

Оба циклополимера при нагревании их водных растворов при 58° выпадают в осадок и вновь растворяются при охлаждении. Такое поведение указывает на возможную аналогию с поли-1,2-диметоксиэтиленом, обнаруживающим в разбавленных водных растворах конформационный переход клубок — глобула [8].

Интерпретация механизма циклополимеризации дивиниловых эфиров полиэтиленгликолей пока затруднительна. Возможно, имеет значение специфический электронный эффект, отмеченный одним из авторов настоящего сообщения при исследовании реакции электрофильного присоединения спиртов к виниловым эфирам [9].

Дивиниловые эфиры получали прямым винилированием гликолов ацетиленом при повышенном или атмосферном давлении [10]. Мономеры подвергали дополнительной очистке последовательной перегонкой над NaBH_4 , LiAlH_4 (по 5% от веса мономера) и над металлическим натрием в сосуд Шленка.

Растворители подвергали очистке по общепринятым в катионной полимеризации методикам. $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ использовали свежеперегнанный в токе инертного газа. Стабильную соль карбения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$ использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию проводили с использованием шприцевой техники. Процесс останавливали метанолом, полимеры переосаждали в петролейный эфир. ИК-спектры измеряли на спектрометре UR-20 (ГДР), спектры ПМР на спектрометре JNM-3, 60 МГц (Япония). Содержание остаточных винилоксигрупп определяли по полосе 1610 cm^{-1} в ИК-спектрах; вязкость полимеров измеряли при 20° в хлороформе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones D. M., Wood N. F. Chem. Ind., 1963, № 52, S. 2009.
2. Волкова Л. М., Королев Г. В., Дубовицкий Ф. И. А. с. 518506 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 23, с. 78.
3. Nishikubo T., Iizawa T., Yoshinaga A., Nitta M. Makromolek. Chem., 1982, v. 183, N 4, p. 789.
4. Seung S. L. N., Young R. N. Polymer Letters, 1978, v. 16, N 7, p. 367.
5. Mathias L. J., Canterbury J. B., South M. Polymer Letters, 1982, v. 20, N 9, p. 473.
6. Butler G. B. J. Polym. Sci. C, 1978, v. 64, p. 71.
7. Lehn J. M. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, N 9, p. 871.
8. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Пауков В. Д., Степанов В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 6, с. 1379.
9. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981, с. 31.
10. Шостаковский М. Ф., Трофимов Б. А., Атавин А. С., Лавров В. И. Успехи химии, 1968, т. 27, № 2, с. 2070.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1983

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ (ДИНАМИЧЕСКИХ) ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, В ПРОЦЕССЕ ЕГО СТАРЕНИЯ

Булгакова Г. М., Виноградова В. Г., Яновский Ю. Г.

Окислительная деструкция полимеров, в частности полиолефинов, по существующим в настоящее время представлениям, осуществляется как цепной радикальный процесс, включающий три основные стадии: инициирование, продолжение и обрыв цепей [1]. В соответствии с этими представлениями деструкция полимера может быть заторможена введением веществ (ингибиторов), активно взаимодействующих с образующимися свободными радикалами и обрывающими вследствие этого цепной процесс. Такими добавками в промышленности для полиолефинов (ПЭ в

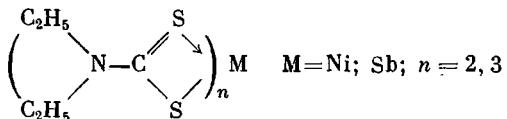
пленках) служат ароматические амины и фенолы. Однако они не всегда обеспечивают должную стабильность изделий из ПЭ.

Ранее было установлено, что серосодержащие хелаты металлов переменной валентности (Cu, Co, Ni, Pb, Zn и др.), диалкилдитиокарбаматы, тиооксинаты и ряд других хелатных соединений эффективно тормозят жидкофазное окисление углеводородов и нафтенопарафиновых фракций нефти в достаточно широком диапазоне температур [2–5]. Ингибирующее действие этих соединений обусловлено их взаимодействием со свободными перекисными радикалами окисляющегося углеводорода (в некоторых случаях и с алкильными), приводящим к дезактивации свободных радикалов и обрыву цепи окисления.

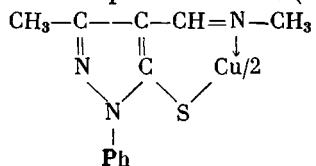
Исходя из указанных свойств серосодержащих хелатов металлов, представлялось возможным использовать их в качестве стабилизирующих добавок к ПЭ в пленках. Следует отметить, что исследуемые хелаты металлов обладают значительной термической устойчивостью.

В литературе имеются сведения об использовании диэтилдитиокарбаматов Cu, Ni и Zn в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции ПП [6] и СКИ [7]. Ингибирующее действие комплексов металлов авторы связывали с обрывом цепей окисления. Эффективность стабилизаторов оценивали по продолжительности индукционного периода окисления полимера и изменению характеристической вязкости полимера в процессе окисления. Однако указанные методы оценки стабилизирующего действия хелатов металлов дали неоднозначные результаты.

В настоящей работе для изучения процесса старения ПЭ в присутствии металлокомплексных стабилизаторов был использован реологический метод оценки вязкоупругих свойств полимера. Исследовали стабилизирующее действие комплексных соединений переходных металлов *трист-(N,N'-диэтилдитиокарбамата)сурьмы*, *бис-(N,N'-диэтилдитиокарбамата)никеля* ($M(dtC)_n$)¹



и комплекса² Cu(II) на основе пиразол-5-тиона ($CuPyr_2$)



в сравнении с промышленным стабилизатором диафеном.

Исследовали порошковый промышленный ПЭ низкого давления (ПЭНД) с индексом расплава 3 г/10 мин (производства Гурьевского завода). После фракционирования на вибраторах отбирали фракцию 300–400 мк. Композиции ПЭНД с антиоксидантами в количестве 0,2 вес.% готовили путем сухого смешения компонентов в смесителе типа «Хеншел». Образцы пленок изготавливали прессованием под давлением 10 МПа при 200° на подложке из алюминиевой фольги с последующим охлаждением в воде. Старение образцов проводили в термошкафу в воздушной атмосфере при 100°.

Одним из важных критериев, позволяющих судить о степени деструкции полимера, является изменение его ММ. Хорошо известно, что величина ММ резко влияет на реологические свойства системы и, в частности, на такие важные с технологической точки зрения параметры, как вязкость и эластичность (упругость). Так, например, начальная вязкость полимера пропорциональна средневесовой ММ в степени 3,4–4, а начальный коэффициент высокой эластичности в степени 7 [8]. Последний является самой чувствительной характеристикой полимерной системы по отно-

¹ $M(dtC)_n$ синтезированы из $Nadtc$ и ацетата Ni и Sb в водно-спиртовой среде и перекристаллизованы из хлороформа.

² Получен на кафедре органических красителей и фототропных веществ Ленинградского технологического института им. Ленсовета.

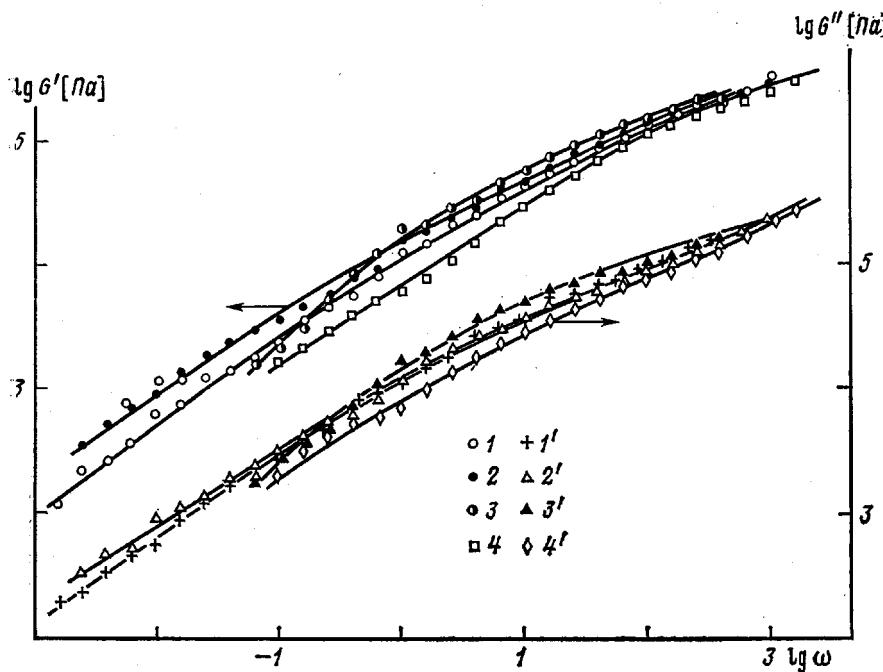


Рис. 1. Зависимости модулей G' (1–4) и G'' (1'–4') от частоты ω для исходных образцов ПЭНД, стабилизированных CuPurg_2 (1, 1'), $\text{Sb}(\text{dtc})_3$ (2, 2'), $\text{Ni}(\text{dtc})_2$ (3, 3') и диафеном (4, 4')

шению к изменению ММ и может служить надежным критерием ее изменения. В связи с этим представлялось целесообразным для исследования эффективности действия новых классов стабилизаторов использовать методы, позволяющие определять изменение молекулярных характеристик полимера в процессе его термоокислительной деструкции на основании его вязкоупругих свойств.

Исследование вязкоупругих свойств проводили динамическим методом в условиях малоамплитудного периодического деформирования на механическом спектрометре ДХП [9]. При задании малых амплитуд (в линейной области деформирования) измеряются свойства материала, структура которого не изменяется под действием деформирования. В этих исследованиях определяются величины модулей упругости G' и потерь G'' . Диапазон частот исследования ω составлял 10^{-3} – 10^3 c^{-1} при 160° .

На рис. 1 представлены зависимости модулей G' и G'' от частоты ω для исходных образцов ПЭНД, стабилизированных добавками CuPurg_2 , $\text{Sb}(\text{dtc})_3$, и $\text{Ni}(\text{dtc})_2$. Видно, что с понижением частоты величины $\lg G'(\omega)$ и $\lg G''(\omega)$ снижаются, что отражает переход материала из высокоэластического состояния (плато высокоэластичности должно наблюдаваться при более высоких частотах, чем те, которые реализованы в данной работе) в вязкотекучее. Известно, что в высокоэластическом состоянии (правые части кривых) чувствительность вязкоупругих характеристик к изменению ММ системы чрезвычайно слаба. Левые крайние значения модулей G' и G'' , полученные при наиболее низких частотах, характеризуют поведение системы в текучем состоянии (модуль G'' в этой области изменяется пропорционально средневесовой ММ в степени 3,4, а модуль G' пропорционально ММ в степени 6,8).

Исследуемая система проявляет сильную аномалию свойств в области текучего состояния. Это выражается в значительной растянутости области перехода к текучему состоянию и замедленном темпе снижения зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ и объясняется сильной полидисперсностью образцов ПЭНД.

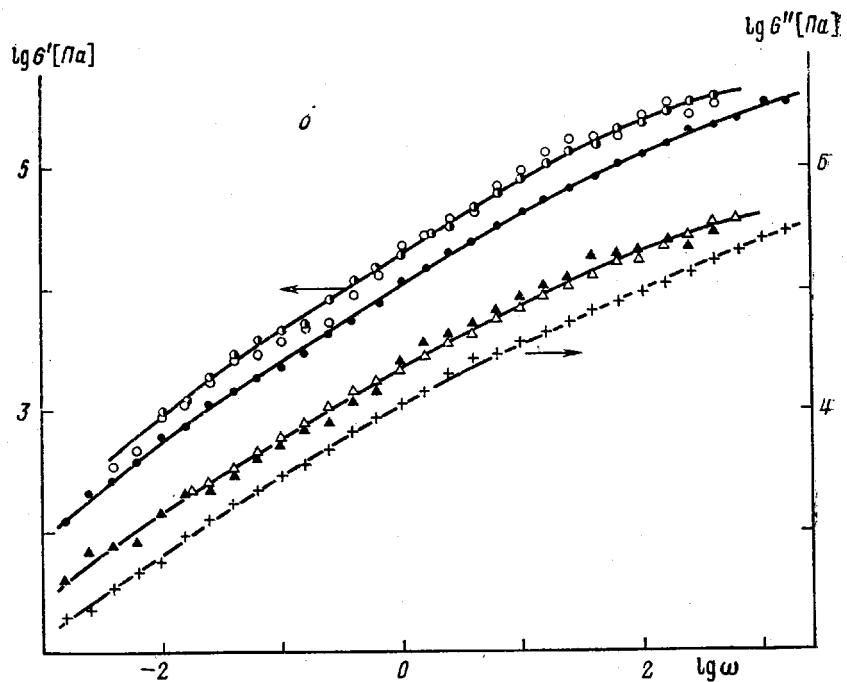
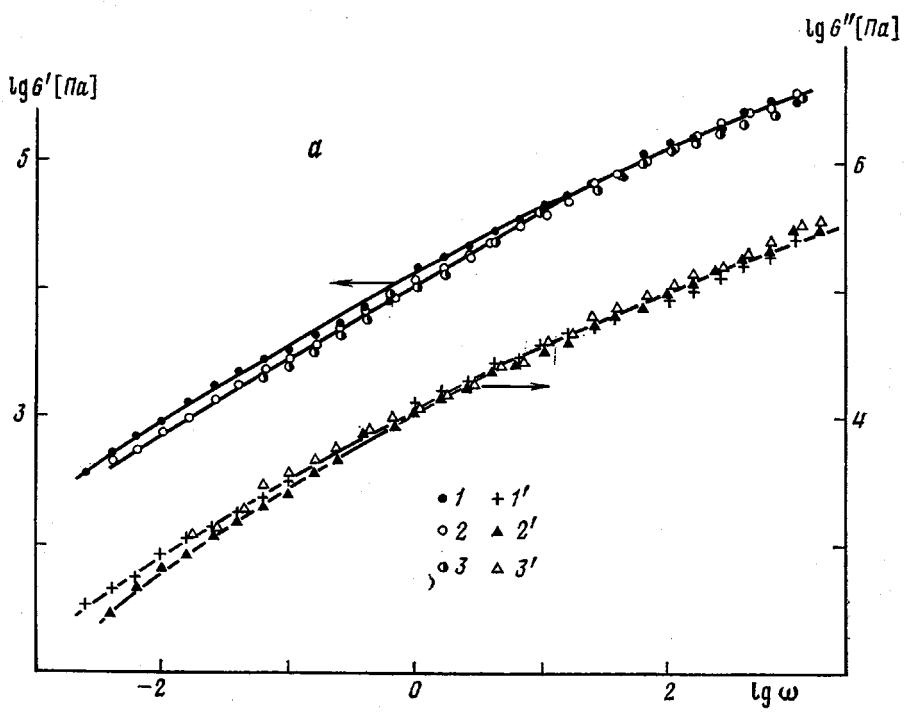


Рис. 2. Зависимости модулей G' (1-3) и G'' (1'-3') от частоты ω для образцов ПЭНД, стабилизированных $Sb(dtcs)$ (а), $CuPurg_2$ (б), $Ni(dtcs)_2$ (в) и диафеном (г) до старения (1, 1'), после 50 (2, 2') и 120 ч старения (3, 3')

Для образцов с добавками $CuPurg_2$, $Sb(dtcs)_3$ и $Ni(dtcs)_2$ в области частот $\lg \omega < 2$ модули G' и G'' несколько выше, чем у образцов, стабилизированных диафеном. Это свидетельствует о том, что металлокомплексные добавки обладают менее выраженным пластифицирующим действием, чем диафен. Однако при сравнении действия комплексных соединений видно,

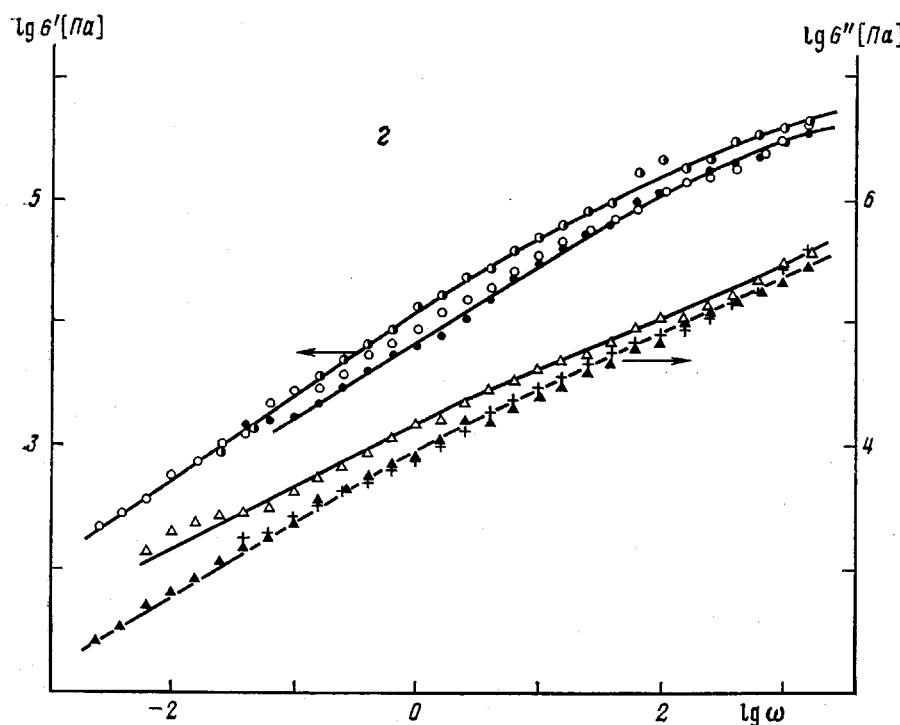
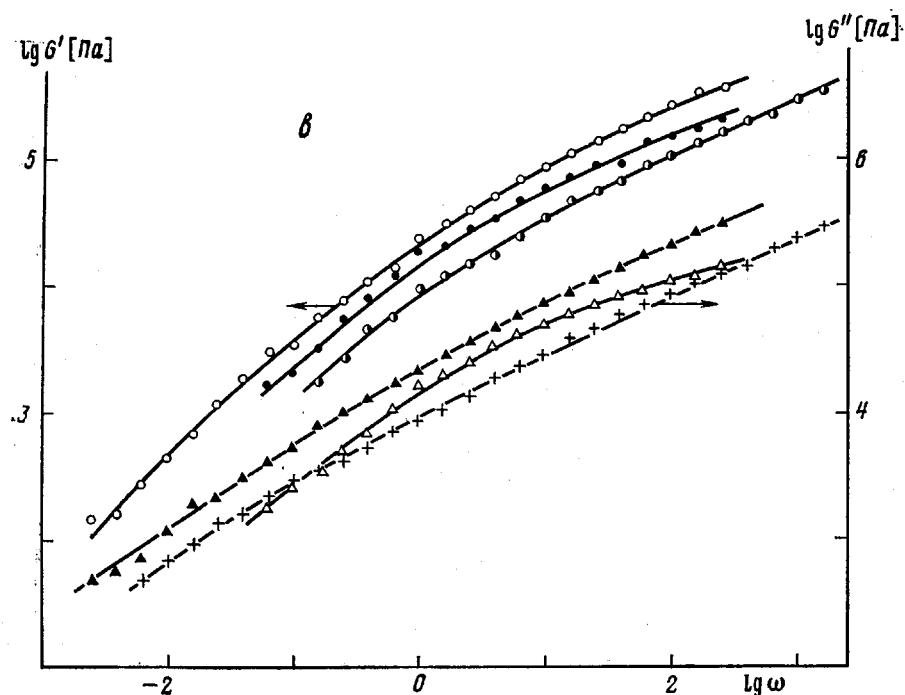


Рис. 2

что для CuP₂ в той же области частот величина G' в 1,6–1,8, а G'' в 1,2 раза ниже, чем для Sb(dtс)₃ и Ni(dtс)₂. Таким образом, в ряду исследуемых комплексов наибольшим пластифицирующим действием обладает CuP₂. Различие в поведении $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ закономерно, если учесть

более сильную зависимость модуля упругости от ММ материала по сравнению с модулем потерь.

На рис. 2 представлены вязкоупругие характеристики стабилизированных металлокомплексами образцов, подвергнутых старению в течение 50 и 120 ч, в сравнении с образцами, не подвергавшимися старению. Судя по зависимостям $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в области течения, т. е. при низких частотах, старение образцов в присутствии $Sb(dtс)_3$ не вызывает существенного изменения вязкоупругих характеристик материала, т. е. сильной деструкции. Наблюдаемое снижение значений G' и G'' не превышает 15–20% по сравнению с исходным образцом. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что в присутствии добавок $Sb(dtс)_3$ свойства полимерной системы в процессе старения до 120 ч сохраняются стабильными (рис. 2, а).

Для образцов с добавками $CuPug_2$ наблюдается возрастание значений G' и G'' при старении в течение 50 ч (рис. 2, б). Увеличение длительности старения до 120 ч практически не приводит к изменению величин G' и G'' по сравнению с 50 ч.

Увеличение G' и G'' относительно исходного образца наблюдается не только в области текучего, но и в области высокоэластического состояния. Отчетливо видна тенденция выхода на плато значений G' . Это свидетельствует о возможном спшивании образцов в результате старения. Образование пространственной сетки зацеплений приводит к замедлению процесса перехода в текучее состояние с понижением частоты в результате ограничения подвижности макромолекул в целом [10]. Однако, судя по зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, образовавшаяся сетка достаточно редка и не препятствует перемещению агрегатов из макромолекул, что регистрируется как увеличение ММ полимера. Хорошо известно, что для одного полимергомологического ряда кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, полученные для образцов разной ММ, симметрично смещаются в сторону более низких частот с ростом ММ [8]. Полученные результаты соответствуют некоторым имеющимся в литературе данным об особенностях деструкции стабилизированного ПЭ [11], для которой на начальной стадии характерно одновременное протекание процессов деструкции и спшивания макромолекул, в том числе при участии молекул стабилизатора. На последующих стадиях наблюдается истинная деструкция, сопровождающаяся падением ММ.

Рис. 3. Изменение $\lg G'$ в процессе старения ПЭНД при 100° (при значении $\lg \omega = -1$) для стабилизаторов $Sb(dtс)_3$ (1), $CuPug_2$ (2), $Ni(dtс)_2$ (3) и диафена (4)

Для образцов ПЭНД, стабилизированных добавками $Ni(dtс)_2$ получена сложная картина изменения вязкоупругих свойств (рис. 2, в). Так, при их старении в течение 50 ч упругая и диссиликативная составляющие модуля идут выше, чем у исходных образцов, что можно, как и в случае образцов с добавками $CuPug_2$, трактовать как их слабую спшивку. Однако при старении в течение 120 ч G' и G'' падают. По-видимому, в последнем случае разрушаются как сетка, так и макромолекулы, т. е. накладываются друг на друга два механизма старения, что вместе приводит к резкому снижению вязкоупругих характеристик системы в целом.

Характер изменения величин G' и G'' в процессе старения образцов ПЭНД, стабилизированных промышленным стабилизатором – диафеном, аналогичен наблюдавшемуся изменению для образцов с добавками $CuPug_2$: значения G' и G'' возрастают после 50 ч старения и далее практически не меняются при переходе к образцам со временем старения 120 ч (рис. 2, г).

Таким образом, в случае диафена в результате старения происходит

спиление образцов. Однако на основании количественных изменений динамических характеристик можно сделать вывод о том, что образующаяся сетка достаточно редка [10]. Для наглядности на рис. 3 показано изменение $\lg G'$ для исследованных образцов при одном фиксированном значении $\lg \omega = -1$.

Сравнение результатов, полученных для диафена и стабилизаторов комплексных соединений металлов, позволяет сделать вывод о том, что последние являются перспективными стабилизаторами ПЭНД. В исследованной серии наиболее эффективным, как и в модельных условиях окисления углеводородов, является Sb(dtc)₃, обеспечивающий более полное сохранение свойств образцов ПЭНД, чем диафен, при старении в течение 120 ч (изменение $\lg G'$ не превышает 3%). CuPug₂ и диафен обладают близкими стабилизирующими свойствами.

Авторы благодарят А. Н. Зверева и А. Б. Мазалецкого за помощь в приготовлении образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers / Ed. by Jellinek H. H. G. Amsterdam – Oxford – N. Y.: Elsevier, 1978.
2. Шхиянц И. В., Маркова Е. И., Воевода Н. В., Шер В. В., Санник П. И. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 919.
3. Зверев А. Н., Виноградова В. Г., Майзус З. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 9, с. 1995.
4. Мазалецкий А. Б., Виноградова В. Г., Майзус З. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 153.
5. Мазалецкий А. Б., Виноградова В. Г., Аlam Л. В., Квятко И. Я. Нефтехимия, 1982, т. 22, № 4, с. 254.
6. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 348.
7. Льзов Ю. А., Сендерская Е. Е., Балашева Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1978.
8. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Малкин А. Я., Титкова Л. В., Сергеенков С. И., Борисенкова Е. К., Волосевич В. В., Кацуцевич Е. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2403.
9. Ульянов И. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 68.
10. Виноградов Г. В., Павловская Н. Т., Подольский Ю. Я., Титкова Л. В., Френкин Э. И., Яновский Ю. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 148.
11. Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 23, № 1, с. 181.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт строительства трубопроводов

Поступила в редакцию
19.V.1983

Институт химической физики АН СССР

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР