

Табл. 4. Озоностойкость резин (в мин.) с различными стабилизирующими системами при концентрации озона $C = 5 \cdot 10^{-4}$ об.%, $\varepsilon = 20\%$

Доза облучения	Без стабилизатора		ДЦДМ 1.0 м.ч.		Диафен ФП 1.0 м.ч.		ДЦДМ 1.0 м.ч. + Ацетонанил Р 2.0 м.ч.		Диафен ФП 1.0 м.ч. + Ацетонанил Р 2.0 м.ч.	
	рез. см.*	вулк.	рез. см.	вулк.	рез. см.	вулк.	рез. см.	вулк.	рез. см.	вулк.
0	-	12	-	18	-	20	-	120	-	135
5	12	22	28	31	33	35	145	150	150	156
10	28	31	43	40	47	43	210	205	200	205
15	42	33	55	42	59	48	260	270	235	270

* Образцы из облученных резиновых смесей.

Новый стабилизатор ДЦДМ является перспективным соединением для использования в шинной промышленности и представляет особый интерес для проведения расширенных производственных испытаний с целью оценки эффективности ДЦДМ в особенно жестких условиях эксплу тации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурвич Я.А., Золотаревская Л.К., Гринберг А.Е. Синтез и исследование эффективности химикатов-добавок для полимерных материалов. Материалы Всесоюзн. науч.-техн. конф. 1966. - Тамбов: Изд-во "Тамбовская правда", 1969. - Вып.2. С.303-315.
2. Пистровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. - М.: Химия, 1980. - С.26-33.
3. Суглобава К.Д., Пиотровский К.Б., Соколова Н.Д., - // ЖТХ. 1966. Т.39. С.1440-1441.
4. Федорова Т.В., Кавун С.М. // Каучук и резина. 1974. №9. С.13.
5. Cain M.E., e.o. // Rubber J. 1958. 150. No11. P.10.
6. Липлянин П.К. // Каучук и резина. 1993. №5. С.53-54.

УДК 678.019.3

О.М.Касперович, аспирант;
С.С.Песецкий, д.х.н.;
В.Я.Полужнович, доцент

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

In this article the behaviour films of LDPE, PE, PP in the water and other liquids was investigated.

Проблемы, связанные с изучением взаимодействия высокомолекулярных соединений с жидкими средами, являются одними из важнейших в науке о полимерах [1].

Полиолефины (ПО) являются гидрофобными полимерами. Этим обуславливается высокая стойкость ПО к гидролитическому распаду. В то же время ПО обладают сравнительно большой газопроницаемостью [2]. Причем, растворимость газов, в том числе кислорода и воздуха, в ПО должна возрастать при сорбции ими жидкостей [2]. Можно ожидать, что воздух, растворенный в водной среде и объеме полимера, при повышенной температуре будет инициировать термоокислительные превращения макромолекул, сопровождающиеся ростом их полярности и изменением водопроницаемости. Поскольку эти явления исследованы крайне недостаточно, то представлялось необходимым проведение специального исследования.

Целью настоящей работы является изучение окислительных превращений макромолекул ПО в воде и водных средах.

В экспериментах использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) нестабилизированный марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77) и стабилизированный марки 107-02К (ТУ), нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 20906-040 (ГОСТ 16338-77), стабилизированный полипропилен (ПП) марки 21030-16 (ГОСТ 26996-86), а также функционализированный ПЭВД (ФПЭВД) марки 10803-020, к макромолекулам которого было привито $\approx 0,6$ масс.% дикарбоновой кислоты общей формулы $\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{RCOOH}$. Стабилизация ПО осуществлялась в промышленных условиях на стадии синтеза полимеров. Кроме того, в качестве стабилизатора использовали гидрохинон, который растворяли в воде.

Из указанных материалов прессованием получали пленки толщиной 30-40 мкм. Пленки помещали в жидкую среду, нагретую до определенной температуры, и выдерживали в ней заданное время. Использовали дистиллированную воду и этанол (ГОСТ 18300-87). Затем пленки извлекали из жидкости и подвергали анализу методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20. Значения оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп при 1720 см^{-1} относили к толщине пленки (D_1).

Выдержка исходных ПЭВД и ПЭНД в воде приводит после истечения определенного промежутка времени к появлению и росту интенсивности полосы поглощения карбонильных групп, что указывает на протекание в полимерах термоокислительных процессов (рис., кривые 1,2). В стабилизированных ПО термоокисления макромолекул в водной среде в течение исследованного промежутка времени не наблюдается (рис., кривые 3,5). Термоокислительные процес-

сы ингибируются также при введении стабилизатора (гидрохинона) непосредственно в воду (рис., кривая 6).

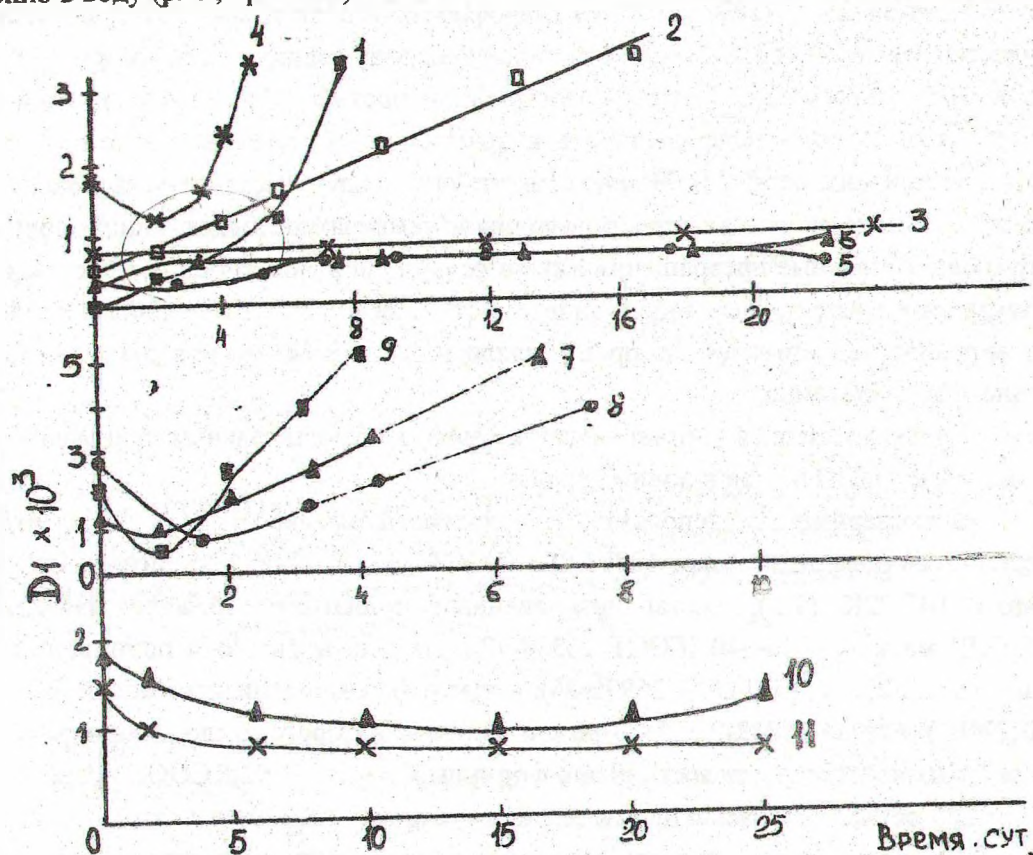


Рис. Кинетика изменения оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп в пленках ПЭВД (1, 6), ПЭВД (2), ПП (3), ФПЭВД (4, 7-11), ПЭВД 107 - 02К (5) при выдержке в жидких средах:

1-5, 10 - в воде. 6 - в 0,3 мас.% водном растворе гидрохинона. 7, 8 соответственно в 0,001н и 0,0001н КОН. 9 - в 0,001н Н этаноле. Температура жидкой среды: 1-9 - 96°C, 10, 11 - 50°C.

Кинетические зависимости D_1 (рис., кривые 4, 7-10). Нисходящая ветвь на этих кривых обусловлена вымыванием из объема ПО непривитой части кислоты (непривитая часть составляет 40 мас.% от общего количества введенной в ПЭВД кислоты), что приводит к снижению интенсивности поглощения при 1720 см⁻¹, характеризует накопление С=О групп в результате термоокисления.

Снижение температуры воды с 96°C до 50°C сопровождается увеличением времени начала термоокисления (τ), регистрируемого методом ИК-спектроскопии (для ФПЭВД значения при 96°C и 50°C составляют соответственно 2 и 15 суток (рис., кривые 4, 10). Величина τ по сути является периодом индукции окисления макромолекул.

В отличие от воды, при выдержке в этаноле в течение исследованного промежутка времени окисления ПО не наблюдается (рис., кривая 11).

Подщелачивание воды приводит к ускорению окислительных реакций в ПО, а в кислой среде (0,001н H₂SO₄) характер накопления карбонильных групп в ПО практически не отличается от их накопления при выдержке образцов в чистой воде (рис., кривые 4, 7-9).

Термоокисление ПО возможно, в принципе, за счет кислорода воздуха, сорбированного полимером или растворенного в жидкой среде и диффундирующего из нее в полимер. Согласно [3] растворимость воздуха в воде при 20°C составляет 0,0187 см³ воздуха/см³ воды и снижается при повышении температуры (например, при 60°C она составляет 0,0122 см³ воздуха/см³ воды). В то же время растворимость газов в полимерах, характеризуемая коэффициентом растворимости, возрастает при увеличении температуры (температурная зависимость газопроницаемости аморфных или аморфной фазы кристаллизующихся полимеров, в основном, определяется характером изменения коэффициента диффузии с температурой) [2]. В связи с этим можно полагать, что одной из причин ускорения термоокисления ПО (снижение значений) при повышении температуры водной среды являются облегчение диффузии и повышение концентрации кислорода в объеме полимера.

Нельзя считать, что сорбция полимером воды должна повышать реакционную способность макромолекул по отношению к кислороду. Скорее наоборот, так как согласно [4] сорбция воды ПО (ПЭ, ПП) сопровождается эффектом антипластификации, т.е. снижением подвижности сегментов макромолекул в присутствии молекул воды.

Одинаковый характер кинетических зависимостей D_1 серной кислоты объясняется чрезвычайно низкой проницаемостью данного электролита в гидрофобные полимеры, вследствие чего в объем полимера диффундирует, главным образом, вода [5].

Щелочи также слабо диффундируют в объем полимера. Закономерности их переноса изучены недостаточно [5]. В общем случае предполагается, что в ПО, находящиеся выше температуры стеклования, микропоры с радиусом, превышающим 1 нм, практически отсутствуют и массоперенос осуществляется по механизму активированной диффузии (при этом не принимаются во внимание различного рода дефекты, которые могут иметься в полимерном образце). Полярные молекулы воды при сорбции образуют агрегаты (кластеры) в матрице гидрофобного полимера, так как силы когезии в жидкости выше, чем силы взаимодействия между диффундирующими молекулами и полимером. Поскольку в агрегатах вода образует непрерывную среду, то вполне вероятно, что растворенный в ней электролит находится в диссоциированном состоянии. Поэтому ускорение термоокисления ПО в щелочной среде может быть вызвано катализато-

ром, вследствие кислотно-основных взаимодействий реагентов, которые могут активировать процессы, протекающие по радикальному механизму [6,7]. Не исключено также каталитическое влияние ионов щелочного металла.

Отсутствие окисления макромолекул в спирте (рис., кривая 11) может быть следствием следующих причин: расходования сорбированного кислорода на окисление этанола и изменение механизма газопроницаемости в спиртовой среде (в процессе сорбции воздуха из спиртовой среды при актах адсорбции-десорбции молекулярного контакта между сорбируемым кислородом и активными центрами макромолекул, необходимого для зарождения химической реакции, может не быть).

Таким образом, в ПО в водных средах возможно протекание термоокислительных превращений макромолекул, приводящих к росту их полярности, а следовательно, сорбционной способности и, связанного с нею комплекса физико-химических, электрофизических, защитных, механических и других характеристик. Поэтому важнейшей задачей продления срока службы ПО систем является защита их от термоокисления. Она решается введением антиоксидантов, действующих по радикальному механизму, в объем полимера или в водную среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978.
2. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974.
3. Барон М.М. и др. Краткий справочник физико-химических величин. - Л.: Химия, 1972.
4. Starkweather H.W. Water in polymers // J.Phys. Chem. 1980. V.6, N10, P.43-45.
5. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. - М.: Химия, 1974.
6. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Катализ в химических реакциях. - М.: Знание, 1977.
7. Голодец Г.И. Катализ и катализаторы. - Киев.: Наукова думка, 1980.