

© 1990 г. Б. А. Горелик, Л. А. Соколова, А. Г. Григорьев,
Э. И. Семененко, Л. Н. Костюченко

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА

Представлено решение кинетической модели термоокисления полиолефинов с учетом нестационарности по перекисным радикалам. Полученные соотношения позволяют определить скорость инициирования автоокисления полиолефинов и константу разложения гидроперекисей без применения известного метода расчета скорости по расходу ингибитора. Процесс автоокисления полиолефинов изучен с помощью высокочувствительного термогравиметрического анализа.

В настоящее время в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в медицинской промышленности, широко применяют смеси полиолефинов (ПП – ПЭ, ПЭНП – ПЭВП и др.). Условия получения смесей, а также исходные реологические характеристики компонентов смеси позволяют получать материалы, существенно отличающиеся по своим свойствам от исходных полимеров [1–3].

Одним из важных вопросов, решаемых при изготовлении изделий из смесей полиолефинов, является их стойкость к термоокислительному старению в процессе переработки и последующем длительном хранении. Особенна актуальна эта проблема для медицинских изделий, когда возможность увеличения количества вводимого антиоксиданта ограничена опасностью появления токсичности изделий из-за миграции низкомолекулярных добавок в контактную биологическую среду.

Расчет минимального количества вводимого антиоксиданта непосредственно связан с определением скорости инициирования термоокисления, констант скоростей элементарных реакций.

В настоящей работе сделана попытка определения названных выше параметров для ПП и его смесей с ПЭНП по данным изучения начальной стадии термоокисления методом термогравиметрии.

Исследовали ПП марки 21030-16 и ПЭНП марки 15803-020. Смешение гранулированных полимеров проводили на экструдере ZE-25 фирмы «Баттенфельд», далее приготавливали пленки толщиной ~30 мкм для термоокисления и 200 мкм для физико-механических испытаний при 443–463 К на прессе комбайна «Камил». Физико-механические характеристики пленочных образцов определяли на разрывной машине UTS (ФРГ) при скорости движения зажимов 100 мм/мин. Из пленок, предназначенных для термоокисления, антиоксидант (Ирганакс 1010) удаляли экстракцией бензolem при 333 К в течение 48 ч. Остаточное содержание бензола и антиоксиданта определяли с помощью жидкостного хроматографа «Millipore – Waters» (США) на колонке «Novopac C-18», элюент – ацетонитрил : вода = 70 : 30. При этом использовали образцы с содержанием антиоксиданта $< 10^{-8}$ моль/кг. Степень кристалличности ПП (60%) и ПЭНП (40%) определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer» (США). Термоокисление образцов изучали методом термогравиметрии по увеличению веса полимера по методике, описанной ранее [4]. Использовали термовесы TGS-2 фирмы «Perkin – Elmer» (США), атмосфера – воздух, скорость потока воздуха 40 мл/мин.

Одним из существенных вопросов, которые необходимо учитывать при изучении свойств смесей полимеров, является природа сплошной и диспергированной фазы в смеси. При этом определяющими факторами для взаимно несовместимых полимеров является соотношение вязкости компонентов в смеси и их содержание [5, 6]. Природу сплошной фазы в нашем случае оценивали с помощью физико-механических испытаний пленочных образцов смесей.

На рис. 1 представлена зависимость относительного удлинения при разрыве для смесей ПП и ПЭНП в зависимости от состава. Условие получения пленок (медленное охлаждение) приводит, как известно, к круп-

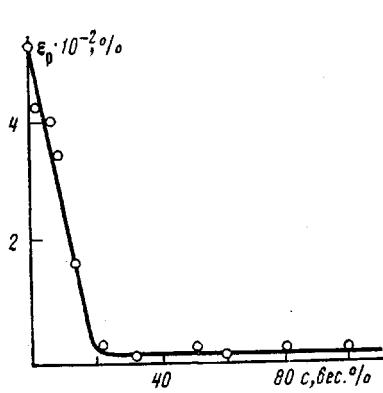


Рис. 1

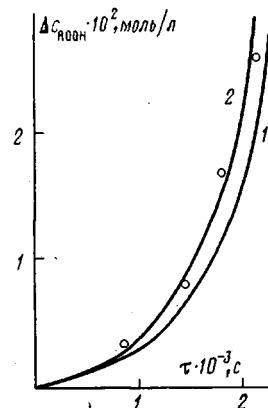


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве ε от концентрации ПП (скорость охлаждения пленок после прессования смеси 273 К/мин)

Рис. 2. Зависимость поглощения кислорода от продолжительности окисления для нестабилизированного ПП при 413 К на воздухе: 1 – эксперимент, 2 – расчет

яосферолитной структуре для ПП при практически полном отсутствии высокоэластической деформации, если растягивать образцы при комнатной температуре. Как видно из рис. 1, в условиях выполненных экспериментов сплошной фазой в смеси при содержании ПП от 20 до 100% является ПП. Учитывая, что основное внимание уделялось процессу окисления в твердой фазе, а температура окисления была 413 К, исследования ограничили содержанием ПЭНП $\sim 40\%$, когда внешний вид пленок из смеси ПП и ПЭНП практически не изменялся после выдержки при 413 К в течение 2 ч.

Для определения основных параметров начальной стадии термоокисления была рассмотрена известная модель цепного окисления [7], приводящая к системе дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} &= \sigma k_4 [\text{RH}] [\text{ROOH}] - 2k_6 [\text{RO}_2^\cdot]^2 \\ \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} &= k_2 [\text{RO}_2^\cdot] [\text{RH}], \end{aligned} \quad (1)$$

где k_2 – константа скорости роста цепи окисления; k_4 – константа скорости реакции разложения гидроперекиси; k_6 – константа скорости реакции квадратичного обрыва цепи окисления; σ – выход свободных радикалов при разложении гидроперекиси.

Обычно система уравнений (1) решается при условии квазистационарности по концентрации перекисных радикалов $d[\text{RO}_2^\cdot]/dt = 0$.

Такое допущение для начальной стадии окисления полимеров, когда значение константы скорости обрыва цепи невелико ($\leq 10^{-4}$ л/моль·с при 400 К), не всегда оправдано.

В этой связи было выполнено аналитическое решение системы уравнений (1) без квазистационарного допущения в отношении концентрации радикалов $[\text{RO}_2^\cdot]$.

Были использованы следующие обозначения для упрощения записи решения:

$$\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = y', \quad \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = x', \quad [\text{RH}] \sigma k_4 = a, \quad 2k_6 = b$$

Запишем нелинейную систему (1) в новых обозначениях, предварительно продифференцировав первое уравнение

$$y'' = ax' - 2byy', \quad x' = k_2[RH]y \quad (2)$$

Далее вводя $ak_2[RH] = R$, $y' = P(y)$, из уравнений (2) имеем

$$PP' = y(R - 2bP) \quad (3)$$

и далее

$$\frac{y^2}{2} = \frac{1}{4b^2} \left(2b\omega_n - 2bP - P \ln \frac{R - 2bP}{R - 2b\omega_n} \right) \quad (4)$$

Начальные условия при решении уравнения (3), естественно, приводят к соотношениям вида $y=0$, $P=\omega_n$.

Раскладывая правую часть выражения (4) по биномиальным коэффициентам и отбрасывая члены второго порядка малости по (b^2p^2) и $(b^2\omega_n^2)$, получаем

$$y = \frac{\omega_n}{2\sqrt{R}} (e^{\sqrt{R}t} - e^{-\sqrt{R}t}) \quad (5)$$

Далее учитывая, что $x = k_2[RH]y$ и, что $x' = k_2[RH]y$, а также, что $[ROOH] = 0$ при $t=0$, получим для процесса накопления гидроперекисных групп

$$x = \frac{k_2[RH]\omega_n}{2R} (e^{\sqrt{R}t} + e^{-\sqrt{R}t} - 2) \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) могут быть записаны в более компактном виде

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = \frac{\omega_n}{\sqrt{R}} \text{sh}(\sqrt{R}t) \quad (7)$$

$$[\text{ROOH}] = \frac{\omega_n}{\sigma k_4[RH]} [\text{ch}(\sqrt{R}t) - 1] \quad (8)$$

Как хорошо видно из формулы (8), выполнение условия $\sqrt{R}t \ll 1$ приводит к известной квадратичной зависимости концентрации гидроперекисей от времени окисления [8].

Формула (8) позволяет из экспериментальных данных по неингибиционному окислению определить скорость инициирования окисления полимера и параметр σk_4 , характеризующий реакцию вырожденного разветвления цепи окисления. При этом, правда, необходимо знать значение константы скорости k_2 , но эта величина хорошо представлена в литературе для полиолефинов различной надмолекулярной структуры в широком интервале температур [9, 10].

При анализе экспериментальных данных также использовалась ТТ-кривая. Так как выражение для $\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = f(t)$ линейно независимо с

$[\text{ROOH}] = f(t)$, оно может быть использовано для расчета кинетических констант наряду с формулой (8)

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \omega_n \sqrt{\frac{k_2}{\sigma k_4}} \text{sh}(\sqrt{R}t) \quad (9)$$

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по термоокислению ПП при 413 К. Как видно имеет место близкий к экспоненциальному характер зависимости скорости от времени.

Используя формулы (8) и (9), можно прийти к линейной системе вида

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = b_2, \end{cases} \quad (10)$$

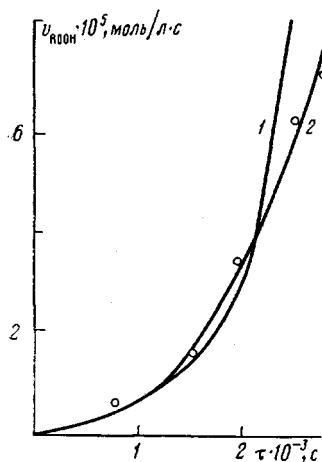


Рис. 3

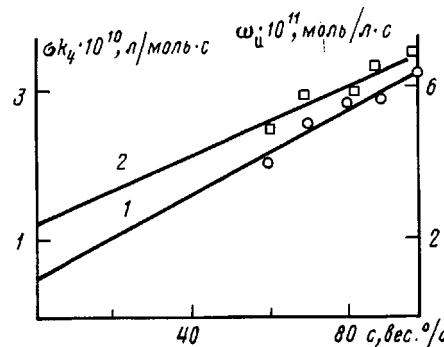


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости автоокисления нестабилизированного ПП от продолжительности окисления при 413 К на воздухе: 1 – эксперимент, 2 – расчет

Рис. 4. Зависимость скорости инициирования окисления (1) и параметра σk_4 (2) от концентрации ПП при 413 К на воздухе

где $x_1 = \sigma k_4$, $x_2 = \omega_i$, $a_{11} = k_2 B_1^2 [RH]^2$, $a_{12} = 2B_1 k_2 [RH]$, $a_{21} = k_2 B_2^2 [RH]^2$, $a_{22} = 2B_2 k_2 [RH]$, $b_1 = A_1^2$, $b_2 = A_2^2$. B_1 и B_2 – концентрация гидроперекиси [ROOH] в моменты времени t_1 и t_2 ; A_1 и A_2 – скорость окисления в моменты t_1 и t_2 .

Использование данных по окислению ПП и его смеси с ПЭ и обработка результатов согласно системе уравнений (10) позволили определить значения ω_i и σk_4 . Величина k_2 была взята из литературных данных [7]. Ее значения для смесей рассчитывали по правилу аддитивности. То же правило аддитивности использовано при определении [RH]. Значения ω_i и σk_4 для ПП, рассчитанные из экспериментальных данных с использованием системы уравнений (10), составили $6,4 \cdot 10^{-11}$ моль/л·с и $3,3 \cdot 10^{-10}$ л/моль·с соответственно.

На рис. 2 и 3 представлены экспериментальные данные для $[ROOH] = f(t)$ и $\frac{d[ROOH]}{dt} = f(t)$ и результаты их расчета после определения ω_i и σk_4 .

Совпадение экспериментальной и расчетной кривых можно считать удовлетворительным. При теоретическом расчете $[ROOH]$ и $\frac{d[ROOH]}{dt}$

за время окисления принимали $t = \tau - \tau_i$, где τ – время от начала эксперимента, τ_i – период индукции для нестабилизированного полимера [7].

На рис. 4 дана зависимость σk_4 и ω_i от состава исследованных смесей. Наблюдаемая линейная зависимость дает основание предположить, что окисление ПП и ПЭ в смеси идет независимо.

Полученные значения ω_i , σk_4 ниже приводимых в литературе, особенно ω_i . Однако как полагают некоторые авторы [7, 11], значения ω_i , полученные с помощью ингибитора, являются существенно завышенными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хопфенберг Х., Пол Д. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М., 1984. С. 494.
- Плохоцки А. // Полимерные смеси. Т. 2/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М., 1984. С. 339.

3. Plochocki A. P. // Polymer. 1972. V. 17. P. 328.
4. Горелик Б. А., Григорьев А. Г., Рапопорт Н. Я., Привалова Л. Г., Иванов Ю. М., Семененко Э. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 857.
5. Нильсен Л. // Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. С. 309.
6. Кулезнев В. Н. // Смеси полимеров. М., 1980. С. 303.
7. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 53.
8. Эмануэль Н. М., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
9. Chien J. C. W., Boss C. R. // J. Polymer Sci. A. 1967. V. 5. № 8. P. 3091.
10. Niki E., Decker C., Mayo F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 2813.
11. Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 6. С. 637.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
15.05.89

УДК 541.64:547.244

© 1990 г. Л. Г. Комарова, В. В. Кривых, Г. А. Кац,
Т. М. Бабчиницер, Н. И. Бекасова

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
m-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАМИДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫМИ
ГРУППАМИ**

Изучены условия взаимодействия карбонильных соединений хрома с поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамидом в различных условиях. Показана возможность модификации карбонильных группами за счет координации по ареновым фрагментам. Исследованы некоторые свойства полученных полимеров.

В последнее время внимание исследователей привлекают металло полимерные системы, в частности полимерные *π*-ареновые комплексы переходных металлов. Интерес к ним обусловлен возможностью создания на их основе материалов, обладающих комплексом ценных свойств, например катализических, электрофизических и др.

К настоящему времени синтезировано значительное количество полимеров, содержащих *π*-ареновые комплексы переходных металлов как в основной, так и в боковой цепи полимеров, большая часть которых является олигомерными продуктами [1]. Полимераналогичными превращениями получены и высокомолекулярные арентрикарбонильные комплексы хрома на основе ПС и полифенилсиликсана [2, 3]. Недавно сообщено о новых ароматических ПА, содержащих 1,4-фенилтрикарбонилхром. Они получены из *n*-фенилендиаминотрикарбонилхрома и хлорангидрида терефталевой кислоты [4]. Однако большая часть описанных полимеров не обладает пленкообразующими свойствами и не может быть использована в качестве пленочного материала и покрытий.

Наша работа посвящена синтезу и изучению свойств пленко- и волокнообразующих арентрикарбонильных комплексов хрома, в которых в качестве одного из лигандов использован высокомолекулярный поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамид ($M=43\,000$, $\eta_{sp}=1,4$ дL/g), имеющий элементарное звено $[-OCCB_{10}H_{10}COONH-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-]$, хорошо растворимый в органических растворителях, обладающий пленко- и волокнообразующими свойствами и хорошей адгезией к металлам [5].