

УДК 541.64:547 (458.82+561)

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ
ФЕНОЛОВ НА ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ
ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Рогова Л.С., Гусева Л.Н., Михеев Ю.А.,
Топтыгин Д.Я.*

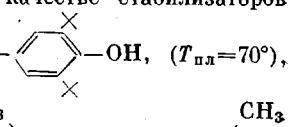
Сопоставлены закономерности инициированного пероксидом бензоила химико-механического разрушения пленок триацетата целлюлозы в углекислом газе, на воздухе и в присутствии стерически затрудненных фенолов (ионол, фенозан-28, ирганокс 1010, антиоксидант 2246). Получено эмпирическое уравнение, описывающее зависимость долговечности от механического напряжения, температуры и концентрации пероксида бензоила. Установлено, что воздух и фенолы существенно уменьшают эффективность преобразования числа разрывов макромолекул в первичное структурно-механическое повреждение полимера. Эффективность ингибирующего действия фенолов в процессе химико-механического разрушения не согласуется с их антиокислительной активностью и не может быть объяснена реакцией отрыва атомов водорода от гидроксильной группы активными радикалами.

Старение полимерных материалов в условиях эксплуатации часто осложнено одновременным воздействием разрушающих факторов: света, тепла, механических нагрузок, агрессивных сред, вредных примесей. При этом степень поврежденности материала определяется не только числом разрывов макромолекул, но и сопутствующими актами структурно-механической перестройки полимерной матрицы. Особенно важна роль структурно-физического фактора при инициировании деструкции в механически нагруженных образцах в условиях химико-механического разрушения (ХМР) [1–3].

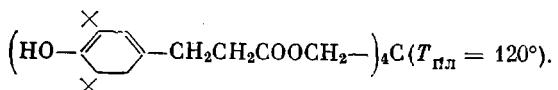
Изучение явления ХМР представляет интерес с точки зрения проблемы разрушения и стабилизации полимеров. В настоящей работе на пленках триацетата целлюлозы изучено действие кислорода и антиоксидантов на процесс ХМР, стимулированный пероксидом бензоила.

В работе использовали переосажденный и многократно отмытый метанолом триацетат целлюлозы (ТАЦ) с $M_n=330\ 000$ и со степенью ацетилирования 62,5. Пероксид бензоила дважды перекристаллизовывали из этанола. В качестве стабилизаторов

использовали очищенные возгонкой в вакууме ионол $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, ($T_{\text{пл}}=70^\circ$), перекристаллизованный бисфенол – стабилизатор 2246 CH_3



$(T_{\text{пл}}=133^\circ)$. Без специальной очистки использовали промышленный бисфенол фенозан-28 $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2)_2$ ($T_{\text{пл}}=85^\circ$) и тетрафенол ирганокс 1010 фирмы Гайги



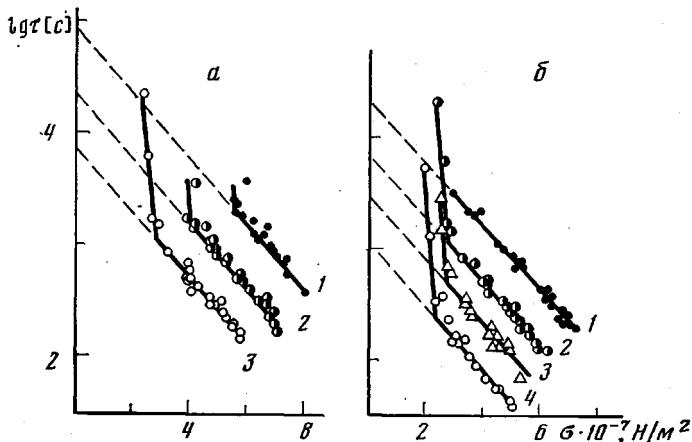


Рис. 1. Изотермы инициированного пероксидом бензоила химико-механического разрушения образцов ТАЦ в углекислом газе: *а* – [ПБ] = 0,38 моль/кг; $T=371$ (1); 379 (2) и 388 К (3); *б* – $T=388$ К; [ПБ] = 0,2 (1); 0,38 (2); 0,54 (3) и 0,69 моль/кг (4)

Пленки толщиной ~ 18 мкм готовили на стеклянной поверхности из метиленхлоридного раствора ТАЦ, ПБ и стабилизатора. После высушивания пленки отслаивали водой и в течение суток сушили в вакууме. Образцы с ПБ и стабилизатором 2246 хранили при температуре сухого льда для предотвращения реакции компонентов, наблюдавшейся при комнатной температуре.

Долговечность пленок τ определяли на рычажном приборе, создающем постоянное напряжение σ на образцах в ходе опыта. Для инициирования реакций нагруженные образцы обдували в сосуде Дьюара струей осущестенного нагретого углекислого газа или воздуха. Углекислый газ сушили, пропуская через две емкости с прокаленным хлористым кальцием. Воздух сушили, пропуская через две емкости с гранулированной гидроокисью калия. Введение дополнительной емкости с осушителем не влияло на результаты опытов.

Температуру 371–388 К поддерживали с помощью терморегулятора с точностью $\pm 1^\circ$. Непосредственно вблизи пленки заданная температура устанавливалась за 1,5–2 мин.

Относительное отклонение всех параметров, полученных из изотерм разрушения в данной работе (α , E_n , w_n), составляет 10–15%.

Влияние условий опытов на изотермы ХМР. При 371–388 К в атмосфере CO_2 для пленок ТАЦ, содержащих ПБ, регистрируются параллельные прямолинейные участки изотерм разрушения в координатах $\lg \tau - \sigma$ (рис. 1). Их относительное положение по высоте зависит от температуры (рис. 1, *а*) и концентрации ПБ (рис. 1, *б*). Тангенс угла наклона параллельных участков равен $\alpha = 0,28 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$ и отличается от величины $\alpha = 0,38 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$, характерной для атмосферы воздуха [1].

Изотермы чисто механического разрушения наблюдаются в том случае, когда скорость химически инициированной деструкции ТАЦ достаточно мала. Это наблюдается и для пленок, не содержащих ПБ, а при наличии ПБ – в присутствии антиоксиданта (рис. 2, *а*). Такие изотермы отличаются от изотерм ХМР своим почти вертикальным расположением в области высоких нагрузок; на рис. 1 они не приведены.

В области малых напряжений в связи с расходованием инициатора у изотерм ХМР наблюдается излом и переход к более крутым участкам. Последние при малых напряжениях уходят в область больших времен, значительно превышающих время действия инициатора в процессе ХМР (точка излома соответствует 80–83% разложения ПБ). Наличие этих участков свидетельствует о том, что последующий чисто термофлуктуационный процесс продолжает предшествующую стадию с действием инициатора, но отличается законом накопления поврежденности от стадии развитого ХМР, характеризующегося коэффициентом α . Смена изотермы ХМР на более кругую в области малых нагрузок происходит при разложении не 100, а 80–83% ПБ, т. е. определенная доля инициатора и инициированных разрывов молекул ТАЦ не вносит своего вклада в процесс ХМР.

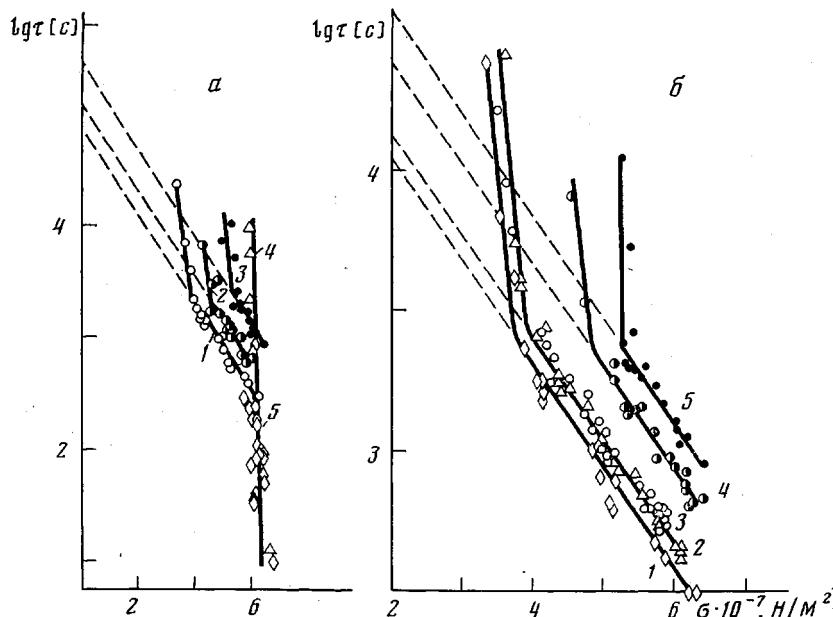


Рис. 2. Изотермы инициированного пероксидом бензоила химико-механического разрушения образцов ТАЦ на воздухе при 388 К и $[ПБ]_0 = 0,38$ моль/кг в присутствии замещенных фенолов. а: [ионол]=0 (1); 0,023 (2); 0,032 (3); 0,09 (4) и 0,414 моль/кг (5); б: антиоксидант=0 (1); 0,008 (ирганокс 1010) (2); 0,016 (антиоксидант 2246) (3); 0,015 (феноzan-28) (4) и 0,03 (ионол) (5)

Скорость процесса повреждения w_n пленок определяли по обратной величине долговечности A , полученной экстраполяцией прямолинейного участка изотермы на нулевое напряжение $w_n = 1/A$.

В условиях опытов скорость деструкции макромолекул w_d не зависит от величины напряжения [1, 3] и прямо пропорциональна концентрации ПБ как в атмосфере воздуха, так и в отсутствие кислорода [4, 5]: $w_d^{0_2} = k_d^{0_2} [ПБ]$, $w_d = k_d [ПБ]$. Отношение параметров деструкции $k_d = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ и $k_d = 1,4 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹: $k_d/k_d^{0_2}$, вычисленное для 388 К по данным работ [4, 5], равно 1,8, а значения энергий активации $E_d = 117$ и $E_d^{0_2} = -125$ кДж/моль ниже соответствующих значений эффективной энергии активации повреждения (E_n).

По данным рис. 1, а, кажущаяся энергия активации процесса ХМР составляет $E_n = 176$ кДж/моль, тогда как для атмосферы воздуха $E_n = -200$ кДж/моль [6]. Согласно рис. 1, б, величина w_n экспоненциально возрастает при увеличении исходной концентрации ПБ C_0 подобно случаю ХМР в атмосфере воздуха [1].

Экспоненциальная зависимость величины w_n от C_0 обусловлена тем, что введенный в ТАЦ пероксид является не только инициатором деструкции, но и реологически активной добавкой, стимулирующей структурно-физический процесс повреждения полимера [1–3].

На рис. 3, в полулогарифмических координатах приведены зависимости величины w_n/w_d от исходной концентрации ПБ при 388 К (рис. 3, а) и от T , К для $[ПБ] = 0,38$ моль/кг (рис. 3, б) для воздушной и инертной атмосферы, свидетельствующие о выполнении одинаковых соотношений в обоих случаях

$$\ln \left(\frac{w_n}{w_d} \right) = \ln Q + \gamma C_0 \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{w_n}{w_d} \right) = \ln Q' + \beta T, \quad (2)$$

где w_d — начальная скорость деструкции макромолекул. Коэффициенты γ

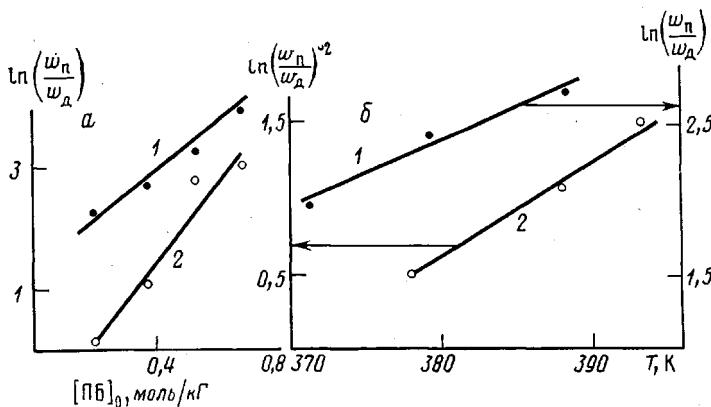


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы зависимости величины w_n/w_d от исходной концентрации $[ПБ]$ при 388 К (а) и от температуры (б) для $[ПБ]_0=0,38$ моль/кг в углекислом газе (1) и на воздухе (2)

в уравнении (1) для кислорода и CO_2 не одинаковы; они соответственно равны 7,5 и 3,75 кг/моль.

Скорость повреждения ТАЦ на воздухе значительно меньше, чем в инертном CO_2 , о чём свидетельствует десятикратное различие эмпирических констант Q в уравнении (1), значительно превышающее отношение констант скоростей деструкции $k_d/k_{d\text{O}_2}$.

Различие параметров $(E_\pi - E_d)$, Q , Q' , γ , α – в сопоставляемых системах свидетельствует о том, что воздух замедляет процесс ХМР относительно CO_2 не только по химическим причинам (т. е. всего в 1,5–1,8 раза), но и за счёт понижения эффективности структурно-механических актов повреждения.

В работах [1–3] установлено, что скорость повреждения полимера возрастает экспоненциально с ростом σ и C_0 вследствие увеличения не скорости деструкции молекул, а эффективности структурно-механического повреждения матрицы.

Эмпирическое соотношение (2), вытекающее из рис. 3, б, характеризует данную систему подобно случаю радиационного ХМР [7]. В связи с тем что эффективная энергия активации радиационно-химической деструкции близка к 0, можно предположить, что и в случае радиационного ХМР зависимость $w_n \sim \exp(\beta T)$ обусловлена структурно-механической перестройкой матрицы. Коэффициенты β на воздухе и в CO_2 близки: $\beta^{\text{O}_2}/\beta^{\text{CO}_2} \approx 1,4$.

На основании совокупности полученных результатов для описания изотерм ХМР можно предложить следующее соотношение:

$$\tau = \frac{1}{w_n e^{\alpha \sigma}}, \quad (3)$$

где

$$w_n = \frac{1}{A} = k_d C_0 \chi e^{(\beta T + \gamma [ПБ]_0)} \quad (4)$$

При этом надо помнить, что в действительности –

$$w_n' A = \varepsilon_{kp}; \quad w_n = \frac{1}{A} = \frac{w_n'}{\varepsilon_{kp}},$$

так как разрушение полимерного образца, представляющего собой микрогетерогенную систему, происходит при накоплении фиксированного критического удлинения ε_{kp} независимо от числа разорванных макромолекул [1–3]. Это удлинение обусловлено объемным повреждением структурных элементов, объединенных в трехмерный каркас полимерной матрицы.

В уравнении (4) сомножитель $k_d C_0 = w_d$ обозначает начальную скорость накопления инициированных разрывов макромолекул; $\chi = \chi_0 \varepsilon_{kp}$, причем

χ_0 — коэффициент преобразования числа разрывов в объем «первичного» структурного повреждения матрицы — имеет размерность обратной концентрации; экспоненциальный член является коэффициентом структурно-механического усиления первичного повреждения. Экспериментальные изотермы ХМР (рис. 1, а) можно описать с помощью уравнений (3) и (4), используя экспериментально определенные значения параметров: $\alpha = -0,28 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹; $\beta = 0,045$ град⁻¹; $\gamma = 3,75$ кг/моль; $\chi = (10 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ кг/моль. Аналогичные соотношения (3) и (4) для воздуха характеризуются параметрами $\alpha = 0,38 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹; $\beta = 0,063$ град⁻¹; $\gamma = 7,5$ кг/моль $\chi = (5 \pm 2) \cdot 10^{-12}$ кг/моль.

Влияние антиоксидантов на изотермы ХМР. В соответствии с уравнениями (3) и (4) при постоянных значениях T , C_0 и σ должна выполняться прямая пропорциональная зависимость между w_n и w_d , что позволяет исследовать влияние добавок стабилизаторов на обе эти величины.

Влияние антиоксидантов на изотермы процесса ХМР ТАЦ с 0,38 моль/кг ПБ при 388 К показано на рис. 2. Количество ионола, фенозана, ирганокса и антиоксиданта 2246 в опытах выбрано так, чтобы обеспечить одинаковую концентрацию фенольных фрагментов в образце. Из рис. 2 видно, что для всех антиоксидантов изотермы разрушения сохраняют структурно-механический коэффициент α , характерный для пленок ТАЦ с ПБ в термических опытах на воздухе. Следовательно, структурно-модифицирующее влияние испытанных фенолов практически не существенно, что может быть связано с высоким содержанием и, соответственно, модифицирующим действием ПБ. Известно, что ПБ значительно изменяет параметр α . Так, в случае фотоиндуцированного ХМР без добавок $\alpha = 0,05 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹; для ХМР с фотолизом ПБ при комнатной температуре $\alpha = 0,18 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹ [3, 7], а в нашем случае $\alpha = 0,38 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹.

Согласно данным рис. 2, небольшие количества антиоксидантов способны значительно повысить долговечность образцов ТАЦ в условиях одновременного воздействия активных радикалов и механической нагрузки. Смещение изотерм ХМР вверху в присутствии антиоксидантов сопряжено с уменьшением протяженности прямолинейного участка, описываемого уравнением (2). Кроме этого, можно отметить следующие особенности.

Со всеми антиоксидантами излом изотерм в области малых нагрузок наступает в то же время, что и без антиоксидантов, т. е. добавки фенолов не влияют заметно на скорость разложения ПБ. Последняя представляет собой сумму скоростей первичного и цепного разложения [5].

Стабилизирующий эффект сопряжен с постоянным коэффициентом α , несмотря на восемнадцатикратный избыток ПБ, относительно фенольных фрагментов, т. е. эффект не исчезает вследствие возможного быстрого израсходования фенолов. В том случае если бы и наблюдался полный перехват радикалов при стехиометрическом коэффициенте 2, время исчезновения фенолов, вычисленное по уравнению распада ПБ $\Delta C = C_0 \frac{k_0}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_0 t})$,

составило бы 180 с ($\lg \tau = 2,25$), т. е. ингибитор не оказал бы влияния на процесс ХМР. Однако изотермы с постоянным коэффициентом α на рис. 3 регистрируются до значений $\lg \tau = 3,3 - 3,4$. Таким образом в системе происходит химическая регенерация исходной или иной формы стабилизаторов.

Увеличение концентрации ионола способно привести к полному исчезновению изотерм процесса ХМР. В частности, при содержании ионола 2 вес. % и более регистрируются только изотермы термофлуктуационного разрушения (рис. 2, а). Уменьшение скорости повреждения w_n характеризуется прямой линией (рис. 4)

$$w_n = w_{n0} - B[\text{IH}] \quad (5)$$

Эффективность ингибирования процесса ХМР, оцененная по величине коэффициента B , не соответствует эффективности данных ингибиторов в жидкофазном окислении и окислении полимеров в температурной области выше T_c . Так, значения констант скоростей реакции пероксидных радикалов этилбензола k_7 с ионолом, ирганоксом и стабилизатором 2246 при

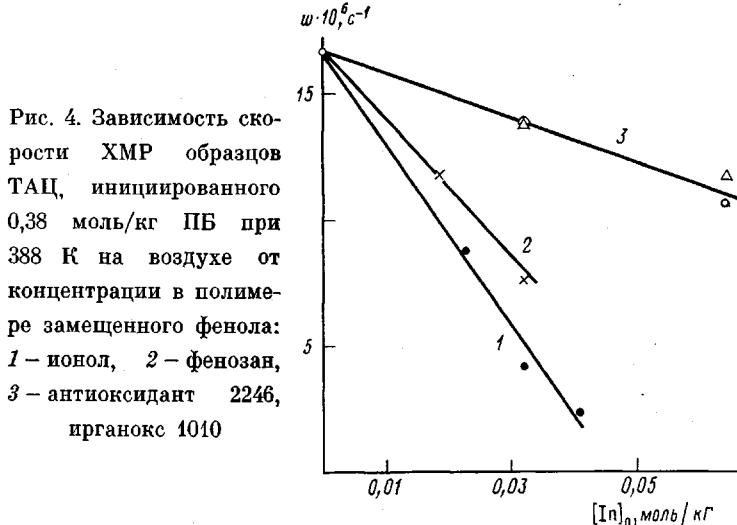


Рис. 4. Зависимость скорости XMP образцов ТАЦ, инициированного 0,38 моль/кг ПБ при 388 К на воздухе от концентрации в полимере замещенного фенола:
1 – ионол, 2 – фенозан,
3 – антиоксидант 2246,
ирганокс 1010

333 К имеют значения $2,5 \cdot 10^4$, $4,7 \cdot 10^4$, $48 \cdot 10^4$ л/моль·с [8]. При окислении ПП и НК (423 и 403 К) о-ди-трит-бутилзамещенные фенолы с пара-заместителями (метильной, этильной и трут-бутильной группами) обладают практически одинаковой стабилизирующей эффективностью [9]. Для этих же фенолов в работе [10] получены близкие значения констант k_7 .

Несмотря на близкую реакционную способность фенольных фрагментов ионола, фенозана и ирганокса 1010 по отношению к свободным радикалам, эти фенолы значительно отличаются по эффективности ингибирования процесса XMP (константы B соответственно равны $3,3 \cdot 10^{-4}$; $2,6 \cdot 10^{-4}$ и $0,72 \cdot 10^{-4}$ повр·кг/с·моль). Стабилизатор 2246 в стеклообразном ТАЦ ведет себя, как ирганокс 1010, и в противоположность процессу окисления ингибирует процесс XMP хуже, чем ионол.

Антибатность эффективности ингибиторов XMP по отношению к их активности в цепном окислении означает, что процесс ингибирования XMP не контролируется реакцией отрыва атома водорода от молекул фенолов. Об этом же свидетельствует и линейность понижения величины w_n при увеличении концентрации ионола (уравнение (5)), которую нельзя объяснить ни одной из схем с перехватом фенолами как первичных радикалов, так и распадающихся макрорадикалов. Подобные схемы предсказывают

$$\text{нелинейное уравнение вида } w_n = \frac{a_1}{a_2 + a_3[\text{ИП}]} \quad \text{где } a_1, 2, 3 \text{ – константы. Экспериментальные точки, полученные для ионола, отклоняются от этого уравнения.}$$

Таким образом, следует констатировать, что уравнение (5) несовместимо со случаем ингибированных разрывов и что добавки антиоксидантов не приводят к изменению сомножителя $k_d \cdot C_o$ в уравнении (4). В условиях опытов антиоксиданты, как отмечалось, не обнаруживают структурно-модифицирующего влияния, поэтому их действие надо связывать с изменением коэффициента χ_o в уравнении (2), предполагая тем самым, что молекулы фенолов, как и кислород воздуха, уменьшают эффективность преобразования числа разрывов молекул ТАЦ в первичное структурное повреждение. С химической точки зрения в таком случае процессу XMP должна противостоять определенная реакция сшивания макромолекул с участием фенильных колец антиоксидантов без отрыва атомов водорода. При этом характерно, что количество расходующегося при сшивании ингибитора должно быть малым по сравнению с количеством зарождаемых радикалов, так как концентрация ингибиторов в процессе XMP практически неизменна.

Существенно, что реакции спаривания макромолекул сами по себе не ингибируют процесс XMP. Примером этому служит полиамид ПА-6, который в отсутствие кислорода или при его дефиците спаривается под дейст-

вием УФ-света с длиной волны 253,7 нм [11]. Несмотря на это, в условиях одновременного воздействия УФ-света и механического напряжения у образцов ПА-6 наблюдается «классическая» феноменологическая картина ХМР, принципиально отличающаяся от процесса термофлуктуационного разрушения [12]. В связи с этим надо полагать, что для ингибиования процесса разрушения механически нагруженных полимеров акты спшивания должны протекать в акте прорастания некоего элементарного первичного повреждения. Интересно отметить существование определенной корреляции между ингибирующей эффективностью фенолов и их температурой плавления: наиболее легкоплавкий ионол — лучший ингибитор.

Полученные в работе результаты указывают, во-первых, на необходимость подробного изучения химизма превращений фенольных антиоксидантов в стеклообразных полимерах, а во-вторых, на необходимость изучения роли микрогетерогенной структуры в процессах разрушения твердых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михеев Ю. А., Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1041.
2. Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 876.
3. Mikheev Yu. A., Guseva L. N., Rogova L. S., Toptygin D. Ya. Polymer Photochemistry, 1982, v. 2, № 6, p. 457.
4. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
5. Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1373.
6. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Рогова Л. С., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 386.
7. Степанов В. Ф., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Физ.-хим. механика материалов, 1969, т. 5, № 3, с. 305.
8. Карпухин О. Н., Похолок Т. В., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 22.
9. Tkac A., Onieiks L., Holcik J., Kovas M. In: IUPAC International Conf. Chemical Transformations of Polymers. Bratislava, 1971, v. 2, p. 48.
10. Беляков В. А., Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Изв. АН ССР, Сер. хим., 1975, № 12, с. 2685.
11. Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 1954.
12. Регель В. Р., Черный Н. Н. Механика полимеров, 1969, № 4, с. 636.

Институт химической физики
АН ССР

Поступила в редакцию
13.XI.1983

INFLUENCE OF OXYGEN AND STERICALLY HINDERED PHENOLS ON CHEMICO-MECHANICAL FRACTURE OF CELLULOSE TRIACETATE

Rogova L. S., Guseva L. N., Mikheev Yu. A., Toptygin D. Ya.

Summary

The regularities of initiated by benzoyl peroxide chemico-mechanical fracture of cellulose triacetate films in CO₂, in air and in the presence of sterically hindered phenols (ionol, phenozone 28, irganox 1010, antioxidant 2246) have been compared. The empiric equation describing the dependence of durability on mechanical stress, temperature and concentration of benzoyl peroxide was derived. The air and phenols were shown to decrease essentially the efficiency of transformation of the number of ruptures of macromolecules into primary structural-mechanical damage of a polymer. The efficiency of inhibiting action of phenols during chemico-mechanical fracture is not in agreement with their antioxidative activity and cannot be explained by detachment of hydrogen atoms from hydroxyl groups by active radicals.