

## ОКИСЛЕНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕВЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

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

Синергизм — явление, при котором смесь двух или нескольких антиоксидантов тормозит окисление эффективнее, чем любой из компонентов смеси, взятый в отдельности в концентрации, равной суммарной концентрации смеси, широко используют на практике для стабилизации полимерных и других материалов [1, 2]. Возможны различные механизмы синергизма, однако на практике чаще всего используют синергизм между двумя типами антиоксидантов: ингибиторами цепной реакции, которые обрывают цепи, реагируя со свободными радикалами, и разрушителями гидроперекисных групп [3, 4]. Синергизм всегда характеризуется наличием максимума на кривой состав — период индукции окисления, лежащего выше всех точек кривой, или минимума на кривой состав — скорость окисления. Нередко в литературе встречается определение синергизма как отклонения опытной зависимости на диаграмме состав смеси — период индукции окисления от закона аддитивности [5, 6]. Такое определение некорректно, так как аддитивность предполагает независимость действия друг от друга стабилизаторов в их смеси, что в действительности никогда не наблюдается.

Явление синергизма было подробно исследовано на примере окисления ПП, тогда как синергизм при окислении других полимеров исследован недостаточно, а работы по изучению синергизма в  $\gamma$ -облученных полимерах носят качественный характер [7].

Ранее мы показали, что  $\gamma$ -облучение ПЭ приводило к резкому понижению его стабильности в условиях ингибированного окисления [8, 9]. В настоящей работе рассмотрено влияние смесевых антиоксидантов на окисление ПЭ, облученного  $\gamma$ -излучением до различных поглощенных доз. Цель работы — выяснение возможности ослабления вредных последствий действия  $\gamma$ -излучения на термостабильность ПЭ. В отличие от большинства предыдущих работ, в которых изучали синергизм между слабыми антиоксидантами — ингибиторами цепной реакции и восстановителями гидроперекиси, в настоящей работе синергизм исследовали на примере смесей сильных антиоксидантов.

В работе использовали линейный ПЭ с числом групп  $\text{CH}_2$  менее 0,5 на 1000 атомов углерода, полученный по методу работы [10]; характеристическая вязкость 1,2 дL/g (декалин, 135°). Полимер в виде нестабилизированного порошка облучали  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  в вакууме. Антиоксидантами служили ингибиторы 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (МБФ) и N-фенил-N'-циклогексил-N-фенилendiамин (ФЦГА) и их смеси с разрушителем гидроперекиси — дилаурилтиодипропионатом (ДЛТП). Антиоксиданты и их смеси вводили в порошок ПЭ после облучения. Образцы окисляли при 200° и давлении кислорода 400 кПа. Методы исследования процесса окисления полимера описаны ранее [11].

На рис. 1 представлены диаграммы состав — период индукции окисления для ПЭ, облученного различными дозами  $\gamma$ -излучения. Как видно из рисунка, в случае обоих антиоксидантов в необлученном и неглубоко облученном ПЭ (до 10 Мрад) наблюдаются четкие максимумы в зависимости от состава. При увеличении дозы облучения до 50 Мрад максимум либо становится нечетким (МБФ), либо отвечающий максимуму период индукции окисления становится ниже периода индукции для чистого ФЦГА, т. е. синергизм не наблюдается. Как в необлученном, так и в облученном полимере ФЦГА является более эффективным антиоксидантом, чем МБФ. По сравнению с МБФ положение максимума на кривой в случае

ФЦГА смешено в область более низких концентраций антиоксиданта, обрывающего цепи. Это можно объяснить большей величиной константы скорости обрыва цепи диамином, т. е. большей его антиокислительной активностью [12].

Интересной особенностью диаграмм состав — период индукции окисления для облученного ПЭ в случае использования смесей на основе ФЦГА

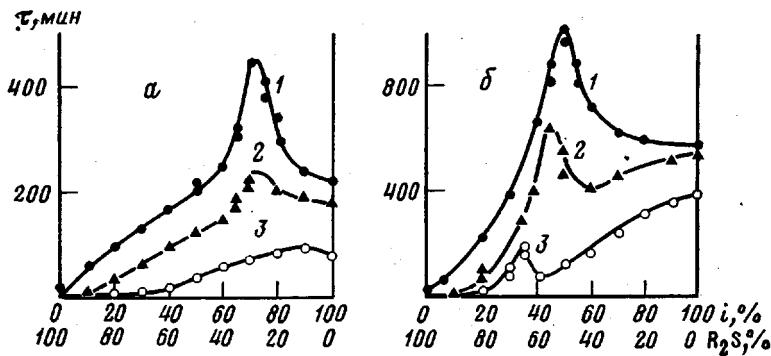


Рис. 1. Зависимость периода индукции  $\tau$  окисления необлученного (1) и  $\gamma$ -облученного до 10 (2) и 50 Мрад (3) ПЭ от состава смесей МБФ и ДЛТП (а) и ФЦГА и ДЛТП (б) при суммарной концентрации 0,02 моль/кг. Здесь и далее  $P_{O_2}=400$  кПа, 200°

является появление минимумов, отсутствующих на диаграммах для МБФ и для необлученного полимера в присутствии ФЦГА.

Появление на кривых состав — период индукции окисления наряду с максимумами минимумов в литературе не было описано. Чтобы понять причину появления минимумов, надо иметь в виду, что нижняя критическая концентрация основного антиоксиданта, т. е. ФЦГА, зависит от концентрации разрушителя гидроперекиси ДЛТП. Результаты опытов, приведенных на рис. 1, б (кривая 3), можно объяснить, если предположить, что критическая концентрация ФЦГА с ростом концентрации ДЛТП убывает нелинейно.

В соответствии с теорией критических явлений [3, 4] при увеличении суммарной концентрации антиоксидантов эффект синергизма увеличивается. Такая же закономерность наблюдается и для облученных полимеров (рис. 2): максимумы становятся более отчетливыми, а минимальные значения периода индукции возрастают с суммарной концентрацией более чем пропорционально ее величине.

Изменение концентраций МБФ и ФЦГА во время периода индукции окисления ПЭ изучали в условиях, когда начальные концентрации основного антиоксиданта и разрушителя гидроперекиси равны между собой и составляли по 0,02 моль/кг для смеси МБФ и по 0,01 моль/кг — для смеси ФЦГА и ДЛТП (рис. 3, а, б).

Кривые расходования антиоксиданта как в необлученном, так и в облученном полимерах трансформируются в прямые линии в координатах первого порядка  $\lg(i_0/i)$  — время. Эффективные константы скорости расходования антиоксидантов увеличиваются с дозой облучения. Критические концентрации, определяемые в конце периодов индукции, когда скорость расходования антиоксиданта резко возрастает, увеличиваются с дозой облучения (таблица). Из приведенных данных видно, что во всех случаях добавка ДЛТП понижает эффективную константу скорости расходования антиоксиданта и его критическую концентрацию, т. е. ту минимальную концентрацию, начиная с которой антиоксидант тормозит окисление полимера. Из этих же данных следует, что кинетические параметры, характеризующие антиокислительное действие ФЦГА, более чувствительны к дозе облучения, чем аналогичные параметры для бифенола МБФ. Это

**Влияние  $\gamma$ -облучения на нижнюю критическую концентрацию антиоксидантов и их смесей  $i_{kp}$  и эффективную константу их расходования  $k_{\text{эфф}}$**

Состав *	Общая концентрация, моль/кг	$i_{kp} \cdot 10^4 (\text{моль}/\text{кг})$ $k_{\text{эфф}} \cdot 10^4 (\text{с}^{-1})$ при дозе $\gamma$ -облучения, Мрад			
		0	10	50	100
МБФ	0,02	10/2,5	50/3,4	67/5,6	75/9
МБФ+ДЛТП	0,04	6,0/1,2	8,2/2,6	10,0/4,0	—
ФЦГА	0,01	5,0/1,1	40/1,3	—	66/6,6
ФЦГА+ДЛТП	0,02	0,6/0,8	1,0/1,2	4,8/3,6	—

\* Смеси содержат равные мольные доли антиоксиданта и разрушителя гидроперекиси.

можно объяснить более низкими концентрациями ДЛТП в смесях, содержащих ФЦГА.

На рис. 4, а показана зависимость периода индукции окисления ПЭ, облученного разными дозами  $\gamma$ -излучения, в присутствии достаточно высоких концентраций МБФ (до 0,24 моль/кг). На рис. 4, б приведена аналогичная зависимость для смеси антиоксидантов, состав которого соответствует максимуму синергического эффекта (70% МБФ и 30% ДЛТП). Из сравнения рис. 4, а и б видно, что смесь ведет себя подобно индиви-

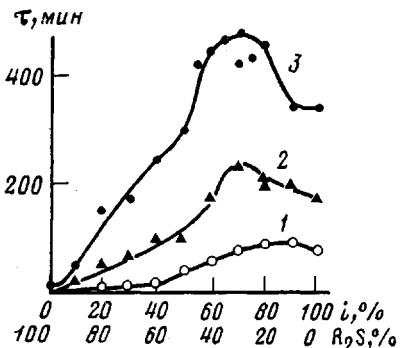


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления  $\gamma$ -облученного до 50 Мрад ПЭ от соотношения МБФ и ДЛТП при их общей концентрации 0,02 (1), 0,04 (2) и 0,08 моль/кг (3)

Рис. 3. Расход антиоксидантов МБФ при  $i_0=0,02$  моль/кг (а) и ФЦГА при  $i_0=0,01$  моль/кг (б) во время периода индукции окисления необлученного (1) и  $\gamma$ -облученного до 10 (2) и 50 Мрад (3) ПЭ; 4–6 – то же в координатах  $\lg(i_0/i)$  – время

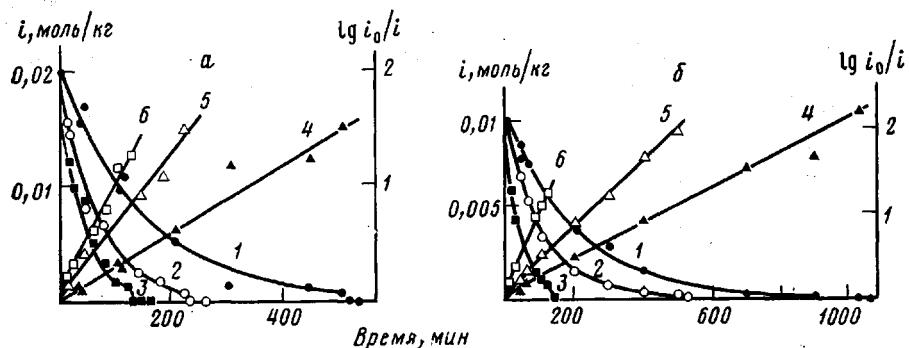


Рис. 3

дуальному антиоксиданту: у нее имеется нижняя критическая концентрация, выше которой смесь заметно превышает по эффективности индивидуальный МБФ. В отличие от индивидуальных антиоксидантов зависимость периода индукции от концентрации смеси для облученного полимера не описывается теоретической формулой:  $\tau = \tau_0 + \frac{1}{k_{\text{эфф}}} \ln \frac{i_0}{i}$ , согласно кото-

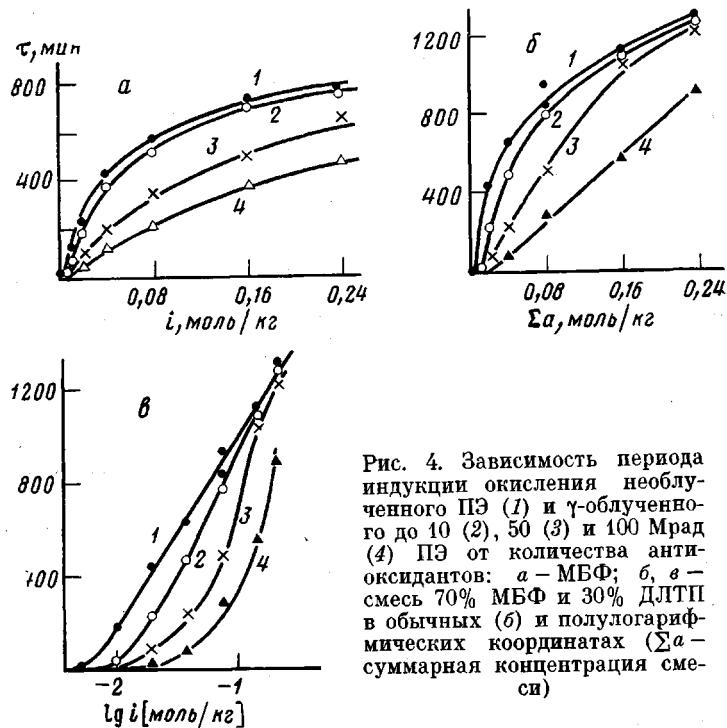


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления необлученного ПЭ (1) и  $\gamma$ -облученного до 10 (2), 50 (3) и 100 Мрад (4) ПЭ от количества антиоксидантов: а — МБФ; б, в — смесь 70% МБФ и 30% ДЛТП в обычных (б) и полулогарифмических координатах ( $\Sigma a$  — суммарная концентрация смеси)

рой зависимость периода индукции окисления от концентрации антиоксиданта при  $i > i_{kp}$  должна трансформироваться в прямые линии в координатах  $lg i_0/i - \tau$ . С увеличением суммарной концентрации смесевого антиоксиданта кривые, отвечающие разным дозам облучения, сближаются (рис. 4, в).

Таким образом, смеси разрушителя гидроперекиси и сильного фенольного или аминного антиоксиданта являются более эффективными стабилизаторами облученного ПЭ, чем индивидуальные антиоксиданты в отдельности.

Понижение эффективности индивидуального антиоксиданта в облученном полимере по сравнению с необлученным связано с накоплением в них новых функциональных групп: двойных связей, спивок и т. п. Эти изменения способствуют появлению в полимере в ходе его последующего окисления более стабильных, чем радикалы  $-\dot{CH}-$ , аллильных и третичных радикалов, а также уменьшению подвижности сегментов макромолекул. Все это в свою очередь понижает скорость рекомбинации первичных радикалов, образующихся при распаде гидроперекисных групп, и повышает их выход из «клетки», т. е. возрастает роль гидроперекисей в генерировании свободных радикалов. По этой причине в облученном полимере возрастает роль разрушителей гидроперекисей в качестве компонента смесевого антиоксиданта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Хим. физика, 1982, № 1, с. 91.
2. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 29.
3. Shlyapnikova I. A., Miller V. B., Shlyapnikov Yu. A. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 3, p. 331.
4. Shlyapnikov Yu. A. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, № 2, p. 337.
5. Ершов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2706.
6. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустрова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979, с. 205.
7. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973, с. 146.

8. Богаевская Т. А., Плешанов В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1579.
9. Плешанов В. П., Берлянт С. М., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 627.
10. Belov G. P., Belova V. N., Raspopov Z. N., Kissin Y. V., Brikenstein K. M., Chirkov N. M. Polymer J., 1972, v. 3, № 5, p. 681.
11. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Громов Б. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 9, с. 1409.
12. Мескина М. Я., Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 5, с. 1124.

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

Поступила в редакцию  
17.VIII.1982

УДК 541(64+12.036)

## КРИОМОДИФИКАЦИЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Булатникова Л. И., Попова Е. В., Беляцкая О. Н.,  
Гуль В. Е.**

Как было показано ранее, криолитическое воздействие на растворы полимеров [4], в частности на водные растворы ПВС, на стадии процесса пленкообразования приводит к изменению свойств растворов и характеристик полимера [2, 3]. При этом изменяется структура полимера на молекулярном уровне (развиваются процессы деструкции и структурирования) и его надмолекулярная организация, что несомненно должно отразиться на свойствах сформированных пленок.

Цель настоящей работы — исследование влияния криолитического воздействия на комплекс физико-механических и физико-химических свойств формируемых пленок.

Объектами исследования служили пленки, полученные из 10%-ных водных растворов ПВС марок 7/2 (ГОСТ 10779-69) и 16/1 (ГОСТ 10779-78). Пленкообразование проводили при 255 К со скоростью замораживания 0,02 град/с. Длительность криовоздействия 1–10 сут. Остаточную влагу удаляли с помощью лиофильной сушки. В качестве контроля использовали пленки, полученные из раствора той же концентрации при 293 К.

При замораживании пленкообразующей системы ПВС — вода проходит распад ее на две фазы: образуется «ячеистый» каркас полимера и почти чистый растворитель, распределенный в нем в виде капель [4]. Рост, разрушение и перестройка кристаллов льда внутри замораживаемого геля и вследствие этого изменение напряженности системы способствуют сближению макромолекулярных цепей вплоть до образования «лент» между кристаллами льда.

Механоинициированные химические превращения полимера приводят к образованию поперечных связей, привесков, разветвленных цепей полимера, что сказывается на увеличении числа «проходных» цепей в межфибриллярных областях, обусловливающих нарушение упорядоченности расположения макромолекул, и ведет к снижению плотности их упаковки. Снижению степени упорядоченности макромолекул ПВС способствует сам факт формирования структур пленок при низкой температуре, при которой затруднена подвижность цепей полимера.

Результаты исследования плотности пленок свидетельствуют о резком изменении этой величины для пленки, полученной криоформированием, до  $0,8 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> по сравнению с  $1,36 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> для пленки, сформированной при 293 К. Протекание процессов аморфизации структуры полимера при криолизе подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1). Как видно, для пленки, полученной при 293 К, полоса поглощения 1146 см<sup>-1</sup>