

ЛИТЕРАТУРА

1. Губанов А. И., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 4, с. 928.
2. Чевычелов А. Д. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 1, с. 49.
3. Томашевский Э. Е. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 11, с. 3202.
4. Салганик Р. Л. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 5, с. 1336.
5. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 710.
6. Журков С. Н., Петров В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1316.
7. Bartenev G. M., Savin E. S. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 10, S. 641.
8. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Золотаревский Н. Ю. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 5, с. 1545.
9. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 461.
10. Plakida N. M., Siklos T. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 33, p. 113.
11. Шиклош Т., Аксенов В. Л. Об устойчивости линейной цепочки. Дубна: 1971. 11 с. (Препринт / Объединенный ин-т ядерных исследований, Р4-5831).

Институт физической химии АН СССР
Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4.VI.1981

УДК 541.64:542.943

ОКИСЛЕНИЕ γ -ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АНТИОКСИДАНТА АМИННОГО ТИПА

Плешанов В. П., Берляйт С. М., Богаевская Т. А.,
Шляпников Ю. А.

Радиационная модификация ПЭ приводит к значительному повышению его теплостойкости: материал сохраняет приданную ему до облучения форму при температурах, значительно превышающих температуру плавления необлученного ПЭ. Однако практическое применение модифицированного ПЭ при повышенных температурах ограничивается низкой его устойчивостью к термоокислению.

Вопросам стабилизации радиационно-модифицированного ПЭ посвящен ряд исследований [1, 2], однако кинетические закономерности расходования антиоксидантов в ходе облучения и последующего за облучением окисления изучены недостаточно. Ранее мы показали [3], что в облученном ПЭ сильно понижается эффективность фенольного антиоксиданта. Это выражается в повышении его критической (неработающей) концентрации $i_{kp\ 1}$, в появлении и последующем понижении с поглощенной дозой излучения верхней критической концентрации $i_{kp\ 2}$, а также в увеличении эффективной константы скорости расходования антиоксиданта.

Представляло интерес исследовать кинетику окисления облученного ПЭ в присутствии антиоксиданта, принадлежащего к классу ароматических аминов.

В настоящей работе изучено окисление линейного ПЭ, содержащего меньше одной группы CH_2 на 1000 мономерных звеньев, полученного по методу [4] ($[\eta] = 1,2 \text{ дL/g}$ (декалин, 403 К)). Полимер облучали γ -излучением ^{60}Co до поглощенных доз от 0,1 до 2,0 МГр, мощность излучения 4,5 Гр/с. Окисление проводили при 473 К и давлении кислорода 400 ГПа. Антиоксидантами служили N-фенил-N-циклогексиль-n-фенилендиамин (ФЦГА) и его смесь с дилаурилтиодипропионатом (ДЛТП). Методы приготовления смесей и изучение процесса окисления описаны в работе [5].

При облучении ПЭ внесенные в него антиоксиданты расходуются. Изменение концентрации ФЦГА во время облучения ПЭ при двух разных начальных концентрациях (0,02 и 0,04 моль/кг) показано на рис. 1. На кривых рисунка можно выделить два участка: в начале облучения антиоксидант расходуется с высокой скоростью, а при некоторой дозе облучения скорость расходования антиоксиданта резко понижается (от $8 \cdot 10^{-2}$

до $0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/МГр). Из рис. 1 также видно, что значительная часть антиоксиданта расходуется уже при небольших дозах облучения.

Продукты, остающиеся в облученном полимере после удаления из него неизрасходовавшегося антиоксиданта отгонкой в вакууме, могут тормозить реакцию окисления ПЭ (рис. 2). Период индукции окисления образцов, содержащих продукты радиолиза ФЦГА, сначала растет с дозой облучения, а затем, пройдя через максимум, понижается. Таким образом, нелетучие продукты радиолиза, обладающие антиокислительными свойствами, сами не устойчивы к действию γ -радиации и расходуются в ходе дальнейшего облучения. Часть этих продуктов образует химические связи с макромолекулами ПЭ: экстракция горячим толуолом (363 К, 2 ч), при кото-

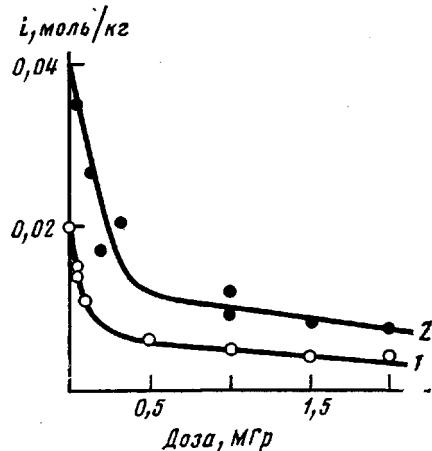


Рис. 1

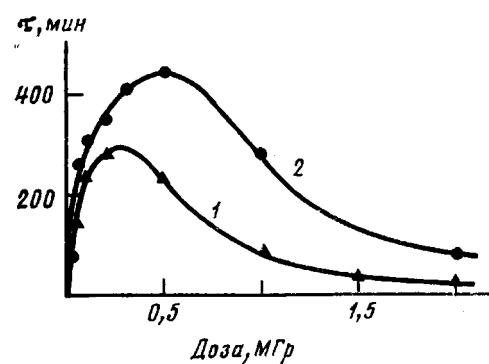


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации антиоксиданта в ходе γ -облучения ПЭ при различных начальных концентрациях 0,02 (1) и 0,04 моль/кг (2)

Рис. 2. Зависимость периодов индукции окисления облученного ПЭ после удаления неизрасходованного антиоксиданта от дозы облучения при начальных концентрациях 0,02 (1) и 0,04 моль/кг (2). Здесь и на рис. 3 и 4 температура окисления 473 К, $P_{O_2} = 400$ ГПа

рой из облученного до 0,3 МГр полимера удаляется весь неизрасходованный ФЦГА и растворимые продукты его радиолиза, приводит к сокращению периодов индукции лишь на 15–20% по сравнению с образцами, из которых ФЦГА был отогнан в вакууме. Имеющиеся у нас данные недостаточны для объяснения сложной зависимости скорости расходования антиоксидантов в ходе облучения.

В последующих опытах мы вносили антиоксидант в ПЭ после облучения.

Как видно из рис. 3, где показана зависимость периодов индукции τ от концентрации ингибитора i , облучение ПЭ приводит к понижению эффективности действия ФЦГА при окислении. Форма кривых на рис. 3 соответствует теоретической формуле [6]

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k_{ef}} \ln \frac{i_0}{i_{kp}}, \quad (1)$$

где τ_{kp} – значение τ при $i_0 = i_{kp}$, а k_{ef} – эффективная константа скорости расходования антиоксиданта.

Формула (1) была выведена в предположении, что выше критической концентрации ($i_0 > i_{kp}$) антиоксидант расходуется по закону первого порядка ($-di/dt = k_{ef}i$).

Кривые изменения концентрации ФЦГА в периоде индукции окисления ПЭ для разных доз облучения показаны на рис. 4. Из рисунка видно,

что значительная часть антиоксиданта (тем большая, чем выше доза облучения ПЭ), расходуется в первые минуты окисления, после чего расходование антиоксиданта замедляется. Резкое (почти скачкообразное) расходование антиоксиданта в первые минуты окисления нельзя объяснить реакциями ингибитора со свободными радикалами и новыми функциональными группами, накапливающимися в полимере в ходе облучения. Концентрация свободных радикалов невелика (до $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг при дозе 1,0 МГр) и реакцией с ними можно объяснить лишь ~10% наблюдаемого скачка. Кроме того, опыты показывают, что при смешении облученного полимера с антиоксидантом его концентрация в ходе последующего хранения на воздухе (несколько суток) практически не изменяется.

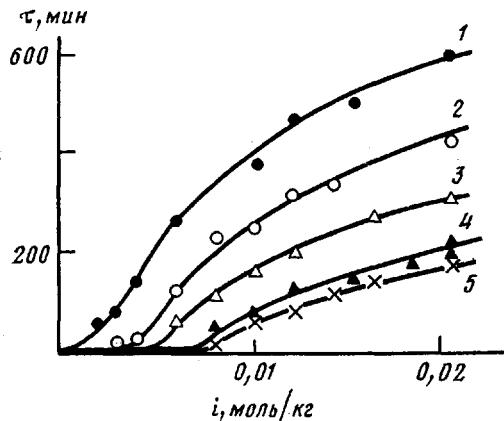


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость периодов индукции окисления ПЭ от концентрации антиоксиданта ФЦГА при дозах облучения 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) и 2,0 МГр (5)

Рис. 4. Изменение концентрации антиоксиданта ФЦГА в периоде индукции окисления ПЭ при дозах облучения 0 (1), 0,1 (2), 1,0 (3) и 2,0 МГр (4)

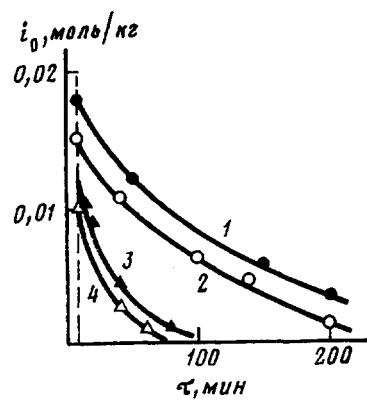


Рис. 4

Таким образом, наблюдаемый характер расходования антиоксиданта свидетельствует о появлении в облученном ПЭ верхней критической концентрации ФЦГА [7, 8], выше которой этот антиоксидант не тормозит окисление. Верхняя критическая концентрация появляется в результате участия антиоксиданта в побочных реакциях, сопровождающих ингибированное окисление полимера [8]. В интервале между двумя критическими концентрациями ФЦГА расходуется по закону, близкому к закону первого порядка.

Изменение параметров ингибированного окисления ПЭ с дозой облучения показано в таблице. Верхняя критическая концентрация ФЦГА понижается, а нижняя критическая концентрация возрастает с дозой облучения. При дозах облучения выше 2,0 МГр данный антиоксидант перестает тормозить окисление ПЭ. Облучение также увеличивает скорость расходования антиоксиданта во время окисления. В таблице приведены значения эффективных констант скоростей расходования ФЦГА $k_{\text{аф}}_1$, вычисленных по формуле (1), и $k_{\text{аф}}_2$ найденных по кривым расходования антиоксиданта в периоде индукции. Различие в величинах эффективных скоростей, вычисленных этими двумя способами, объясняется несовершенством формулы (1), не учитывающей верхней критической концентрации и участия продуктов окисления антиоксиданта в обрыве цепи. Из таблицы также следует, что рабочий интервал концентраций, в котором данный антиоксидант эффективно тормозит окисление, сужается с дозой облучения, а выше 2,0 МГр этот интервал сокращается до нуля: антиоксидант перестает тормозить окисление ПЭ.

Существуют вещества, разрушающие гидроперекисные группы в окис-

ляющемся полимере без образования свободных радикалов. Введение в ПЭ одного из таких веществ (органического сульфида ДЛТП) приводит к расширению интервала концентраций ФЦГА, в котором этот антиоксидант тормозит окисление облученного до 1,0 МГр ПЭ. Одновременно понижается константа скорости расходования ФЦГА, рассчитанная по данным прямых измерений (таблица).

Таким образом, радиационное модифицирование значительно снижает ингибирующую способность ароматических аминов, введенных в ПЭ

Зависимость критических концентраций и эффективных констант скоростей расходования ФЦГА от поглощенной дозы излучения

Параметры	Значения параметров при дозе γ -облучения, МГр				
	0	0,1	1,0	2,0	1,0 *
$i_{kp\ 1} \cdot 10^3$, моль/кг	—	15	12	10	17
$i_{kp\ 2} \cdot 10^3$, моль/кг	3,0	4,0	6,6	7,7	4,0
$k_{af\ 1} \cdot 10^4$, с ⁻¹	0,6	0,6	0,9	1,1	1,2
$k_{af\ 2} \cdot 10^4$, с ⁻¹	1,1	1,3	6,6	8,2	1,6

* С добавкой 0,2 моль/кг ДЛТП.

как до, так и после облучения. Добавка разрушителя гидроперекиси частично восстанавливает эффективность антиоксидантов. Однако в отличие от алкилфенолов амины способны с большими скоростями реагировать с гидроперекисями полимеров [9], конкурируя с реакцией гидроперекисей с сульфидами. Поэтому эффективность сульфида в присутствии ФЦГА оказывается заметно более низкой, чем в присутствии антиоксидантов фенольного типа [3].

ЛИТЕРАТУРА

- Князев В. К., Сидоров И. А. Облученный полиэтилен в технике. М.: Химия, 1974, с. 92.
- Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973, с. 138.
- Богаевская Т. А., Плешанов В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1579.
- Belov G. P., Belova V. N., Raspopov L. N., Kissin Y. V., Brikenstein K. M., Chirkov N. M. Polymer, 1972, v. 3, p. 681.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1228.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсуева Е. С. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, № 11, с. 1966.
- Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 769.
- Shlyapnikov Yu. A. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 337.
- Пудов В. С., Нейман М. Б. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 5, с. 932.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
8.VI.1981

УДК 541(127+64):536.4

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТОВ МЕЖДУ НИМИ

Веснай Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В.

В работе [1] на основании изучения влияния дисперсионной среды на процесс образования пленок из дисперсий частично омыленного сополимера винилацетата с винилхлоридом в нормальных парафинах было показано, что в зависимости от летучести дисперсионной среды, инертной