency have been developed. It has been shown that one may evaluate the structural changes in a polymer in the process of aging and the protective action of inhibitor stabilizers and of acceptor stabilizers by the thermomechanical method in which one follows the change in shape of the stress-strain curves of PVC. It has been shown on a number of examples how an active compatible inhibitor stabilizer added in very small amounts (0.1—0.2%) will slow down by scores of times the development of oxidative processes leading to destruction and crosslinking of polymer molecules. With the aid of this method a number of problems associated with the stabilization of chlorine-containing polymers could be solved, a comparative evaluation of the inhibiting properties of the stabilizers could be obtained and the effective polymer:stabilizer ratios could be determined. The thermomechanical method may be used for investigation of polymer structures in the laboratory and for the control of the quality of polymeric material in the plant.