

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ДОБАВОК  
НА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ  
ПОЛИМЕРОВ**

*С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова*

В предыдущей работе [1] нами было обращено внимание на эффект смещения полюса, наблюдаемый для некоторых полимеров при изучении их температурно-временной зависимости прочности. Эффект этот состоит в следующем. Из уравнения для долговечности  $\tau$ :

$$\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\delta)/kT}$$

(где  $\tau_0$ ,  $u_0$  и  $\gamma$  — постоянные коэффициенты) вытекает, что зависимость  $\lg \tau$  от обратной температуры  $1/T$  при разных напряжениях должна изображаться веером прямых, сходящихся в полюсе, причем этот полюс дол-

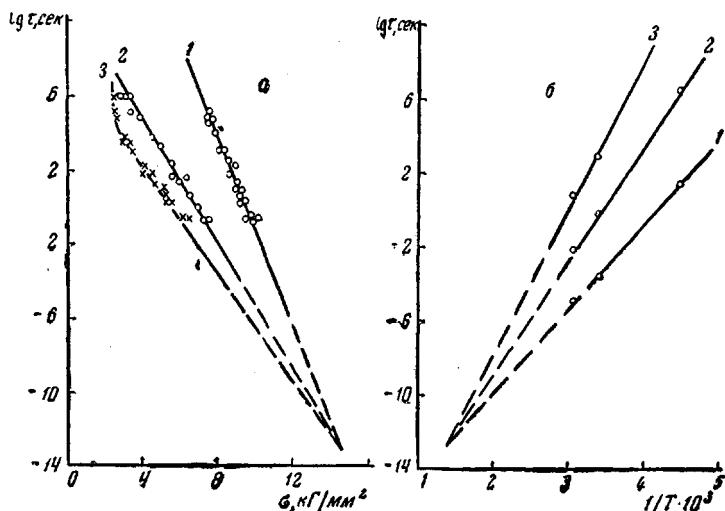


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности чистого ПММА (без введения примесей).

*a* — зависимость  $\lg \tau$  от  $\sigma$  при разных температурах: 1 —  $-50^\circ$ ; 2 —  $18^\circ$ ; 3 —  $50^\circ$ ; *б* — зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  при разных напряжениях ( $\sigma$ ,  $\text{кг}/\text{мм}^2$ ): 1 — 9; 2 — 7; 3 — 5

жен находиться на оси ординат, т. е. при  $1/T = 0$ . Такая закономерность действительно наблюдается для большинства полимеров [1—4]. Однако в ряде случаев полюс смещается из нормального положения на оси ординат [1].

Изучение этого отклонения от общей закономерности, проведенное в работе [1], привело к выводу, что эффект смещения полюса в полимерах

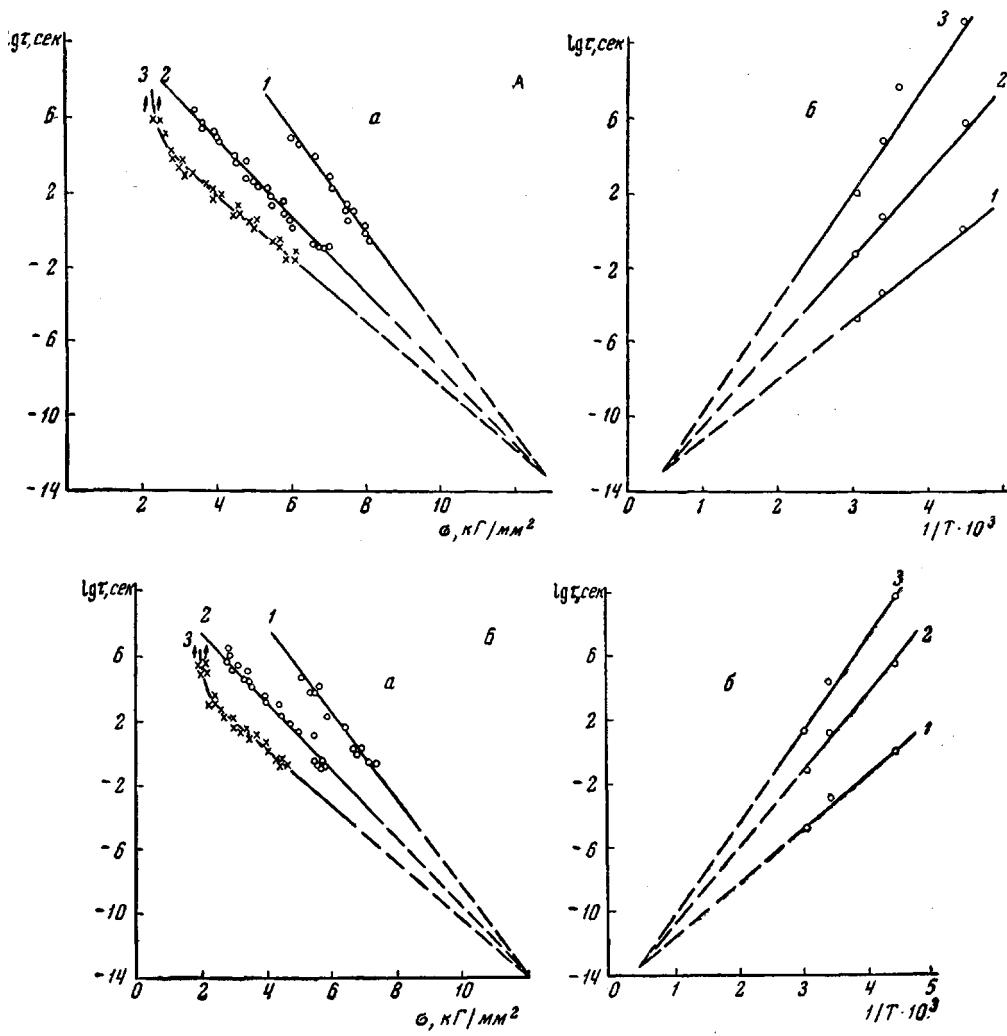


Рис. 2. Пример сильного влияния примесей на положение полюса: *A* — ПММА с 1% гидрохинона:

*a* —  $\lg \tau = f(\sigma)$  при температурах: 1 —  $-50^\circ$ ; 2 —  $18^\circ$ ; 3 —  $50^\circ$ ; *b* —  $\lg \tau = f(1/T)$  при напряжениях ( $\sigma$ ,  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ): 1 — 8; 2 — 6; 3 — 4;

*B* — ПММА с 7% дифенилметакриламида:

*a* —  $\lg \tau = f(\sigma)$  при температурах: 1 —  $-50^\circ$ ; 2 —  $18^\circ$ ; 3 —  $50^\circ$ ; *b* —  $\lg \tau = f(1/T)$  при напряжениях ( $\sigma$ ,  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ): 1 — 7; 2 — 5; 3 — 3,5

связан с развитием в них вторичных радикальных реакций. Действительно, на опыте было обнаружено, что для полимеров, деструктирующихся по закону случая, полюс находится на месте. Смещение же наблюдается у полимеров, деструкция которых не подчиняется закону случая, а протекает более сложным путем, сопровождаясь вторичными радикальными реакциями.

Чтобы убедиться, что такое предположение о причине смещения полюса в полимерах правильно, были предприняты попытки повлиять на эффект смещения полюса введением в полимеры ингибирующих и активирующих добавок, инициирующих или подавляющих вторичные радикальные реакции. Вещества, инициирующие такие реакции, должны увеличивать смещение полюса вправо от оси ординат, а вещества, подавлиющие радикальные реакции, должны уменьшать его, сдвигая полюс влево, ближе к нормальному положению на оси ординат.

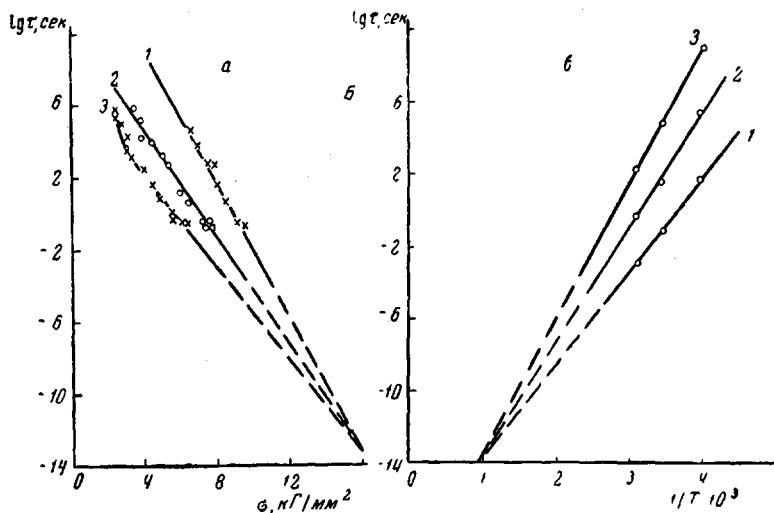
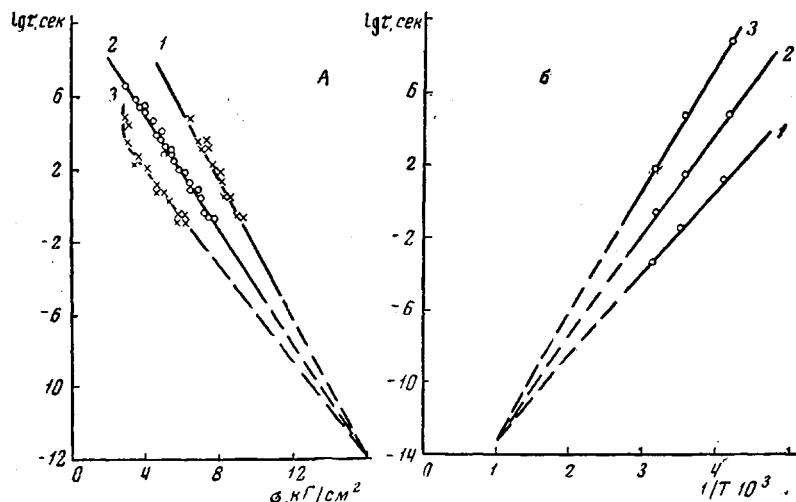


Рис. 3. Пример сравнительно слабого (по сравнению с рис. 2) влияния примесей на положение полюса: А — ПММА с 0,5% антиоксиданта:

*a* —  $\lg \tau = f(\sigma)$  при температурах: 1 —  $-25^\circ$ ; 2 —  $18^\circ$ ; 3 —  $50^\circ$ ; *б* —  $\lg \tau = f(1/T)$  при напряжениях ( $\sigma$ ,  $\text{kG}/\text{мм}^2$ ): 1 — 8; 2 — 6; 3 — 4;

*Б* — ПММА с 0,5% тинутина:

*a* —  $\lg \tau = f(\sigma)$  при температурах: 1 —  $-25^\circ$ ; 2 —  $18^\circ$ ; 3 —  $50^\circ$ ; *б* —  $\lg \tau = f(1/T)$  при напряжениях ( $\sigma$ ,  $\text{kG}/\text{мм}^2$ ): 1 — 8; 2 — 6; 3 — 4

В настоящей работе для проверки указанного предположения предпринято изучение влияния на эффект смещения полюса в полиметилметакрилате (ПММА) различных стабилизаторов, антиоксидантов, ингибиторов и инициаторов радикальных реакций.

В качестве добавок использовали известные из литературы [5—7] ингибиторы, стабилизаторы и инициаторы.

Зависимость долговечности  $\tau$  от напряжения  $\sigma$  и температуры  $T$  определяли на образцах, вырезанных из тонкой пленки ПММА. Пленку получали из раствора ПММА в дихлорэтане или ацетоне, в которых предварительно растворяли исследуемые добавки. Методика изготовления пленок и образцов, а также методы испытания на долговечность и определения положения полюса не отличались от использовавшихся ранее [1].

Результаты опытов приведены на рис. 1—4 в виде графиков зависимостей  $\lg \tau$  от  $\sigma$  (графики *a* на рис. 1—4) и пересчитанных по данным этих графиков зависимостей  $\lg \tau$  от  $1/T$  (графики *b* на рис. 1—4).

Из приведенных данных видно, что введение ингибиторов и инициаторов радикальных реакций действительно существенно влияет на эффект смещения полюса. Введение добавок, подавляющих радикальные реакции, привело к перемещению полюса влево, в сторону его нормального положения на оси ординат (рис. 2 и 3). Введение же инициатора радикальных

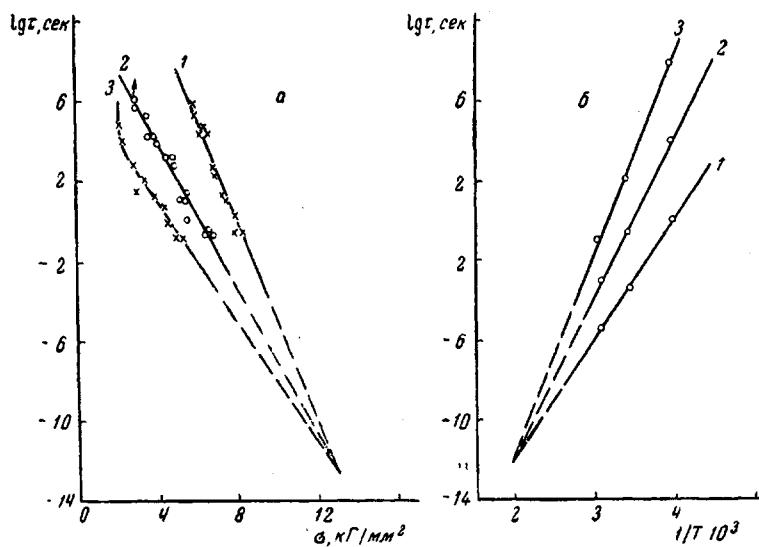


Рис. 4. Пример увеличения смещения полюса в результате введения в ПММА 2% примеси перекиси бензоила:

*a* —  $\lg \tau = f(\sigma)$  при температурах: 1 — 25°; 2 — 18°; 3 — 50°; *b* —  $\lg \tau = f(1/T)$  при напряжениях ( $\sigma$ ,  $\text{kГ}/\text{мм}^2$ ): 1 — 8; 2 — 6.5; 3 — 5

реакций (перекиси бензоила) привело к еще большему смещению полюса вправо от оси ординат (рис. 4). Опыт показал, что разные стабилизаторы и ингибиторы приводят к разным эффектам смещения полюса. Наиболее сильное влияние на положение полюса проявилось в случаях введения в ПММА 1% гидрохинона и 7% дифенилметакриламида (рис. 2)\*. При таких добавках полюс переместился от положения, соответствующего координате по оси абсцисс  $1.4 \cdot 10^3 / T$ , до положения, соответствующего координате  $0.5 \cdot 10^3 / T$ . Менее сильное, но все же заметное смещение обнаружилось при введении в ПММА 0,5% антиоксиданта — термостабилизатора \*\*, а также при введении 0,5% светостабилизатора — тинувина \*\*\*. В этих случаях полюс переместился в положение, соответствующее абсциссе  $1.0 \cdot 10^3 / T$ . Наконец, на рис. 4 приведен пример смещения полюса вправо по отношению к полюсу чистого ПММА. Подобное смещение наблюдалось в случае введения в ПММА 2% примеси перекиси бензоила. Видно, что в этом случае полюс сместился вправо до координаты  $2.0 \cdot 10^3 / T$ .

Интересно отметить, что зависимость эффекта смещения полюса от концентрации вводимых в полимер добавок также указывает на некоторую аналогию между действием стабилизаторов на термодеструкцию и на механические свойства ПММА. Этот вопрос нами подробно не изучался, однако и проведенные опыты позволяют об этом говорить.

\* Стабилизатор дифенилметакриламид был нам любезно предоставлен Т. А. Соколовой, остальные стабилизаторы и антиоксидант — Е. Н. Матвеевой.

\*\* Антиоксидант — 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет.бутилфенол.

\*\*\* Тинувин — 2-(2-окси-5-метилфенилбензокриозол).

Из работ, посвященных изучению стабилизации полимеров [5, 6], известно, что существует некоторое оптимальное количество каждого стабилизатора, введение которого обеспечивает оптимальный эффект стабилизации. Введение большего или меньшего количества данного стабилизатора уменьшает эффект стабилизации. В соответствии с этим и в наших опытах было обнаружено, что введение заведомо большего количества стабилизатора, чем оптимальное, уменьшает его влияние на эффект смещения полюса. Это было проверено нами на примере введения в ПММА большого количества гидрохинона (до 30%) и антиоксиданта (до 3%). В обоих случаях влияние примесей на положение полюса заметно уменьшилось при увеличении концентрации по сравнению с оптимальной.

В настоящей работе опыты по выяснению влияния активных добавок на температурно-временную зависимость прочности полимеров проведены только на одном полимере — ПММА. Однако можно полагать, что подобные же эффекты должны наблюдаться и на других полимерах, для которых деструкция не подчиняется закону случая и соответственно этому наблюдается эффект смещения полюса.

Приведенные экспериментальные данные, по нашему мнению, подтверждают высказанное в работе [1] предположение о том, что причиной эффекта смещения полюса в полимерах являются вторичные радикальные реакции, влияющие на скорость процесса разрушения. Эти результаты являются также дополнительным аргументом в пользу кинетических представлений о природе разрушения полимеров и, в частности, о тесной связи процесса разрушения с процессом термической деструкции полимеров.

### Выводы

1. Обнаружено влияние активных добавок на эффект смещения полюса, наблюдаемый при построении зависимостей  $\lg \tau = f(1/T)$ .

2. Показано, что ингибиторы, подавляющие радикальные реакции, смещают полюс влево в сторону к его нормальному положению на оси ординат, катализаторы же смещают полюс еще больше вправо от оси ординат. Это служит дополнительным аргументом в пользу кинетических представлений о природе разрушения полимеров и о тесной связи процессов разрушения и термической деструкции.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
4 IX 1964

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Сансирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
- Н. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
- Старение и стабилизация полимеров, Изд. Наука, М., 1964.
- С. Е. Бреслер, А. Т. Осинская, А. Т. Попов, Е. М. Соминский, С. Я. Френкель, Колloidн. ж., 20, 403, 1958.

### EFFECT OF ACTIVE ADDITIVES ON THE TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF POLYMER STRENGTH

S. N. Zhurkov, V. R. Regel, T. P. Sanjirova

#### Summary

It has been found that active additives influence the pole shift effect in  $\lg \tau - 1/T$  coordinates. Inhibitors, suppressing the radical reactions, shift the pole leftwards in the direction of its normal position on the ordinate axis, whereas initiators of the radical reaction shift it more to the right, away from the ordinate axis. This serves as additional argument in favor of kinetic concepts of the nature of polymer degradation and of the intimate relationship existing between degradation and thermal decomposition processes.