

О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТРИМЕТИЛЦИКЛОПОЛИСИЛОКСАНА

Е. Н. Овчаренко, О. А. Шустова

В последние годы заметно усилился интерес к проблеме стабилизации термостойких полимеров [1—3]. В работах [4—7] было показано, что для стабилизации полимеров, эксплуатируемых при высоких температурах, можно использовать высокоактивные стабилизаторы, например, мелкодисперсные металлы, генерируемые непосредственно в изделиях.

Если константа скорости реакции взаимодействия стабилизатора Z с кислородом k_{Z+O_2} имеет порядок 10^5 — 10^6 л/моль·сек и концентрация Z достаточно высока, то скорость процесса нецепного ингибиования [5]



может быть много больше скоростей процессов инициирования и развития цепи с участием молекулярного кислорода, т. е. справедливо неравенство $w_{Z+O_2} \gg w_{RH+O_2}, w_{2RH+O_2}, w_{R\dot{+}O_2}$.

Таким образом, стабилизатор Z, взаимодействуя с диффундирующими в образец кислородом по реакции (1), будет «экранировать» сам полимер от окисления. При незначительной термической деструкции время жизни полимерного материала на воздухе будет определяться концентрацией стабилизатора Z и скоростью диффузии кислорода D_{O_2} ,

$$\tau = k [Z] l^2 / D_{O_2} \sigma, \quad (2)$$

где τ — время жизни полимера; k — константа, определяемая стехиометрией реакции (1) и особенностями полимерной системы; l — толщина образца; D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода; σ — растворимость кислорода в образце.

В работе [7] было впервые установлено, что параболическая зависимость τ от l^2 хорошо выполняется при ингибиированном старении полисилоксановых пленок на воздухе. В настоящей работе исследована зависимость времени жизни пленок на основе триметилциклополисилоксана (ТМЦС) от концентрации мелкодисперсного железа, генерированного из заранее введенного в полимер оксалата FeC_2O_4 .

В качестве опытных образцов брали пленки полимера весом $0,0500 \pm 0,0004$ г, толщиной 130 — $140 \mu m$ с содержанием от 1 до 25% оксалата железа, которые готовили следующим образом. Оксалат железа дисперсировали на бисерной мельнице в растворе олигомера ТМЦС, содержащего 1,46% гидроксильных групп ($M = 1200$). Полученную дисперсию наносили краскораспылителем на целлофан так, чтобы получить пленки нужной толщины. Целлофан с пленкой сушили при температуре 150° 2 часа, затем пленки отделяли от целлофана и досушивали их при 100° 1 час, затем при 200° — 4 часа и при 300° — 3 часа.

Время жизни полимера в зависимости от концентрации стабилизатора Fe определяли двумя способами: по растрескиванию образцов и поглощению кислорода в изотермических условиях [8]. Время жизни полимера, оцененное по началу растрескивания образца τ_p , определяли по потере в весе на торсионных весах. Эксперименты проводили при 400° , т. е. при условиях, когда время жизни нестабилизированного образца мало по сравнению с временем жизни стабилизированных пленок. Для точного определения момента разрушения образца пленку закрепляли с двух сторон в специальную рамку. При растрескивании пленка рассыпалась, что приводило к резкому изменению веса рамки с полимером. Время, соответствующее резкому изменению веса, принимали за τ_p . На рис. 1 приведена кинетика потери в весе образцами пленки ТМЦС. Видно, что использование рамки действительно позволяет четко фиксировать момент растрескивания образца.

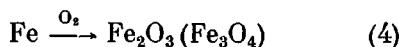
Время жизни пленок по поглощению кислорода τ_{O_2} определяли в кварцевом сосуде, который соединяли с газовой бюреткой, заполненной насыщенным раствором сульфата натрия. Сосуд с образцом опускали в заранее нагретую до температуры $400 \pm 2^\circ$ печь.

Эксперимент проводили в две стадии. Сначала в пленке из оксалата железа генерировали мелкодисперсное железо при 400° в атмосфере инертного газа



В условиях эксперимента разложение оксалата протекало в течение нескольких минут и выделяющийся углекислый газ практически не нарушал структуру пленки. После выделения CO_2 и термостатирования системы (10–15 мин.) начиналась вторая стадия эксперимента — поглощение кислорода образцом полимера, содержащим мелкодисперсное железо. Систему в течение одной минуты заполняли воздухом (отсчет времени шел с момента впуска воздуха). Так как реакционный объем после этого вновь термостатировали (увеличение объема газа), начальный период окисления зафиксировать не удалось. Однако контрольными опытами и внесением соответствующих поправок все данные были приведены к стандартной точке отсчета.

Анализ кинетических кривых (рис. 2) показал, что окисление чистого ТМЦС идет с постоянной скоростью, для пленок полимера с мелкодисперсным железом появляется индукционный период. По мере диффузии кислорода в образец железо окисляется по реакции



и кислород как бы «засасывается» образцом. После израсходования стабилизатора скорость поглощения кислорода соответствует скорости, наблюдавшейся для чистого полимера.

Значения τ_{O_2} определяли графически (рис. 2). Находили пересечение двух прямых, для которых $\operatorname{tg} \alpha_2 = 2 \operatorname{tg} \alpha_1$. Первая прямая являлась продолжением прямой, на которую «выходит» реакция после израсходования стабилизатора; вторая прямая — касательная к кривой в точке, для которой скорость реакции в 2 раза больше скорости в отсутствие стабилизатора [9]. В таблице представлены результаты по определению τ_{O_2} и τ_p , из которой видно, что количество поглощенного кислорода, рассчитанное по реакции (4), практически равно объему кислорода, поглощенному

Зависимость времени жизни пленок ТМЦС от концентрации мелкодисперсного железа

Содержание Fe, моль/кг	τ_{O_2} , мин.	τ_p , мин.	Объем кислорода, мл *		Содержание Fe, моль/кг	τ_{O_2} , мин.	τ_p , мин.	Объем кислорода, мл *	
			вычислено	найдено				вычислено	найдено
0,08	—	10	—	—	0,83	63	60	0,76	0,90
0,17	—	20	—	—	1,11	78	—	1,00	1,02
0,28	23	28	0,28	0,34	1,38	94	—	1,28	1,33
0,56	46	49	0,50	0,60					

* Объем кислорода вычислен по реакции (4) из расчета на образование 100% Fe_2O_3 .

образцом за время τ_{O_2} . Некоторые отклонения от расчетных значений связаны с дополнительным поглощением кислорода поверхностными слоями пленки после израсходования стабилизатора. Из полученных результатов вытекает, что при окислении стабилизированного образца сначала идет только реакция (4), а сам полимер начинает окисляться только после того, как весь стабилизатор израсходован.

Таким образом, если индукционный период τ_{O_2} принять за время жизни полимера τ , то

$$\tau \equiv \tau_{O_2} = \tau_p = k' [\text{Fe}] + \tau', \quad (5)$$

где k' — константа, τ' — время жизни образца без стабилизатора.

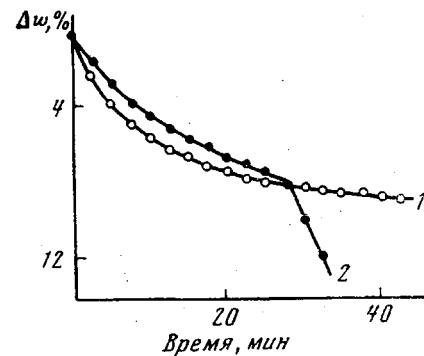


Рис. 1. Кинетика потери в весе образцов пленок ТМЦС, содержащих 0,28 моль/кг Fe на алюминиевой фольге (1) и закрепленных в рамке (2)

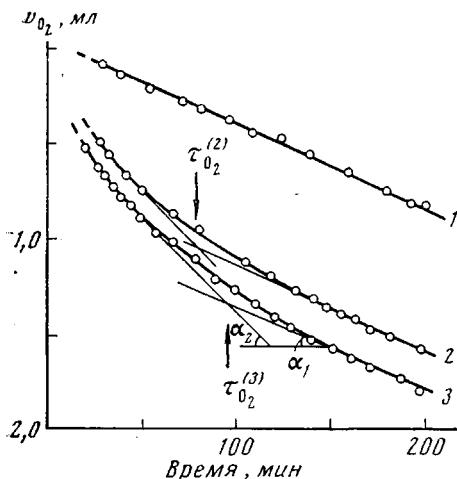


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода воздуха нестабилизированным образцом (1) и пленками, стабилизованными 11,1 (2) и 1,38 моль/кг Fe (3) при 400°

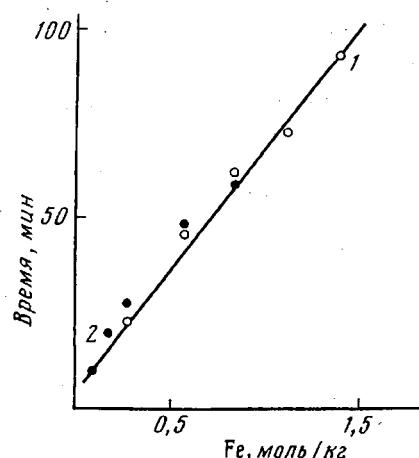


Рис. 3. Зависимость времени жизни образцов ТМЦС, стабилизированных мелкодисперсным железом, от концентрации последнего. Значения времени жизни пленок определены по поглощению кислорода (1) и по расщеплению пленок (2)

Из рис. 3 видно, что зависимость (5) хорошо выполняется. Значения времени жизни полимера, найденные по τ_p и τ_{O_2} , хорошо согласуются и соответствуют значениям времени жизни полимера, определенным методом ЭПР [10].

Таким образом, время жизни полимерной пленки, определенное по потере механических свойств, τ_p хорошо согласуется с τ_{O_2} , что подтверждает предложенный в работах [4—7] механизм стабилизации в присутствии высокоактивных акцепторов кислорода.

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. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями, Изд-во АН СССР, 1972.
3. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхэма, «Мир», 1965.
4. Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1972.
5. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 215, 285, 1974.
6. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., А17, 1257, 1975.
7. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 221, 1975.
8. L. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, 1965, p. 116.
9. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. В. Пиотровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1973.
10. Г. П. Гладышев, К. З. Гумаргалиева, В. И. Севостьянов, О. А. Шустова, Высокомолек. соед., Б17, 862 1975.