

**МЕХАНИЗМ НЕЦЕПНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ  
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСИЛОКСАНОВ  
МЕТОДОМ ЭПР**

**Г. П. Гладышев, К. З. Гумаргалиева, В. И. Севостьянов,  
О. А. Шустова**

Сравнительно недавно был обнаружен принципиально новый метод стабилизации термостойких полимеров (метод нецепного ингибиования) [1—3]. Сущность метода заключается в генерировании высокоактивного стабилизатора непосредственно в полимере из исходных инертных соединений при переработке или эксплуатации материала. Проделанный теоретический анализ показал, что время жизни полимера  $\tau \approx [Z] l^2$  ( $[Z]$  — концентрация стабилизатора,  $l$  — толщина образца) [2, 3].

Данная работа посвящена дальнейшему экспериментальному обоснованию предложенного механизма стабилизации термостойких полимеров методом ЭПР.

Исследовали триметилциклополисилоксановые (ТМЦС) пленки различной толщины (50—300 мкм) и с различным содержанием оксалата железа (II), приготовленные по методике [4]. Кинетику поглощения диффундирующего в полимер кислорода изучали при  $400 \pm 2^\circ$ . При этой температуре почти все генерированное из оксалата мелкодисперсное железо переходит в соответствующую окись. Кроме того, при  $400^\circ$  время жизни нестабилизированного образца значительно меньше  $\tau$  стабилизованных образцов [4]. Спектр ЭПР регистрировали на спектрометре ЭПР-2. Относительная ошибка  $\pm 10\%$ . Образование конечного продукта  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фиксировали по сигналу ЭПР. Симметричный синглет четко идентифицировался как сигнал от иона Fe (III) ( $g = 2,0$ ).

На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления пленок ТМЦС различной толщины (от 50 до 300 мкм) с постоянной концентрацией стабилизатора (0,4 моль/кг Fe). Для приведенных кинетических кривых характерно наличие индукционного периода в начальный момент времени

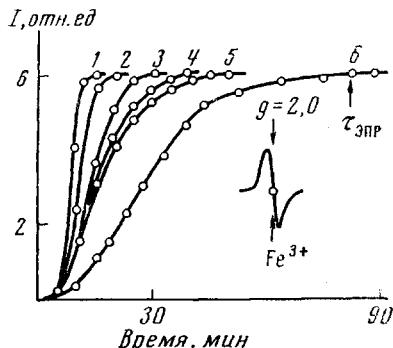


Рис. 1. Кинетические кривые окисления стабилизированных ТМЦС пленок толщиной (по амплитуде сигнала ЭПР) 50 (1), 80 (2), 100 (3), 150 (4), 160 (5) и 250 мкм (6) (на воздухе при  $400^\circ$ ,  $[\text{Fe}] = 0,4$  моль/кг)

(до  $\sim 5$  мин.), связанного, очевидно, с переходом соли железа из низшей валентности в высшую  $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}^{3+}$ . Это подтверждается изменением окраски пленок полимера после прогрева при  $400^\circ$  в течение 5 мин. (от лимонно-желтого ( $\text{Fe}^{2+}$ ) до буро-зеленого ( $\text{Fe}^{3+}$ )). Кроме того, замедленное окисление в начальный момент может быть обусловлено противотоком выделяющегося  $\text{CO}_2$  в результате термического разложения оксалатов. За время жизни ЭПР принимали время полного израсходования стабилизатора (Fe), что соответствует выходу амплитуды сигнала ЭПР на стационарный уровень (рис. 1) и свидетельствует о полном окислении мелкодисперсного железа.

На рис. 2, б представлена зависимость времени жизни  $\tau_{\text{ЭПР}}$  пленок от толщины  $l$ , которая линейна в интервале 50—300 мкм в координатах  $\tau - l^2$  (рис. 2, а).

На рис. 2, в приведена зависимость  $\tau_{\text{ЭПР}}$ , определенная из кинетических кривых окисления пленок при постоянной толщине ( $l \approx 160$  мкм), от концентрации стабилизатора  $[\text{Fe}] = 0,1 - 0,8$  моль/кг. Как видно из рисунка, зависимость  $\tau_{\text{ЭПР}} - [\text{Fe}]$  линейна в указанном интервале концентрации стабилизатора. Начальный отрезок на оси ординат соответствует времени жизни полимера в отсутствие стабилизатора  $\tau'$ .

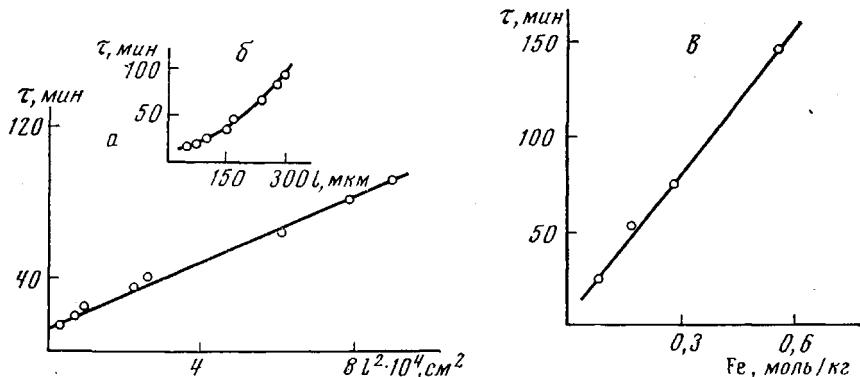


Рис. 2. Зависимость  $\tau_{\text{ЭПР}}$  образцов от  $l^2$  (а),  $l$  (б) и от концентрации стабилизатора  $[\text{Fe}]$  при окислении на воздухе при  $400^\circ$  (в)

Полученные методом ЭПР значения времени жизни для полимера  $\tau_{\text{ЭПР}}$  в пределах ошибки эксперимента совпадают со значениями времени жизни  $\tau$ , полученными другими независимыми методами (по поглощению кислорода, прочности и т. д.) [4, 5]. Линейные зависимости вида  $\tau - l^2$  и  $\tau - [\text{Z}]$  выполняются с достаточной степенью точности, что подтверждает правильность сделанных теоретических предпосылок [2, 3]. Таким образом, экспериментально обоснован ранее обнаруженный эффект стабилизации при генерировании высокоактивного вещества в полимерных композициях, обусловленный взаимодействием стабилизатора с кислородом с образованием инертных продуктов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров, 4-я полимерная школа, 1970.
2. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1972.
3. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 285, 1974.
4. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 221, 399, 1975.
5. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., A17, 1257, 1975.