

на различная степень использования двойной связи мономера, что приводит к появлению двух коэффициентов пересчета при определении степени превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А., Волыцева И. И., Мустафьева Г. Б., Казанцева В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., А, 1982, т. 24, № 11, с. 2447.
2. Хамский Е. В., Богатыренко А. С., Мелюкова Н. Д. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 3, с. 790.
3. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. З-е изд., перераб. Л.: Химия, 1983. 352 с.
4. Dial W. R., Bissinger W. R., De Witt B. J., Strain F. Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, № 12, p. 2447.
5. Starkweather H. W., Eirich F. R. Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, № 12, p. 2452.
6. Алексеев Н. Н., Бордюлевич А. И., Дедовец Г. С., Савоскин В. М., Николаева А. И., Проценко Е. И., Никифоренко В. С. Пласт. массы, 1984, № 5, с. 52.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
8. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen 5. Berlin: Auflage, 1923, B. 2, S. 919.
9. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

Украинский научно-исследовательский
институт пластмасс

Поступила в редакцию:
28.1.1985.

УДК 541.64:539.2

О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Гладышев Г. П., Машуков Н. И., Микитаев А. К.,
Ельцин С. А.

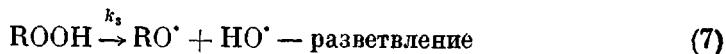
В последние годы принцип «нецепного» ингибиования широко применяют для стабилизации полимеров [1–3]. Использование этого принципа в случае термоокислительной деструкции основано на связывании диффундирующими в материал кислорода активным акцептором, как правило, высокодисперсным металлом с дефектной структурой [2, 3]. Однако в литературе встречается много противоречивых сведений, касающихся влияния переходных металлов и их окислов низшей валентности на окислительную деструкцию многих органических материалов [4–8]. Так, известно, что полимеры, такие как полисилоксаны [2], полиолефины [4] и др., увеличивают ресурс работы в присутствии высокодисперсного железа. В то же время имеются сведения о вредной роли железа и других металлов переменной валентности при эксплуатации полимеров в окислительной среде [5, 7, 8]. Эти противоречивые данные легко понять при детальном рассмотрении механизма термоокислительной деструкции в присутствии ингибиторов «нецепного» типа. Для примера рассмотрим простую схему окислительной деструкции в присутствии акцептора кислорода Z , который может являться катализатором окислительных процессов, вызывая, как обычно, спад перекисных соединений, что приводит к появлению новых цепей и развитию цепного процесса.

1. Инициирование

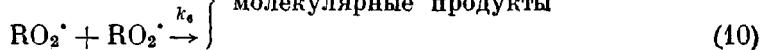




2. Развитие цепи



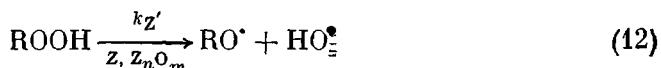
3. Обрыв цепи



4. Нецепное ингибирирование



5. Каталитическое разветвление



В схеме даны общепринятые обозначения [2, 9, 10].

Известны примеры, когда Z не проявляет высокой активности в реакции (11), приводящей к образованию инертных продуктов [2]. Известны и другие случаи, когда высокая активность в этом процессе сочетается с высокой эффективностью Z как катализатора распада перекисных соединений [4, 5]. Сейчас нас интересует только этот последний случай, рассмотрению которого посвящена данная работа.

Если эффективность акцептора Z высока и кинетический критерий нецепного ингибирирования $w_{11} \gg w_5, w_3, w_4$ (w — скорость соответствующего процесса) выполняется, легко понять, что реакции (3)–(6) и другие практически не протекают в связи с отсутствием кислорода в системе. В такой ситуации перекиси не образуются и реагент Z не в состоянии проявлять свои «вредные» каталитические функции (реакции типа (12)). Когда Z не регенерируется и исчерпывается, реагируя с кислородом по реакции (11), концентрация O_2 в соответствующих зонах системы возрастает, и, если продукты окисления стабилизатора могут проявлять функции катализатора распада перекисей, полимер начинает активно разрушаться. Таким образом, при правильном подборе акцептора кислорода и его концентрации эксплуатация материала может стать «идеальной»: в процессе использования полимер сохраняет комплекс заданных свойств на необходимом уровне; после израсходования ингибитора полимер может быть ускоренно разрушен.

Учитывая то обстоятельство, что сроки эксплуатации полимеров, стабилизированных «нечепными» ингибиторами, часто легко прогнозировать с высокой степенью точности [2, 3], возможный ускоренный распад материала после его использования в ряде случаев может стать важным преимуществом данного способа стабилизации. Действительно, хорошо известно, что время жизни полимерного изделия τ при нецепном инги-

бировании легко оценить с использованием простых соотношений. В случае пластины оценка проводится с помощью выражения [2]

$$\tau = k \frac{l^2 [Z]}{D_{O_2} [O_2]_0} + \tau'$$

где k — константа, как правило, близкая к 1,0; l — толщина образца; $[Z]$ — исходная концентрация акцептора; D_{O_2} , $[O_2]_0$ — коэффициент диффузии и концентрация кислорода в материале; τ' — время жизни нестабилизированного образца.

Известно, что при стабилизации многих полимеров активным высокодисперсным железом концентрация O_2 в полимере чрезвычайно мала,

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа ПЭВП и его композиций *

Образец, №	Композиция	Temperatura потери веса, °C			
		в инертной среде	на воздухе		
			2%	2%	10%
1	ПЭВП нестабилизированный	424	210	305	402
2	ПЭВП + 0,015 Ирганокс-1010	438	270	360	440
3	ПЭВП + 0,05 Fe **	430	250	340	440
4	ПЭВП + 0,10 Fe	433	280	360	450
5	ПЭВП + 0,25 Fe	436	290	380	440
6	ПЭВП + 0,50 Fe	436	300	380	440
7	ПЭВП + 1,00 Fe	438	310	410	470

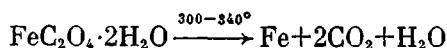
* Образцы получены путем смешения в экструдере; скорость нагревания 5 град/мин; температура приводится с точностью $\pm 2^\circ$; содержание стабилизаторов дано в табл. 1 и 2 в вес. %.

** В этом и других случаях железо содержало окислы низшей валентности.

поскольку при температурах ниже 1000° равновесие
 $Fe + O_2 \rightleftharpoons$ окислы (Fe_2O_3 и др.)

полностью смещено в сторону образования окислов [2, 11]. Этим можно объяснить высокую эффективность высокодисперсного железа и его низших окислов при стабилизации не только термостойких полимеров [2, 3], но и полиолефинов при их переработке и эксплуатации [4, 9].

В связи с изложенным выше была проведена сравнительная оценка эффективности стабилизации ПЭВП высокодисперсным железом с дефектной структурой. В табл. 1 приведены результаты термогравиметрических исследований нестабилизированного ПЭВП литьевой марки 277 (ТУ 6-05-1870-79), а также образцов, стабилизованных антиоксидантом Ирганокс-1010 (производства Швейцарии) и высокодисперсным железом, полученным по реакции



Данные получены на термовесах фирмы «Setaram». Из таблицы видно, что композиции с нецелевым ингибитором — высокодисперсным железом превосходят по термостойкости рецептурную композицию с Ирганоксом-1010. Следует заметить, что используемое нами железо содержало примеси FeO , Fe_3O_4 , количество которых определяется условиями проведения распада соответствующего оксалата. Присутствие в системе окислов железа низшей валентности практически не отражается на активности стабилизатора, поскольку эти окислы также проявляют свойства «нечелевых» ингибиторов.

Оценку термостабильности промышленных и разработанных композиций на основе ПЭВП проводили по изменению показателя текучести расплава (ПТР) в зависимости от длительности теплового воздействия.

Известно, что ПТР тонко реагирует на химические процессы (деструкция, структурирование) в расплавах полиолефинов [12].

Результаты исследований, приведенные в табл. 2, показывают, что термостабильность полимерных композиций, содержащих высокодисперсное железо, превосходит термостабильность ПЭВП и композиции ПЭВП – Ирганокс-1010. Очевидно [2], что в случае применения высокодисперсного железа или его окислов низшей валентности выполняется кинетический критерий нецепного ингибирования, а время жизни компо-

Таблица 2

Результаты исследования термостабильности композиций ПЭВП *

Образец, №	Композиция	Среднее значение ПТР ** (г/10 мин) через		
		6 мин	60 мин	120 мин
1	ПЭВП нестабилизированный	7,2	10,9	24,9
2	ПЭВП нестабилизированный, отпрессованный по ГОСТ 12019-66	6,9	23,7	Материал разрушается
3	ПЭВП + 0,015 Ирганокс-1010	6,4	6,5	19,2
4	ПЭВП + 0,05 Fe	6,4	6,4	4,6
5	ПЭВП + 0,10 Fe	6,5	6,5	4,8
6	ПЭВП + 0,25 Fe	6,4	6,4	5,6
7	ПЭВП + 0,50 Fe	6,6	6,5	6,0
8	ПЭВП + 1,00 Fe	6,2	6,6	5,8

* Образцы 3–8 получены смещением в экструдере.

** При 190° и нагрузка 2,16 кг.

зиции ПЭВП – высокодисперсное железо больше, чем у композиции ПЭВП – Ирганокс-1010.

Таким образом, использование принципа нецепного ингибирования в ряде случаев позволяет практически полностью исключить влияние вредных примесей переходных металлов (как правило, их соединений) и сократить иногда затраты на соответствующую дополнительную очистку сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Emanuel N. M. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 51, p. 69.
2. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979, с. 271.
3. Gladyshev G. P., Vasnetsova O. A. In: Developments in Polymer Stabilisation / Ed. by Scott G. L.– N. Y.: Appl. Sci. Publ. Ltd, 1983, p. 295.
4. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлокомплимеры. Киев: Наук. думка, 1971, с. 253.
5. Полиэтилен и другие полиолефины / Под ред. Козлова П. В., Платэ Н. А. М.: Мир, 1964, с. 315.
6. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 544.
7. Металлокомплимерные материалы и изделия / Под ред. Белого В. А. М.: Химия, 1979, с. 310.
8. Губин С. П., Кособудский И. Д. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1155.
9. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 375.
10. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 390.
11. Севостьянов В. И., Овчаренко Е. Н., Шустова О. А., Гладышев Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1094.
12. Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983, с. 287.

Институт высокомолекулярных соединений при
Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
1.II.1985