

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 6

УДК 541.64:66.081

К ТЕОРИИ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г. П. Гладышев

Показано, что химические соединения, генерируемые в результате превращения инертных веществ в полимерных композициях или изделиях и взаимодействующие с высокой скоростью с кислородом (или со свободными радикалами) с образованием инертных продуктов, стабилизируют полимерные материалы от окислительной и термической деструкции при высоких температурах.

Хорошо известно, что в последние годы усилился интерес к проблеме стабилизации полимеров [1]. Однако теоретических работ, касающихся стабилизации термостойких полимеров, очень мало, что не позволяет подбирать стабилизаторы для термостойких материалов на строгой научной основе [2—4].

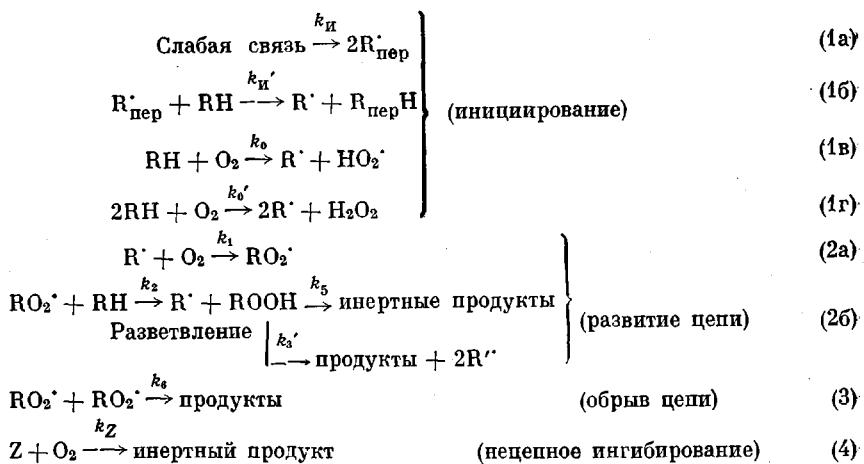
С точки зрения термодинамики часто справедливо положение о том, что стабилизирующее вещество должно быть таким, чтобы в результате стабилизации образовывались более прочные связи, чем связи, присутствие которых в полимере обуславливает его термодинамическую неустойчивость [4].

С кинетической точки зрения, для того чтобы предотвратить процесс окислительной деструкции и свести его к термической деструкции, часто протекающей с меньшей скоростью, можно ввести стабилизатор (наполнитель), обладающий при повышенной температуре высокой активностью и реагирующий с кислородом с образованием инертного продукта. Непосредственно ввести в полимерную композицию такой высокоактивный стабилизатор (например, мелкодисперсный металл с неокисленной поверхностью, реагирующий с кислородом с константой скорости 10^8 — 10^9 л/моль·сек) практически невозможно. Исключение составляют стабилизаторы, взаимодействие с кислородом которых характеризуется большим температурным коэффициентом. Такой стабилизатор может при температурах его введения в полимерную композицию быть относительно инертным и проявлять активность только при повышенных температурах. С другой стороны, высокоактивный стабилизатор можно легко генерировать непосредственно в полимере или в готовом изделии за счет превращения или распада относительно инертного соединения, заранее введенного в полимер [5—8].

Для примера рассмотрим общую кинетическую схему окислительной деструкции каучуков в присутствии такого высокоактивного стабилизатора (ингибитора) Z*.

* Рассмотрение проблемы на примере каучуков оправдано тем, что системы на их основе наиболее «чувствительны» к процессам старения; незначительные изменения густоты сетки заметным образом сказываются на физико-химических характеристиках этих систем. Отсюда ясно, что стабилизация эластомеров является более трудной задачей по сравнению со стабилизацией жесткоцепных полимеров.

Схема I



В схеме I константы элементарных реакций помечены общепринятыми индексами [1].

Покажем, что если k_Z велика, например $10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, то в реальных системах кислород практически реагирует только с Z и не участвует в других элементарных реакциях.

Для расчета примем следующие типичные значения соответствующих констант [4–9] и концентрации компонентов (250–350°): $k_o = 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$; $k_o' = 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$; $k_1 = 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$; $[RH] = 10$; $[O_2] = 10^{-4}$; $[R^{\cdot}] = 10^{-8}$; $[Z] = 10^{-1} \text{ моль/л}$.

Скорости элементарных процессов с участием кислорода равны (моль/л·сек):

$$w_{RH+O_2} = k_o[RH][O_2] = 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-4} = 10^{-5}$$

$$w_{2RH+O_2} = k_o'[RH]^2[O_2] = 10^{-3} \cdot 10^2 \cdot 10^{-4} = 10^{-5}$$

$$w_{R^{\cdot}+O_2} = k_1[R^{\cdot}][O_2] = 10^8 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-4} = 10^{-4}$$

$$w_{Z+O_2} = k_Z[Z][O_2] = 10^8 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-4} = 10^3$$

Таким образом, в типичном случае $w_{Z+O_2} \gg w_{R^{\cdot}+O_2}, w_{RH+O_2}, w_{2RH+O_2}$.

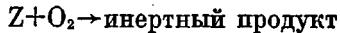
К тому же, если учесть, что равновесная концентрация $[O_2]$ в образце мала, то легко показать, что до тех пор, пока Z не прореагирует с кислородом, процессы (1в), (1г), (2а) практически не имеют значения. Более того, когда стабилизатор Z находится в мелкодисперсном состоянии и имеет размер частиц порядка 1 мкм, то даже в случае малоразвитой поверхности эффективная величина $[Z]$ (если учитывать только молекулы или атомы, находящиеся на поверхности) не более чем в 10^2 раз меньше усредненной заданной концентрации. Отсюда следует, что в такой системе при принятых значениях констант $w_{Z+O_2} = 10 \text{ моль/л}$, что также на несколько порядков больше значений $w_{R^{\cdot}+O_2}, w_{RH+O_2}, w_{2RH+O_2}$.

По мере диффузии кислорода в образец Z расходуется, и время жизни изделия определяется скоростью диффузии кислорода в образец. Расчеты показывают [4], что даже для эластомеров, коэффициенты проницаемости кислорода для которых велики и имеют значения порядка $10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}^2\cdot\text{сек}\cdot\text{атм}$ [9–11], время жизни образцов толщиной 0,1–1,0 см может достигать при 300–400° многих десятков и сотен часов.

Рассмотрим случай, когда весь диффундирующий в систему кислород взаимодействует с активным стабилизатором Z и время жизни образца определяется скоростью диффузии кислорода.

Обозначим время жизни полимера τ . Допустим, что τ есть время, в течение которого образец разрушается на 80% ($t_{80\%}$). Если образец имеет

форму пластины, то кислород диффундирует с двух сторон, и оба фронта реакции

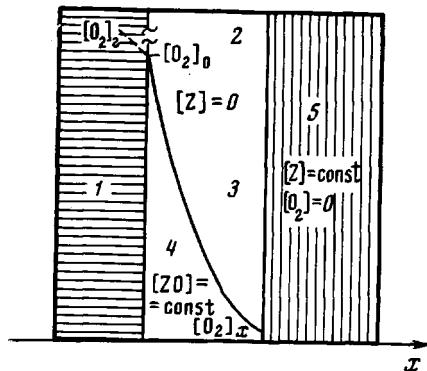


будут двигаться перпендикулярно поверхностям пластины по направлению к центру (предполагается, что диффузия Z не имеет места).

Поскольку концентрация Z велика по сравнению с величиной растворимости кислорода в образце, т. е. скорость движения зоны, разделяющей продукты реакции и реагент (Z), часто низка (по сравнению с временем насыщения образца кислородом), можно принять, что диффузия газа в об-

Схема движения фронта реакции:

1 — газовая фаза, содержащая O_2 , 2 — полимер, содержащий ZO , 3 — фронт реакции, 4 — инертный продукт ZO ($Z_n O_m$), 5 — полимер, содержащий Z ; $[O_2]_g$, $[O_2]_0$, $[O_2]_x$ — концентрация кислорода в газовой фазе, в гравитационном слое образца полимера и в зоне реакции ($[O_2]_x \rightarrow 0$) соответственно



разец протекает в стационарном режиме. На рисунке показана схема движения фронта реакции в образце полимера, стабилизированного высокоАктивным стабилизатором (наполнителем) Z . Z может быть генерирован непосредственно в образце, например, по реакции: комплекс $Z \rightarrow Z + \text{инертный продукт}$, либо введен в полимер при его получении или переработке (когда реакция Z с O_2 характеризуется высокой энергией активации).

Для рассмотренного случая справедливо

$$P = -D(\partial c / \partial x), \quad (1)$$

где P — проницаемость (количество вещества, перенесенного в единицу времени через единицу площади единичной толщины при нормальной концентрации или разности давлений), D — коэффициент диффузии, $\partial c / \partial x$ — градиент концентрации.

Далее можно записать

$$P = D_{O_2} \frac{[O_2]_0 - [O_2]_x}{x}, \quad (2)$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода, $[O_2]_0$ — концентрация на границе раздела, $[O_2]_x$ — концентрация в образце на глубине x .

Обозначим через w' удельную скорость реакции $Z + O_2$, равную числу молей Z , прореагировавшему в единицу времени на единице площади (в зоне реакции). Тогда

$$w' = [Z] \frac{dx}{dt}, \quad (3)$$

где $[Z]$ — концентрация вещества, моль/ см^3 , x — расстояние, см, t — время (удобно выражать в секундах). Поскольку скорость реакции (если принять, что моль O_2 реагирует с молем Z) равна потоку кислорода в зоне реакции, а $[O_2]_0 \gg [O_2]_x$, то можно записать

$$w' = [Z] \frac{dx}{dt} = \frac{D_{O_2} [O_2]_0}{x}, \quad (4)$$

$$x dx = \frac{D_{O_2} [O_2]_0}{[Z]} dt \quad (5)$$

Интегрирование выражения (5) дает

$$\frac{x^2}{2} = \frac{D_{O_2} [O_2]_0}{[Z]} t \quad (6)$$

Таким образом, мы пришли к выводу о том, что движение фронта реакции в образце описывается «параболическим» законом [12, 13].

Далее имеем

$$t_{80\%} = \tau = \frac{x^2}{2} \frac{[Z]}{D_{O_2} [O_2]_0} \approx \frac{l^2 [Z]}{10 D_{O_2} [O_2]_0}, \quad (7)$$

где l — толщина образца, $[Z]$, $[O_2]_0$ выражены в моль/см³.

Учитывая зависимость D_{O_2} и $[O_2]$ от температуры, имеем

$$\tau = \frac{[Z] l^2}{10 D_0 e^{-\varepsilon_D / RT} \sigma_0' e^{-\Delta H / RT}}, \quad (7')$$

где ε_D — энергия активации диффузии, ΔH — теплота растворимости газа, D_0 , σ_0' — соответствующие предэкспоненты. Однако для многих полимеров ΔH мала (от -2 до +2 ккал/моль), поэтому в общем случае можно принять

$$\tau = \frac{k' [Z] l^2}{D_0 e^{-\varepsilon_D / RT} [O_2]_0} + \tau', \quad (7'')$$

где k' — константа, определяемая стехиometрией реакций $Z + O_2$, τ' — время жизни нестабилизированного полимера.

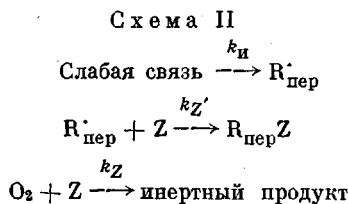
В наполненных резинах и других полимерных композициях коэффициенты диффузии при 100° могут быть малыми, имея порядок 10^{-8} и даже 10^{-9} см²/сек [9—11]. Энергии активации диффузии газов в эластомеры в интервале 0—100° имеют порядок 10 ккал/моль, а выше 100—150° ε_D заметно уменьшаются. Отсюда следует, что в случае диффузии кислорода в наполненную резину при температурах порядка 300° можно принять $D_{O_2} = 10^{-3} - 10^{-5}$ см²/сек. Пусть $[Z] = 10^{-3}$ моль/см³, $l = 0,1$ см; $D_{O_2, 300^\circ} = 10^{-4}$ см²/сек; $[O_2] = 0,5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ (если считать, что изделие эксплуатируется на воздухе и $[O_2]_{300^\circ}$ соответствует растворимости газа в образце; $\sigma = 10^{-2}$ см³/см³/атм). Приняв приведенные значения соответствующих величин и полагая, что Z взаимодействует с O₂ по реакции $Z + 1/2O_2 \rightarrow ZO$, т. е. моль кислорода взаимодействует с двумя молями Z, из (7) получаем

$$\tau = \frac{10^{-3} \text{ моль/см}^3 (0,1)^2 \text{ см}^2}{10 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3} = 10^5 \text{ сек} \approx 30 \text{ час.} \quad (8)$$

Простые вычисления демонстрируют возможность теоретического прогнозирования времени жизни полимеров, стабилизированных высокоактивными веществами. Однако они остаются, в лучшем случае, полукачественными, поскольку при выводе соответствующих выражений используется ряд допущений. Более того, надо иметь в виду, что вычисление коэффициентов диффузии и растворимости газов в полимерах при высоких температурах на основании экспериментальных измерений в области 0—100° носит чисто качественный характер. Так, уже указывалось, что в широком интервале температур закон Аррениуса для температурной зависимости D не выполним; с ростом температуры значения ε_D резко падают [14]. Поэтому для проверки справедливости выражения (6) целесообразно использовать D и σ , определенные для данной системы при заданной температуре.

Если стабилизатор Z является не только ингибитором окислительной, но и термической деструкции и взаимодействует с первичными радикалами

с образованием устойчивых соединений типа RZ, то в простейшем случае справедлива упрощенная кинетическая схема ингибиционной деструкции



В этом случае время жизни полимерного изделия также может практически определяться скоростью диффузии кислорода в образец.

Если деструкция протекает в отсутствие кислорода, то в условиях стационарности $w_{\text{и}} = w_{\text{R}_{\text{пер}}^{\cdot} Z}$. Отсюда следует, что с хорошим приближением справедливо равенство

$$2Ae^{-D/RT}f[\text{C}] = -\frac{dZ}{dt}, \quad (9)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, имеющий порядок 10^{13} сек^{-1} ; D — энергия слабой связи, примерно равная энергии активации процесса; f — эффективность выхода радикалов из клетки; $[\text{C}]$ — концентрация слабых связей; множитель 2 указывает на то, что при разрыве связи образуется два радикала.

Из выражения (9) легко оценить скорости расхода стабилизатора Z и время жизни образца.

Простая оценка τ для рассматриваемого простейшего случая может быть сделана также, если известна степень изменения молекулярного веса полимера (густоты сетки) при деструкции к моменту потери образцом необходимого комплекса свойств. Приведем пример. Допустим, что молекулярный вес полимера винильного типа, имеющего слабые связи в основной цепи, 10^3 , а степень полимеризации 10^3 и что этот полимер практически теряет заданные свойства к моменту τ_0 , когда его степень полимеризации изменяется в 2 раза. Это означает, что в среднем из $2 \cdot 10^3$ связей, присутствующих в макромолекуле, одна разорвалась. Если Z двухвалентен, т. е. взаимодействует с двумя $\text{R}_{\text{пер}}^{\cdot}$, то к моменту τ_0 его израсходуется столько же, сколько разорвалось связей. Если принять, что концентрация связей имеет порядок $2 \cdot 10 \text{ моль/кг}$, то количество разорванных связей к моменту τ_0 равно $2 \cdot 10 \text{ моль/кг} / 2 \cdot 10^3 = 10^{-2} \text{ моль/кг}$. Когда концентрация Z в образце имеет порядок 1%, т. е. 10^{-1} моль/кг , то очевидно, что стабилизатор израсходуется за время t , равное $10 \tau_0$, и время жизни образца будет увеличено в ~ 10 раз.

Приведенные схемы I и II являются упрощенными, не учитывающими возможность протекания процессов передачи цепи через стабилизатор (типа $\text{R}_1\text{R}_2 + Z \rightarrow \text{R}_1^{\cdot} + \text{ZR}_2$) и другие элементарные реакции. Однако удовлетворительное согласие расчетов с экспериментальными результатами [5—9] указывает на то, что рассмотренный механизм процессов стабилизации возможен.

Примерами веществ, которые могут быть введены в полимерные композиции при обычных температурах и активно взаимодействовать с кислородом при повышенных температурах с образованием инертных продуктов, являются некоторые неорганические сульфиды [15, 16]. Кроме того, эти вещества могут также являться хорошими «синергистами», разрушая гидроперекиси по молекулярному механизму [16].

Примерами высокоактивных стабилизаторов, генерируемых в полимерах и ингибирующих как окислительную, так и термическую деструкцию, являются мелкодисперсные (а также атомарные) металлы.

Так, мелкодисперсное железо, генерируемое в полимерных композициях на основе полисилоксанов, не только способно взаимодействовать с

кислородом с образованием Fe_2O_3 , но и может реагировать с радикалами типа $-\text{Si}(\text{R})_2\text{O}-$ с образованием прочной связи $-\text{Si}(\text{R})_2\text{O}-\text{Fe}-$.

Используя предложенный прием генерирования высокоактивных стабилизаторов (наполнителей), удается в десятки раз продлевать жизнь изделиям на основе полисилоксанов [5—9], работающим при 250—450°, карбонизированных полимеров, эксплуатируемых при температурах, превышающих 1000°, и другим полимерным композициям.

Весьма важен вопрос о сроках сохранения высокоактивного стабилизатора в полимерах при их хранении в реальных условиях при умеренных температурах (20—40°). Для рассмотренного случая (уравнение (7)) стабилизатор прореагирует с диффундирующими в образец кислородом за время порядка тысяч часов; для образца толщиной 1 см τ будет исчисляться десятками лет.

Для увеличения сроков эксплуатации и хранения полимеров, стабилизованных высокоактивными стабилизаторами, как это следует из выражения (6), целесообразно вводить наполнители или добавки, которые снижают коэффициент диффузии кислорода в образец.

Таким образом, обнаружено свойство химических соединений, генерируемых в полимерных композициях или изделиях и взаимодействующих с высокой активностью с кислородом (и свободными радикалами) с образованием инертного продукта, защищать полимерные материалы от окислительной (а также термической) деструкции. Описанное явление имеет теоретическое и экспериментальное обоснование.

Автор выражает искреннюю благодарность Н. М. Эмануэлю и К. А. Андрианову за цennую дискуссию.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Вестник АН СССР, 1969, № 7, 27; Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров, 4-я полимерная школа, Госкомитет Совмина СССР по науке и технике, 1970.
2. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями, Изд-во АН СССР, 1962.
3. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
4. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, 1972.
5. Г. П. Гладышев, ВИНТИ, Деп. № 7565—73 от 11.XII.1973.
6. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974.
7. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
8. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 221, № 2, 1975.
9. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, 20, 213, 1951.
10. Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, «Химия», 1967, стр. 193.
11. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
12. Б. Дельмон, Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», 1972, стр. 144.
13. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.
14. G. J. Atterngren, J. Polymer Sci., 5, 307, 1950.
15. К. З. Гумаргалиева, Е. В. Камзолкина, Д. Х. Китаева, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., Б16, 310, 1974.
16. Д. Х. Китаева, В. Ф. Цепалов, К. З. Гумаргалиева, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., Б16, 501, 1974.