

(1550 см⁻¹) указывает на присутствие в иономерных системах и других форм агрегатов солевых групп. Изменение контура этой полосы с повышением температуры позволяет предполагать существование целого набора агрегатов различного строения, относительное содержание которых меняется с изменением температуры.

В заключение отметим, что указанная структура полос поглощения COO⁻-иона исчезает в спектрах образцов, специально обработанных парами воды. В этом случае наблюдается широкая полоса, о которой сообщают другие авторы [3].

Таким образом, полученные данные показывают, что метод ИК-спектроскопии позволяет установить существование в иономерных системах различных форм агрегатов солевых групп. Это хорошо согласуется с существующими представлениями о строении иономеров [1], по которым солевые группы в таких системах могут находиться в виде кластеров, объединяющих большое число ионов, и в виде ионных мультиплетов (димеров, тетрамеров и большего числа ионных пар).

Исследовали сополимеры К-соли МАК и БД, содержащие 1,1; 2,4 и 4,9 мол.% соли, и К-соли каприловой кислоты. Сополимеры БД и К-соли МАК получалинейтрализацией предварительно сформованных на подложке пленок исходного сополимера при набухании в насыщенной алкоголятом смеси гексана и бензола. Степень нейтрализации пленок контролировали по ИК-спектрам поглощения в области карбильных групп. Нейтрализованные пленки отмывали от остатков реакционной смеси и сушили в вакууме при 100° в течение 1 часа. Применяемая методика позволяет достигнуть полной нейтрализации кислотных групп, а пластифицирующее действие растворителя в процессе нейтрализации обеспечивает наиболее благоприятные условия для агрегации солевых групп. Для приготовления образцов солей каприловой кислоты на полистиленовую подложку наносили разбавленные спиртовые растворы солей и выдерживали при 20° до полного испарения растворителя. Согласно [4] такие условия обеспечивают образование А-формы кристаллов солей. Спектры снимали на приборе UR-10. При обработке результатов производили графическое разделение полос с использованием функции Лоренца.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

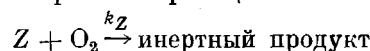
1. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
2. J. Kao, R. S. Stein, W. J. MacKnight, W. P. Taggart, G. S. Cargill, Macromolecules, 7, 95, 1974.
3. W. J. MacKnight, L. W. McKenna, B. E. Read, R. S. Stein, J. Phys. Chem., 72, 4, 1968.
4. E. V. Lewis, T. R. Lower, Acta cristallogr., B29, 702, 1969.
5. P. A. Winsor, Liquid Crystals, 3, 43, 1970.
6. J. W. Brasch, R. J. Jacobsen, Spectrochim. acta, 20, 1644, 1964.

УДК 541.64:547.1'128:546.3

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Г. П. Гладышев, К. З. Гумаргалиева, Е. Н. Овчаренко

В работах [1—5] рассмотрены особенности стабилизации термостойких полимеров и предложен метод стабилизации полимерных материалов при высоких температурах, предполагающий использование элементарной реакции «нецепного» ингибиования. Этот метод основан на том, что присутствующий в системе кислород практически реагирует только с высокоактивным стабилизатором Z по реакции



и не участвует в реакциях инициирования цепного процесса окислительной деструкции. Указанный способ предполагает генерирование такого высокоактивного стабилизатора непосредственно в полимерном материале при эксплуатации или переработке.

Данная работа посвящена стабилизации полиоргансилоксанов в присутствии мелкодисперсных меди и железа с неокисленной поверхностью с размерами частиц от атомнодисперсных до 1 мкм. В отличие от обычно используемых в качестве стабилизаторов порошков металлов с размером частиц от 20 мкм и выше более мелкодисперсные, в том числе и «атомарные» металлы, являются высокоактивными веществами, константы скорости взаимодействия с кислородом которых составляют в пересчете

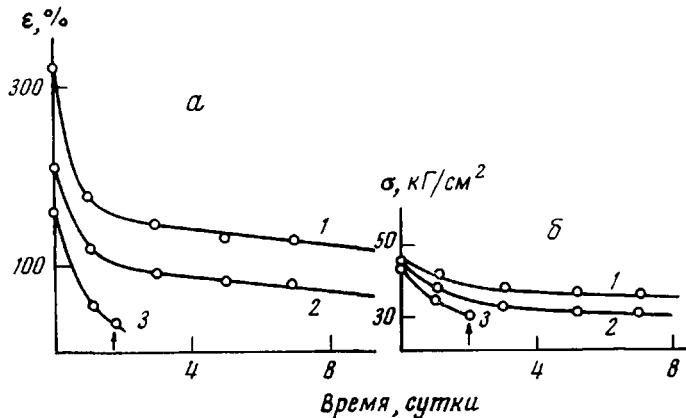


Рис. 1. Изменение относительного удлинения (а) и прочности (б) при разрыве образцов резины на основе СКТМФ при старении на воздухе при 350° (см. текст). Стрелки соответствуют полной потере физико-механических свойств образцами резины

на гомогенный процесс $10^8 - 10^9 \text{ л/моль·сек}$. При таком значении k_z величина скорости взаимодействия с кислородом при $[Z]=10^{-1}$, $[O_2]=10^{-4} \text{ моль/л}$, $w_{Z+O_2}=k_z[Z][O_2]$ имеет порядок 10^3 моль/л·сек ; эта величина на несколько порядков превосходит значения скоростей других элементарных реакций с участием кислорода [3-5] ($w_{R'+O_2}$, $w_{RH_2+O_2} \approx 10^{-4} - 10^{-5} \text{ моль/л·сек}$). При таких условиях стабилизатор расходуется по мере диффузии кислорода в образец, и время жизни образца τ (если пренебречь термической деструкцией) в общем случае определяется скоростью диффузии кислорода в полимер и концентрацией $[Z]$ [3, 4]: $\tau \approx k_d[Z]$.

Если считать, что диффузия кислорода в образец протекает в стационарном режиме, то в простейшем случае справедливо выражение

$$\tau \approx l^2 [Z] / k D_{O_2} [O_2],$$

где l — толщина образца, D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода, $[Z]$ — концентрация кислорода на границе раздела, k — безразмерный коэффициент.

Оценим значение τ для образца полисилоксановой резины в виде пластины толщиной 0,2 см. Приняв $[Z]=10^{-3} \text{ моль/см}^3$, $D_{O_2,300^\circ}=10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, $[O_2]_{300^\circ}=0,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3$, $k=10$ и считая, что Z взаимодействует с O_2 по реакции $Z+O_2 \rightarrow ZO_2$, получаем

$$\tau = \frac{10^{-3} \text{ моль/см}^3 \cdot (0,2)^2 \text{ см}^2}{10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3} = 8 \cdot 10^5 \text{ сек.} \approx 200 \text{ час.}$$

Действительно, для образцов резины на основе поливинилфенилсиликсанового каучука (СКТМФ), испытанных на старение при 350° на воздухе в присутствии стабилизатора, полученного за счет распада в полимере органических солей Cu(II) и Fe(II) (рис. 1, кривые 1, 2) соответственно, резина сохраняет рабочие свойства в течение 10 суток (толщина образца 0,2 см, концентрация стабилизатора — 10^{-3} моль/см³). Как видно, это значение времени жизни образца согласуется с вычисленной величиной τ . Стандартный образец резины, стабилизированный двуокисью титана, сохраняет эластичность и прочность в течение 2 суток (кривые 3, рис. 1)*.

Одним из экспериментальных подтверждений факта, что исследованные исходные соединения металлов разлагаются в твердой фазе (матри-

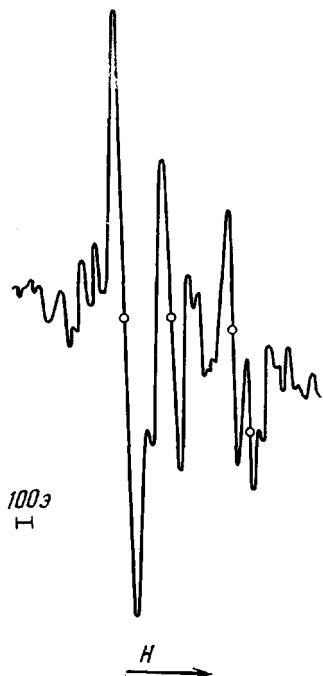


Рис. 2. Спектр ЭПР атомарной меди, полученный в результате разложения органической соли меди в твердой фазе

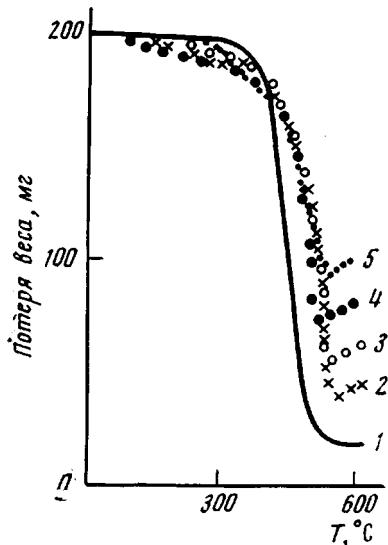


Рис. 3. Термогравиметрические кривые исходного каучука и стабилизированных образцов каучука мелкодисперсными металлами в весовом соотношении каучук : металл = 10 : 1 (см. текст)

це) с образованием атомарных металлов, могут служить спектры ЭПР. Известно [6—8], что при определенных условиях в твердых матрицах удается осуществить «захват» нейтральных атомов, которые в свободном состоянии проявляют парамагнитные свойства.

С этой целью ампулы с образцами исходных композиций, предварительно откаченные (10^{-6} torr), выдерживали определенное время при 360 — 370° , когда наблюдалось интенсивное разложение исходных соединений, затем ампулы быстро охлаждали до температуры жидкого азота непосредственно в резонаторе ЭПР-2 (чувствительность прибора

* Исходные образцы обладают различным разрывным удлинением, поскольку при введении стабилизатора прочность резины возрастает. Это в некоторой степени осложняет оценку эффективности действия стабилизатора по изменению относительного удлинения резин. Однако сопоставление этих результатов с другими характеристиками образцов позволяет разделить эффекты, связанные с пигментированием процессов деструкции (стабилизации) и изменением исходных свойств полимеров.

10^{-12} моль дифенилникрилгидразила при комнатной температуре). На рис. 2 приведен типичный спектр атомарной меди — продукта распада исходного соединения. Спектры ЭПР, полученные при разложении исходного соединения меди, оказались близкими к спектру свободных атомов меди [6]. Для атомов меди в основном состоянии характерны два перехода в области низких и высоких значений полей. Каждый из этих переходов характеризуется спектром, состоящим из двух близких линий разной интенсивности, соответствующим двум изотопам меди Cu^{63} и Cu^{65} . Приведенный спектр ЭПР атомарной меди, образующейся в результате разложения используемой органической соли, характеризуется двумя переходами в области 5710 и 4982 для Cu^{63} и 5315 э для Cu^{65} . В условиях наших экспериментов матрицей для свободных атомов служит исходное соединение. Общее количество атомов, остающихся свободными в матрице, при резком охлаждении образца до температуры жидкого азота в отдельных опытах составляло $7 \cdot 10^{17}$ частиц. При температуре жидкого азота не наблюдали изменения сигнала во времени, что свидетельствовало о неподвижности атомов в матрице при низких температурах. После нагревания до комнатной температуры спектр ЭПР полностью и необратимо исчезает, что связано с процессами агрегации атомарного металла и образованием мелкодисперской меди.

На рис. 3 приведены кривые потери веса, полученные на дериватографе системы Паулик фирмы МОМ, для полиметилвинилсилоксанового каучука (СКТВ-2) (кривая 1) и для каучука, стабилизированного мелкодисперсными $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ (кривые 4, 5). Для сравнения на рисунке приведены кривые потери веса того же полимера, стабилизированного окислами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ce}(\text{III})$ (кривые 2, 3), генерируемыми также в полимерной композиции.

Как видно из рис. 3, для стабилизованных образцов характерно следующее: температура, соответствующая 50% разложения образца, повышается в среднем на 50° ; температура начала разложения смешается в область высоких температур; уменьшается конечная глубина разложения. Во всех случаях в конце процесса разложения наблюдается увеличение в весе, соответствующее взаимодействию кислорода с образовавшимся стабилизатором Z; и на кривых ДТА идентифицируются четкие пики, соответствующие тепловыделению по реакции: $Z + \text{O}_2 \rightarrow Z\text{O}_2$.

Таким образом, в работе представлены некоторые экспериментальные результаты, показывающие, что мелкодисперсные металлы, генерированные в полимерных композициях, взаимодействуя с высокой скоростью с кислородом, стабилизируют полимерные материалы (полиорганосилоксаны) от окислительной деструкции.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Вестник АН СССР, 1969, № 7, 27; 1969, № 7, 41.
2. Н. М. Эмануэль, Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров, «Наука», 1970.
3. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, 1972.
4. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974; О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 221, 399, 1975.
5. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., A17, 1257, 1975.
6. Р. А. Житников, Н. В. Колесников, Физика твердого тела, 6, 3307, 1964.
7. G. Breit, J. J. Rabi, Phys. Rev., 38, 2082, 1931.
8. Y. Ting, H. Lew, Phys. Rev., 105, 581, 1957.