

Зависимости U_0 (а) и γ (б) от разброса цепей по длинам δ при $V_0/D = 0,5$ (1, 2); 0,9 (3, 4) и $n=1$ (1, 3); 4 (2, 4).
5 – модель жестко закрепленных цепей

мому, это связано с тем, что интенсивное разрушение цепей начинается после значительного сужения $\rho(l)$, а как показано в работе [3], более узким функциям распределения отвечают меньшие значения τ_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
2. Зайцев М. Г. // Механика композит. материалов. 1981. № 6. С. 2495.
3. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
4. Kausch H. H., Becht J. Deformation and Fracture of High Polymers. N. Y., 1973. P. 317.
5. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1973. № 5. С. 771.
6. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 30. № 7. С. 1391.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28.VI.1988

УДК 541.64:542.943

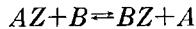
К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ «ИНЕРТНЫХ» ДОБАВОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ

Марьин А. П., Маметов Е. С., Джалилов А. Т.,
Шляпников Ю. А.

Полимер, как среда для протекания реакций, отличается от низкомолекулярных растворителей. Молекулы растворенного вещества в жидкости могут с равной вероятностью сформировать сольватную оболочку в любой части объема, в то время как в полимере из-за малой подвижности сегментов макромолекул молекулы растворенного вещества используют уже готовые заготовки, т. е. зоны, в которых уже нарушен ближний порядок в расположении макромолекул [1–4]. Основная часть вещества, растворенного в полимере, находится в таких зонах, центрах сорбции Z ; процесс растворения в них сопровождается выигрышем энергии по сравнению с растворением вне этих центров, где требуется дополнительная энергия для разрушения существующей структуры и создания сольватной оболочки из фрагментов длинных макромолекул. Молекулы низкомолекуляр-

ных веществ, растворенных в полимере, имеют различную подвижность в зависимости от того, в каких участках полимерного вещества они находятся. Молекулы, находящиеся в центрах сорбции, обладают пониженной подвижностью и реакционной способностью по сравнению с молекулами, находящимися вне этих центров [4, 5].

Присутствие в полимере второго вещества *B*, способного сорбироваться теми же центрами, что и первое *A*, приведет к вытеснению *A* из центров сорбции



и увеличению доли подвижных, не связанных с центрами сорбции молекул *A*, и соответственно к увеличению скоростей реакций с участием этого вещества [4, 6].

Эффективность действия антиоксидантов в полимере определяется конкуренцией реакции $IH + RO_2^\cdot$, приводящей к обрыву кинетической цепи (т. е. торможению реакций окисления полимера), и вредными реакциями, связанными с окислением самого антиоксиданта кислородом ($IH + O_2 \rightarrow \dots RO_2^\cdot$).

Для осуществления реакции $IH + RO_2^\cdot$, где RO_2^\cdot – практически неподвижный макрорадикал, требуется, чтобы молекулы антиоксиданта перемещались по полимеру. В то же время в реакции $IH + O_2$ основную роль играют подвижные, легкие молекулы кислорода. Поэтому следует ожидать, что изменение подвижности антиоксиданта в большей степени повлияет на скорость реакции $IH + RO_2^\cdot$ и в меньшей – на побочные.

Ранее было показано [6], что эффективность торможения окисления ПА-12 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенолом) повышается при добавлении в полимер фенилбензоата (ФБ), не влияющего на скорость окисления, но способного повысить долю подвижных молекул антиоксиданта. В работе [7] снижение подвижности антиоксиданта достигали предварительной обработкой расплава полимера, при этом увеличивалась концентрация молекул антиоксиданта, прочно связанная с полимером (с центрами сорбции). Результатом этого явилось заметное повышение критической (неработающей) концентрации антиоксиданта и значительное увеличение периода индукции при высоких концентрациях антиоксиданта за счет уменьшения скоростей побочных реакций.

В настоящей работе изучено влияние гептадекана (ГД), $CH_5(CH_2)_{11}CH_3$ на эффективность торможения окисления ПП природным антиоксидантом госсиполом, а также влияние ГД на упругость паров модельного вещества – ФБ, характеризующую его подвижность в полимере. В отсутствие добавок ГД не влияет на скорость окисления ПП.

В работе использовали ПП в виде пленок марки «Моплен» с $[\eta] = 1,53$ дЛ/г (декалин, 135°), госсипол (2,2'-ди(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил) с $T_{пл} = 178-180^\circ$. Добавки вводили в полимер путем смешения с порошком полимера из раствора в спирте или гептане. Пленки готовили прессованием порошка в атмосфере азота при 200°. Окисление полимера изучали с помощью манометрической установки объемом 12 см³ при поглощении летучих продуктов окисления твердым KOH. Навеска полимера 50 мг. Толщина окисляющегося слоя ~2 мм; в этих условиях окисление протекало в кинетическом режиме, а потери добавок за счет испарения сведены к минимуму. Для определения упругости паров ФБ над полимером использовали термостатированную газовую кювету, снабженную кварцевыми окошками. Концентрацию вещества в парах определяли спектрофотометрическим методом [3]. Ошибка в опытах по окислению не превышала 20%, а в сорбионных экспериментах – 5%. За период индукции принимали время, соответствующее переходу реакции окисления из медленной стадии в быструю.

Как видно из рис. 1, период индукции окисления ПП, содержащего 0,1 моль/кг госсипола и различные концентрации ГД, сложным образом зависит от концентрации ГД: при малых концентрациях (до 0,02 моль/кг) он растет, затем снижается, а в интервале 0,05–0,1 вновь возрастает. Максимальная скорость поглощения кислорода в течение периода индукции

изменяется антибатно периоду индукции: при постоянной концентрации гессипола убывает в областях, в которых период индукции растет и наоборот. Подобные закономерности наблюдаются не только при окислении расплава полимера (при 200°), но и при окислении твердого полимера (при 160°). Следует отметить, что качественно аналогичное влияние на

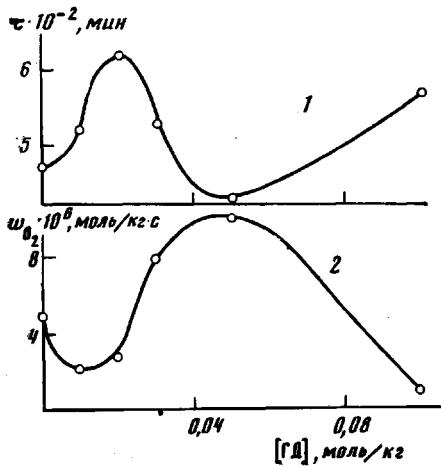


Рис. 1

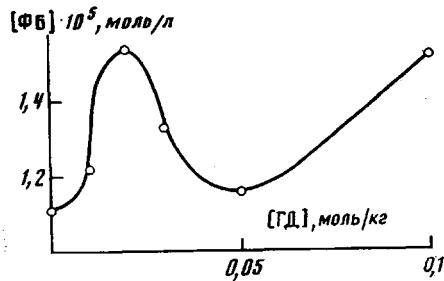


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПП (1) и максимальной скорости поглощения кислорода в периоде индукции окисления ПП (2), содержащего 0,1 моль/кг гессипола, от концентрации ГД. $T=200^\circ$, $p_{O_2}=300$ мм рт. ст

Рис. 2. Изменение концентрации ФБ в газовой фазе в зависимости от концентрации ГД в ПП при 200° в присутствии 0,1 моль/кг гессипола. Исходная концентрация ФБ в ПП 0,01 моль/кг

период индукции и скорость поглощения кислорода в периоде индукции оказывают ФБ и дилаурилтиодипропионат, используемый обычно в качестве восстановителя гидропероксидов.

По-видимому, рост периода индукции и снижение скорости поглощения кислорода с ростом концентрации ГД в интервале 0–0,02 и 0,05–0,10 моль/кг можно объяснить вытеснением молекул ингибитора из центров сорбции ГД. В результате возрастает доля подвижных (не связанных с центрами сорбции Z) молекул ингибитора.

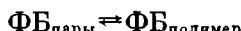
Снижение периода индукции и одновременный рост скорости поглощения кислорода в интервале концентраций ГД 0,02–0,05 моль/кг можно объяснить пластификацией, т. е. перестройкой структуры полимера, при этом пластификатором может быть как гептадекан, так и гессипол, в результате чего растворимость гессипола в полимере увеличивается, а доля подвижных молекул падает.

Аналогичные сложные закономерности наблюдались ранее в работе [8] при изучении выхода низкомолекулярных веществ, образующихся при распаде гидропероксидов ПП, в зависимости от концентрации пластификатора, представляющего собой олигомер пропилена ($M=800$) и были объяснены пластификацией полимера.

Для подтверждения этого, изучили сорбцию другого низкомолекулярного вещества, ФБ, и влияние на этот процесс гептадекана.

С этой целью в полимер, содержащий 0,1 моль/кг гессипола и различные концентрации ГД, вводили одну и ту же концентрацию ФБ (0,01 моль/кг) и наблюдали за количеством ФБ, перешедшего из полимера в газовую fazу.

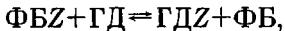
Сорбция ФБ может быть представлена схемой



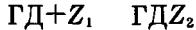
с последующей равновесной сорбцией центрами Z полимера



Третье вещество, ГД, вытесняет ФБ (и госсипол) из центров Z по схеме



и, кроме того, при высокой температуре способно перестроить часть центров Z_1 в нормальных условиях, не сорбирующих ГД



Из-за низкой летучести не удается следить за концентрацией госсипола в его парах, в то время как более летучий ФБ легко анализируется в парах, а концентрация ФБ в газовой фазе определяет концентрацию подвижных молекул в полимере.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации ГД в полимере, концентрация ФБ в парах изменяется симбатно изменению периода индукции (рис. 1, кривая 1), причем максимумы и минимумы на кривых «концентрация ГД — концентрация ФБ в парах» совпадают, т. е. эффективность антиоксиданта в полимере изменяется аналогично упругости паров (концентрации подвижных молекул в полимере) модельного вещества, ФБ.

Можно предположить, что сложное влияние ГД на эффективность госсипола как антиоксиданта связано с изменением структуры полимера под действием ГД и вытеснением молекул антиоксиданта из центров сорбции, приводящим к изменению его подвижности в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barrer R. M., Barrie J. A. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. P. 331.
2. Pace R. J., Datwyler A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1103.
3. Ливанова Н. М., Марьин А. П., Ершов Ю. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 410.
4. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 215. № 5. С. 1160.
5. Assink R. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 9. P. 1665.
6. Марьин А. П., Яценко И. В., Авегянян С. Р., Акутина М. С., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 159.
7. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсунова Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 11. С. 1966.
8. Громов Б. А., Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 8. С. 607.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1988

УДК 541.64:66.063.72

О ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА СМАЗОЧНО-МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ЖИДКОСТЯМИ

Неверов А. С.

Известна плохая совместимость ПЭ с растворителями и пластификаторами [1]. Несмотря на высокий уровень теоретических исследований и практических разработок в области пластификации полимеров [2—4], до последнего времени вопросы пластификации ПЭ не привлекали внимания исследователей. По-видимому, причина этого заключается в высокой деформативности и ударной вязкости ПЭ, в связи с чем