

образования которых была показана для винилпиридиниевых солей Кабановым В. А. с сотр. [1, 6]. Итак, если принять, что соль ДМЭМА·МАХ существует в растворах в виде ассоциатов, становится понятным отсутствие полного торможения реакции даже при добавлении значительных количеств уксусной кислоты, поскольку при этом полимеризация возможна внутри ассоциатов, проникновение которых к активным центрам для ингибитора затруднено.

Немонотонный характер зависимости скорости реакции от температуры с этой позиции можно объяснить наложением двух факторов: увеличением скорости инициирования и разрушением ассоциатов. Значительное же увеличение скорости процесса в интервале 40–50°, возможно, связано с перестройкой ассоциатов. Определенная для этого предела температур энергия активации составила 46,3 кДж/моль.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о цвиттер-ионном механизме полимеризации соли ДМЭМА·МАХ в водных, этанольных растворах и их смесях, в которых четвертичная соль находится в виде мономерных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В. А. // Успехи химии. 1967. Т. 37. № 2. С. 217.
2. Гандурин Л. В. // Автореф. дис. канд. хим. наук. М. 1974. 21 с.
3. Каприлова Г. В., Джалилов А. Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 12. С. 1503.
4. Каприлова Г. В., Джалилов А. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 50.
5. Мартыненко А. И., Рузиев Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиеv Д. А., Кабанов В. А. // Узб. хим. журн. 1979. № 2. С. 51.
6. Кабанов В. А., Патрикеева Т. И., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1350.

Ташкентский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
23.03.92

УДК 541. 64:542.943

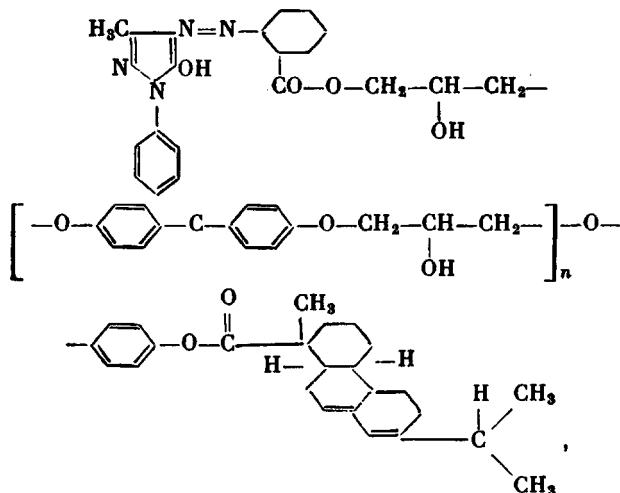
© 1992 г. Г. И. Ульянова, А. Н. Неверов, Л. С. Шибряева

АВТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ОКРАШЕННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Исследовано окисление изотропных ненаполненных и наполненных диоксидом титана TiO₂ полиэтиленовых композиций, окрашенных органическим пигментом и новыми олигомерными красителями на основе модифицированных эпоксидных смол ароматического строения при 140, 150, 160, 170° и давлении кислорода 600 мм рт. ст. Кинетика окисления ПЭНП существенно зависит от типа и концентрации добавок, вводимых в композицию. Наблюдаемое влияние добавок на кинетику окисления ПЭНП объясняли природой самих добавок, их концентрацией, а также неоднородным пространственным распределением красителей в полимерной матрице. Процесс окисления ПЭНП при введении в композицию органического пигмента ускоряется, а при введении олигомерного красителя существенно замедляется. Предложена гипотеза, объясняющая влияние каждой добавки на скорость окисления ПЭНП.

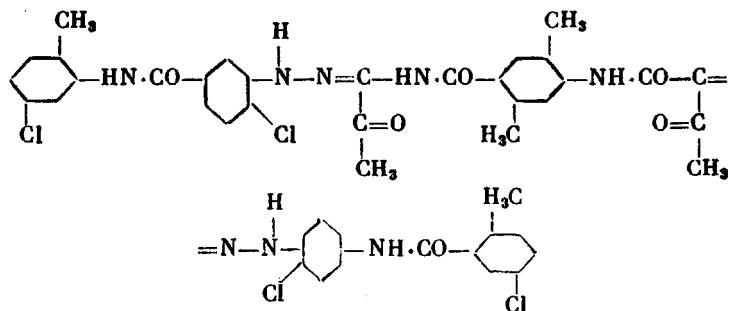
Цель настоящей работы — изучение влияния ряда красящих веществ на кинетику окисления изотропного ненаполненного и наполненного полиэтилена.

Исследовали ПЭНП отечественного производства марки 15803–020 с $M=1,2 \cdot 10^4$. В качестве красящих добавок использовали новый тип красителя, предназначенный для окрашивания полиолефинов – олигомерный краситель (ОК) на основе эпоксидных смол ароматического строения различных марок следующей структуры [1]:



где n – количество фрагментов мономера, $n=2$ – ОК с $M=1200–1400$ (ОК-1); $n=4–5$ – ОК с $M=2200–2400$ (ОК-2); $n=9–11$ – ОК с $M=3500–3800$ (ОК-3).

Исследуемые ОК-3 желтого цвета синтезировали на основе эпоксидной смолы марки Э-05 (доля хромофора 6,3%), ОК-2 – на основе эпоксидной смолы марки Э-44 (доля хромофора 13%), ОК-1 – на основе эпоксидной смолы марки Э-40 (доля хромофора 16%). Для сравнительной оценки устойчивости композиций к окислению использовали также системы, окрашенные широко применяемым в промышленности для окрашивания ПЭ-композиций конденсационным азопигментом «Версаль желтый прочный ГР» производства ЧСФР, имеющим структуру [2]



В качестве наполнителя использовали диоксид титана марки Р-02.

Композиции на основе ПЭ (ПЭНП марки 15803–020) содержали по 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты технической (ГОСТ 6484–64) и стеарата кальция технического (ТУ-6-14-722-76), а также 0,5–6,2 мас. ч. других продуктов на 100 мас. ч. ПЭ.

Исследования проводили на пленках толщиной 40–60 мкм, полученных вальцово-прессовым способом: вальцеванием при 130° в течение 5–7 мин с последующим прессованием при 120° и давлении 15 МПа в течение 3 мин с завершающим охлаждением под давлением в течение 5 мин.

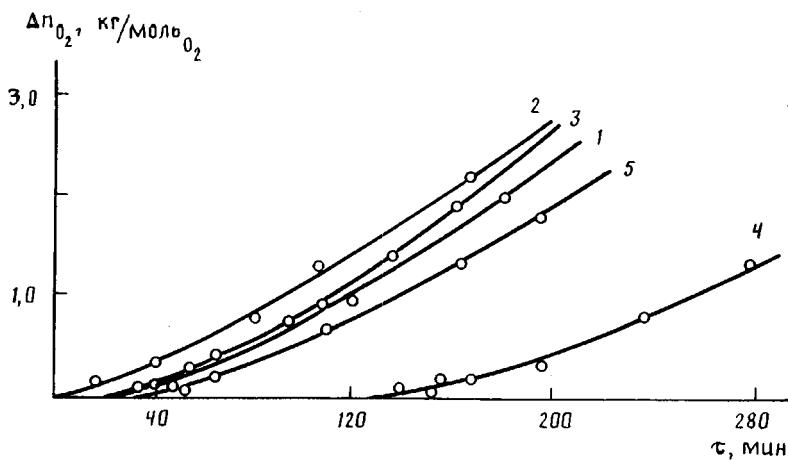


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода ненаполненными композициями ПЭНП при 150°. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – неокрашенный ПЭНП, 2–5 – ПЭНП, окрашенный органическим пигментом «Версаль желтый прочный ГР» (2), ОК-1 (3), ОК-2 (4), ОК-3 (5)

Равномерность распределения частиц красящих добавок и диоксида титана в полимерной матрице ПЭНП оценивали цветометрическим методом на спектролориметре «Пульсар» по показателю разнооттеночности $\Delta E'$. Этот показатель определяли по формуле Адамса – Никкерсона [3]

$$\Delta E' = [(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2},$$

где ΔA , ΔB , ΔL – средние значения из n измеряемых проб, вычисленные по формуле

$$\Delta A = \frac{\sum A_{\text{обр}} - A_{\text{эт}}}{n}, \quad \Delta B = \frac{\sum B_{\text{обр}} - B_{\text{эт}}}{n}, \quad \Delta L = \frac{\sum L_{\text{обр}} - L_{\text{эт}}}{n}$$

Величина ошибки в определении кинетических параметров окисления полимера $< 10\%$, в определении показателя $\Delta E' < 0,5\%$.

Кинетические кривые поглощения кислорода были получены с помощью циркуляционной манометрической установки [4] в диапазоне 140–170°. Продукты окисления вымораживали смесью сухого льда с этиловым спиртом. За величину индукционного периода окисления принимали время, соответствующее поглощению кислорода в количестве 0,2 моль O_2 /кг полимера.

Кинетические кривые поглощения кислорода композициями в исследованном диапазоне температур типичны для процессов окисления карбополимеров, имеющих автокатализический характер и протекающих с вырожденным разветвлением кинетических цепей [5].

На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые поглощения кислорода окрашенными и неокрашенными композициями ПЭ при 150°.

Анализ кинетических кривых поглощения кислорода показывает, что величина индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ окисления всех исследуемых композиций ПЭ зависит от структуры красящих веществ, вводимых в композицию (таблица). Как следует из полученных данных, при введении в композицию в качестве окрашивающей добавки пигмента «Версаль желтый прочный ГР», индукционный период окисления ПЭ заметно снижается, а скорость окисления ПЭ заметно увеличивается. Это, по-видимому, свя-

Кинетические параметры процесса термоокисления ПЭНП

Композиция, №	T°	τ _{инд} , мин	E _a , кДж/моль	k ₂ k ₆ ^{-0,5} [RH] · 10 ⁻² (кг/моль · с) ^{-0,5}
1	170	18		3,47
	160	27		2,07
	150	55	83,2	1,36
	140	96		0,94
2	170	12		3,47
	160	21		2,14
	150	30	79,8	1,46
	140	58		1,00
3	170	22		3,31
	160	46		1,74
	150	60	81,5	1,26
	140	118		0,86
4	170	60		1,60
	160	112		0,88
	150	168	86,5	0,60
	140	440		0,30
5	170	16		3,61
	160	30		1,76
	150	50	81,5	1,44
	140	78		0,96
6	170	19		3,63
	160	30		2,28
	150	62	84,0	1,20
	140	94		0,80
7	170	14		3,58
	160	24		2,24
	150	40	81,5	1,34
	140	60		1,05
8	170	26		3,20
	160	49		1,62
	150	70	82,3	1,28
	140	23		0,80
9	170	80		1,44
	160	126		0,93
	150	237	86,1	0,52
	140	480		0,22
10	170	16		3,40
	160	32		1,60
	150	53	81,1	1,26
	140	81		0,90

зано с тем, что данный пигмент выполняет роль инициатора кинетических цепей окисления ПЭ. Инициирование окисления ПЭ органическим пигментом может быть обусловлено разрывом в нем слабых связей N—H под воздействием температуры и кислорода воздуха с образованием свободных радикалов.

Характер влияния ОК на скорость процесса окисления ПЭ, как следует из полученных экспериментальных данных, существенно зависит от ММ вводимого в композицию ОК.

Так, введение ПЭ-композиции ОК-1 несколько снижает их устойчивость к окислению, но в гораздо меньшей степени, чем пигмент «Версаль желтый прочный ГР». ОК-3 выполняет роль сравнительно слабой стаби-

лизирующей добавки, несколько увеличивая индукционный период окисления материала в исследуемом температурном интервале. Введение в композицию ОК-2 резко увеличивает ее устойчивость к окислению: в исследуемом температурном диапазоне величина индукционного периода окисления ПЭ с добавкой этого красителя в 3–4 раза выше, чем чистого полимера. Это свидетельствует о том, что ОК-2 выступает в данной композиции не только как окрашивающее вещество, но и как вещество, снижающее скорость окисления ПЭ.

Введение в исследуемые композиции на основе ПЭ минерального неорганического пигмента (диоксида титана) практически не влияет на скорость процесса окисления, что проявляется в отсутствии различий в величинах индукционного периода окисления ненаполненных и наполненных диоксидом титана композиций (таблица).

Температурная зависимость величины индукционного периода окисления, как видно из представленных на рис. 2, а, б данных, подчиняется уравнению Аррениуса, что позволяет произвести расчет энергии активации процесса окисления, составляющей для всех композиций $83,2 \pm 3,3$ кДж/моль. Это свидетельствует о том, что введение в ПЭ-композиции различных красящих веществ и минерального наполнителя не изменяет характера протекающих в них окислительных процессов, а лишь влияет на скорость их протекания.

Изменение скорости окисления ОК может быть обусловлено их влиянием на структурные параметры ПЭ либо тем, что ОК выполняют роль антиоксиданта. Изменение структурных параметров ПЭ влечет за собой изменение его реакционной способности.

Известно [6], что реакционная способность полимеров по отношению к кислороду определяется соотношением констант скоростей, реакции продолжения кинетических цепей окисления k_2 и квадратичной гибели RO_2 -радикалов — k_4 , т. е. параметром окисления: $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$. Наблюдаемые различия в скоростях окисления полимеров могут быть связаны с различными значениями данного параметра [4]. Соотношение $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$ исследуемых образцов рассчитывали по уравнению

$$N_{\text{O}_2} = A(\tau - \tau_0)^2 = k_2^2 k_4 \delta [\text{RH}]^2 (\tau - \tau_0)^2 / 2k_4,$$

где A — фактор самоускорения в процессе автоокисления; k_4 — константа скорости распада гидропероксида; δ — вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления; τ_0 — отрезок, отсекаемый на оси τ линейной анаморфозой кинетической кривой поглощения кислорода в координатах $N_{\text{O}_2}^{0,5} - \tau$.

Указанная выше зависимость справедлива на начальной стадии автоокисления полиолефинов, когда скорость окисления определяется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация молекулярных звеньев $[\text{RH}]$ остается постоянной [7]. Для оценки величины $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$ были использованы значения $k_4 \approx 10^{-4}$ с⁻¹, $\delta \approx 3 \cdot 10^{-2}$, $[\text{RH}] = 36$ моль/кг согласно работе [6].

С ростом температуры величина параметра окисления $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$ увеличивается. В выбранном интервале температур 140–170° зависимость параметра окисления $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$ от температуры подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3).

Сравнение полученных значений параметра окисления $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$ исследуемых образцов позволяет оценить влияние добавок на скорость окисления ПЭНП (таблица). Как следует из полученных данных, введение органического пигмента «Версаль желтый прочный ГР», а также наполнителя диоксида титана существенно не изменяют реакционную способность ПЭНП по отношению к окислению. ОК с различной ММ по-разному влияют на величину параметра окисления $k_2 k_4^{-0,5} \cdot [\text{RH}]$. Если ОК-2

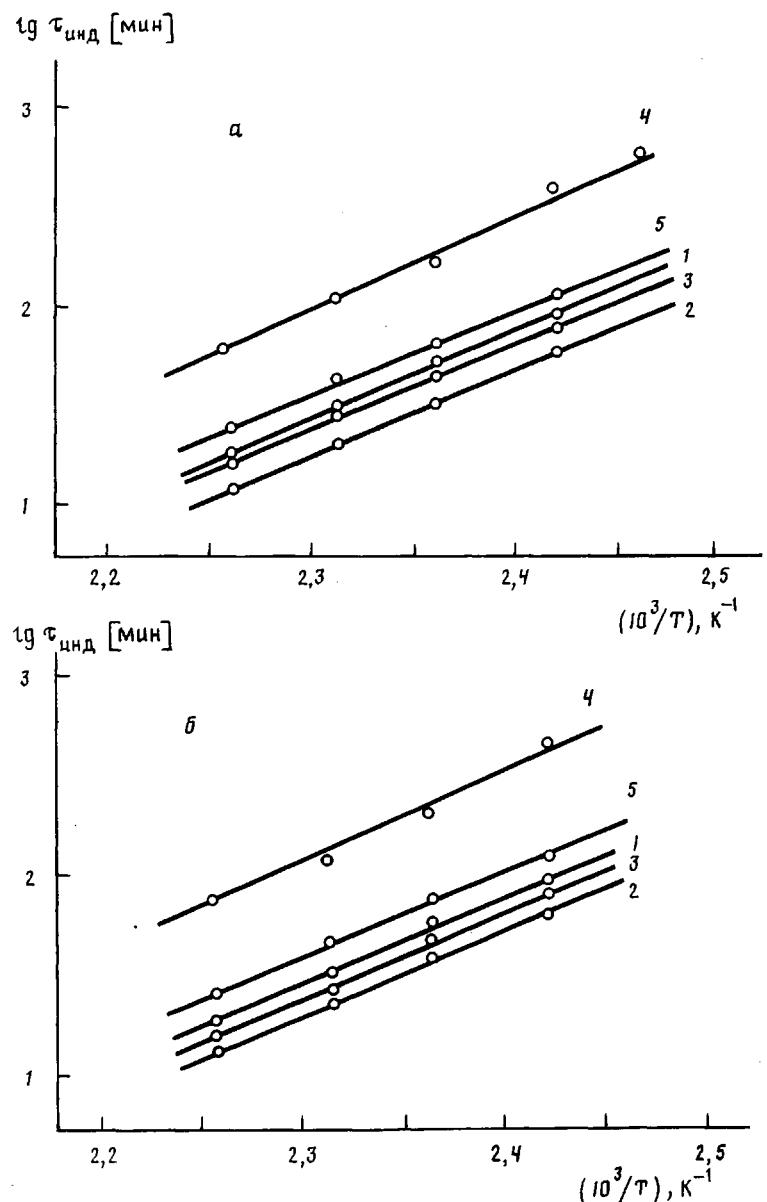


Рис. 2. Температурная зависимость индукционного периода окисления ненаполненных (а) и наполненных композиций ПЭНП (б) в координатах уравнения Аррениуса

снижает параметр окисления $k_2 k_6^{-0.5} \cdot [\text{RH}]$ полимера в несколько раз, то ОК-1 и ОК-3 практически не влияют на величину этого параметра, причем период индукции окисления ПЭНП с ОК увеличивается существенно больше (в 10 раз). Это показывает, что ОК, по-видимому, является ингибитором процесса окисления. В таком случае параметр $k_2 k_6^{-0.5} \cdot [\text{RH}]$ приобретает иной смысл и k_6 включает в себя константы скорости квадратичного обрыва кинетических цепей окисления на ингибиторе.

Как известно [6], величина ингибирующего эффекта, проявляемого добавкой, зависит от ее концентрации, а также связана с неоднородностью

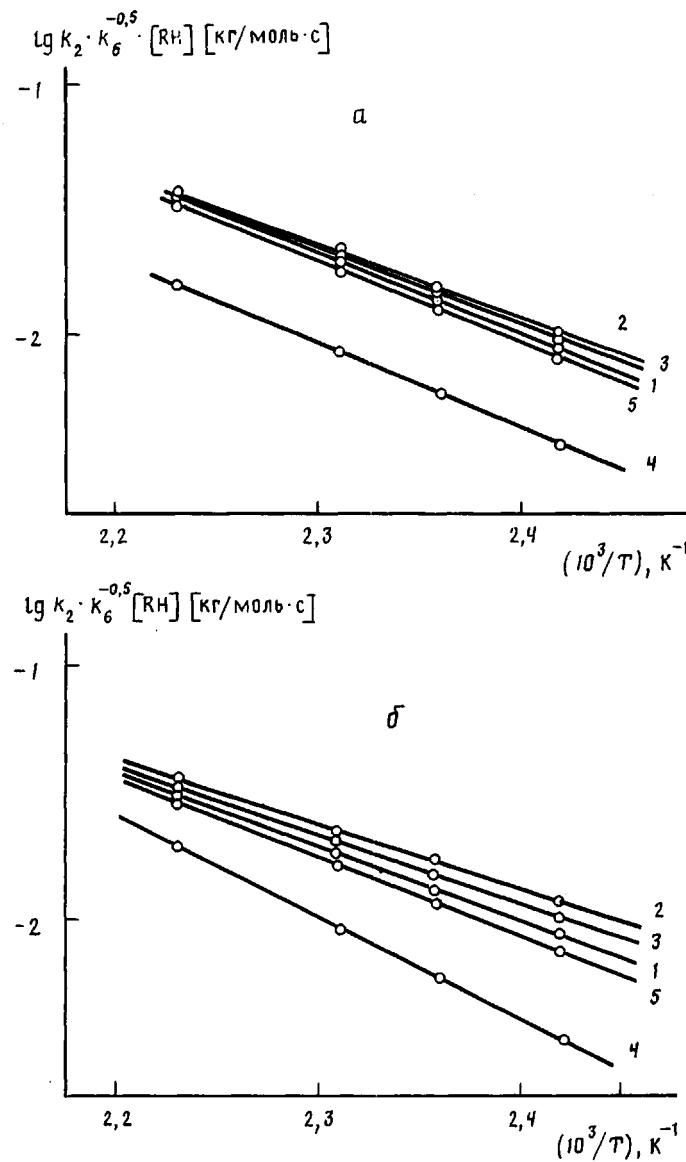


Рис. 3. Температурная зависимость параметра окисления $k_2k_6^{-0,5} [\text{RH}]$ ненаполненных (а) и наполненных диоксидом титана композиций ПЭНП (б) в координатах уравнения Аррениуса

распределения в полимерной матрице. Неравномерное распределение приводит к тому, что локальные концентрации добавок в ПЭ могут превышать средние [7]. Вероятно, локальная концентрация ОК-2 в нашем случае достигает значения необходимой для процесса ингибиционного окисления критической концентрации, что нельзя сказать об ОК-1 и ОК-3.

Тем не менее можно предположить, что ОК-3 может ингибировать процесс окисления ПЭНП, но при более высоких концентрациях. Высказанное предположение подтверждается данными, полученными в результате окисления ПЭ-композиций, окрашенных ОК-3 в различных концентрациях (рис. 4). Как следует из полученных данных, с ростом концентра-

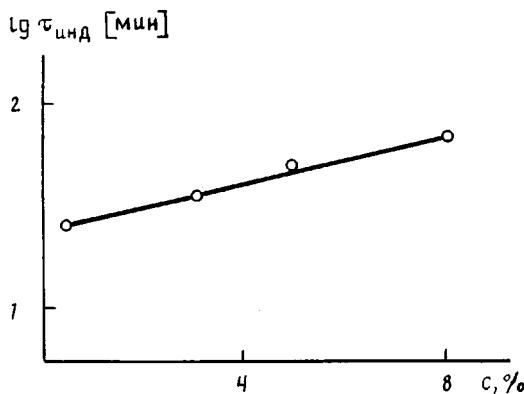


Рис. 4. Зависимость величины индукционного периода окисления ПЭНП от концентрации ОК-3

ции красителя увеличивается величина периода индукции окисления $\tau_{\text{инд}}$, что указывает на большую роль концентраций, как фактора, необходимого для проявления добавкой ингибирующей способности.

По-видимому, применяемая средняя концентрация ОК-1 по этой же причине также недостаточна для проявления им заметного ингибирующего действия. Несмотря на то, что применяемая средняя концентрация ОК-3 превышает значение средней концентрации ОК-2, локальная концентрация ОК-3 меньше требуемой критической концентрации. Поэтому данный ОК не оказывает заметного влияния на процесс окисления ПЭНП и не может существенно замедлять процесс окисления. Второй важной причиной того, что ОК-3 не может оказывать существенного ингибирующего влияния на скорость окисления полимера, является его неравномерное распределение. Из-за стерических затруднений и сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий макромолекулы красителя с макромолекулами ПЭНП ОК-3 не может равномерно распределиться в дефектных участках аморфной области полимерной матрицы, где непосредственно и развивается процесс окисления. По-видимому, существует пространственное разделение между зонами матрицы, в которых идет процесс окисления, и зонами, где локализуются крупные молекулы этого ОК.

Данные, характеризующие равномерность распределения рассматриваемых добавок в полимерной матрице ПЭНП, указывают на то, что наиболее равномерно распределяется в матрице ОК-2 ($\Delta E' = 0,65$). ОК-1 распределяется менее равномерно ($\Delta E' = 1,03$), что предположительно связано с малой средней концентрацией последнего. Промежуточное положение занимает ОК-1 ($\Delta E' = 0,87$). Минеральный неорганический пигмент диоксид титана, выполняя роль сорбента, способствует более равномерному распределению красящих веществ в полимере. Показатель разноотечности $\Delta E'$ для наполненных диоксидом титана композиций с ОК-1, ОК-2 и ОК-3 составил соответственно 0,51; 0,33 и 0,71.

На основании полученных данных можно отметить, что ОК с различной ММ могут ингибировать процесс окисления ПЭНП. При этом важными факторами процесса ингибирования полимера олигомерными красителями являются равномерность распределения добавок и величина их критической концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Графкин Б. Н., Позднякова С. С. //Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по олигомерам. Киев, 1990. С. 42.
2. Каталог «Колоридекс 80». 2-е изд. Галле, ГДР, 1990. Т. 2. С. 549.
3. Калиниская Т. В., Доброневская С. Г. Окрашивание полимерных материалов. Л., 1985. С. 184.
4. Шибяева Л. С., Кирюшкин С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1098.
5. Эмануэль Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1985 Т. 27. № 7. С. 1347.
6. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 252.
7. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекуларного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. С. 368.

Российская экономическая академия
им. Г. В. Плеханова, Москва

Поступила в редакцию
24.06.92

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова,
Российской академии наук, Москва