

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения.- М.: Химия, 1983.
2. Литвин И.Я. Пенообразующая способность водных растворов катионных поверхностно-активных веществ // Сб. Физико-химия, механика и леофильность дисперсных систем.- Киев: Наукова думка, 1974, вып. 6.- С. 44-47.
3. Киселев А.М. Теоретическое обоснование и разработка технологии получения и применения высокодисперсных пен в процессе печатания текстильных материалов // Дис. на соискание ученой степени доктора техн. наук.- С.-П., 1992.
4. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. / Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич.- М.: Химия, 1974.

УДК 678.742.2.134.23

В.В. Яценко, ст. препод.;  
 М.М. Ревяко, профессор;  
 А.Н. Соколов, доцент;  
 Т.А. Беспалова, доцент;  
 В.В. Лазурина, инженер

### СТАБИЛИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ ПРОТИВ СВЕТООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ

It was examined the influence of the ultraviolet stabilizers different types to the properties of copolymer ethylene - vinylacetate. It was proved the existence of synergistical effect by introduction the optimal quantity the stabilizer mixture.

Устойчивость полимерного материала к процессам старения зависит не только от его химического строения, но и от различных добавок, которые вводят в полимер для его модификации. Вопрос интенсивного ингибирования сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) против фотоокисления весьма актуален. Нами исследовано ингибирующее действие некоторых соединений и их смесей с целью выяснения их действия на свойства СЭВА в процессе фотоокисления.

Объектом исследования был выбран сополимер этилена с винилацетатом марки миравитен ЧЗХА с массовой долей винилацетата 28,9 %. Для стабилизации использовались диэтилдитиокарбомат никеля (карбомат БНИ), диметиламино-3-карбамоил-2,5,7,11,14-пентаокси-4,6-диоксо-11-метил-1,4,6,11,12,13,14, 18-октагидронафтацен (тетрациклин), 2,2-бис(п-

оксифенил-фталид (фенол-фталейн)), (2'-окси-3',5',-дитрет-бутилфенил)-бензтриазол (тинувин 320).

Содержание стабилизатора изменялось от 25 % до 1,0 %.

Получение композиций проводили на лабораторных микровальцах с фрикцией 1:1,23, при температуре валков 373 и 383 °К и времени смешения 600 с. Методом прессования на гидравлическом прессе при температуре  $413 \pm 2$  °К и давлении 7 МПа получали пленки толщиной  $(0,35-0,4) \times 10^{-3}$  м, используя для этого ограничивающие кольца. Из пленок вырезали образцы для испытания на светостарение.

Светостарение пленок проводили воздействием УФ-излучения, создаваемого лампами ДРТ-30 при расстоянии от лампы до образца, равного 0,60 м.

Эффективность добавок оценивалась по изменению физико-механических свойств, которые определялись по ГОСТ-11262-80 на разрывной машине РМИ-60, показателя текучести расплава (ПТР, г/10 мин), характеристикой вязкости [1], числа разрывов связей.

Табл.1. Прочность при разрыве ( $\sigma_b$ ) и относительное удлинение при растяжении СЭВА, содержащего стабилизаторы, после 300 ч старения

Для исходного СЭВА потеря прочности после 150 ч старения				
Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, масс.%			
	0,25	0,5	0,75	1,0
БНИ	<u>2,7</u>	<u>3,5</u>	<u>4,1</u>	<u>4,3</u>
	160	320	370	400
фенолфталейн+БНИ	<u>3,7</u>	<u>5,1</u>	<u>5,8</u>	<u>6,2</u>
	430	650	720	740
тинувин+тетрациклин	<u>5,5</u>	<u>5,3</u>	<u>5,2</u>	<u>4,8</u>
	700	670	640	620

Числитель - прочность при разрыве, МПа; знаменатель - относительное удлинение при растяжении.

Под действием УФ-излучения протекает фотоокислительная деструкция по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей. Нами было изучено действие некоторых антиоксидантов и ингибиторов цепных процессов фотоокисления, относящихся к различным классам стабилизаторов: фенолы, амины, серосодержащие соединения, УФ-абсорберы. Важнейшим аспектом действия стабилизаторов является ингибирование реакций разложения полимеров путем дезактивации первоначальных или промежуточных активных центров в элементарных актах

процесса деструкции, например, блокирование «слабых» связей в макромолекуле, дезактивация свободных радикалов, разрушение образующихся при окислении гидроперекисей, фильтрация фотооблучения.

Табл.2. Значение показателей, характеризующих светостойкость СЭВА

Старение- 300 ч.

Концентрация стабилизаторов-0,75 масс. %.

[ $\eta$ ]- до старения 1,0 Нс/м<sup>2</sup>.

Фактор самоускорения  $\phi \times 10^{-4}$  с., чистый СЭВА за 150 ч

$\phi = 18,48 \times 10^{-4}$  с.

Стабилизатор	$\phi \times 10^{-4}$ с.	[ $\eta$ ]	$K_{\sigma}$	ПТР, г/10мин
БНИ	9,6	0,69	0,5	5,9
БНИ+фенолфталеин	2,78	0,86	1,0	6,0
тинувин+тетрацилин	7,1	0,82	0,77	5,6

В табл. 1 приведены данные, показывающие эффективность вводимых добавок. Ингибирующее действие рассматриваемых стабилизаторов обусловлено, на наш взгляд, их способностью блокировать и реагировать с образующимися при фотолизе СЭВА радикалами



И чем выше содержание стабилизатора (в определенных пределах), тем больше эффект ингибирования процесса деструкции и сохранение свойств полимера на более высоком уровне после старения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что существует определенный предел концентраций для каждого стабилизатора, достигнув которого, дальнейшее увеличение его содержания в полимере является неэффективным, его стабилизирующий эффект не возрастает, а либо остается постоянным, либо уменьшается. По нашему мнению, наличие этого предела обуславливается тем, что при больших концентрациях стабилизатор может инициировать процесс окислительной деструкции. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [2]. Как следует из данных табл.1, вводимые добавки имеют высокую эффективность как ингибиторы фотоокислительной деструкции сополимера этилена с винилацетатом. Прочностные свойства СЭВА после 300 ч облучения сохранились на уровне исходного сополимера до старения. Наименее эффективным из исследованных стабилизаторов оказался карбонат БНИ, наибо-

лее эффективной - синергическая смесь карбонат БНИ с фенолфталеином. Эффект синергизма позволяет значительно увеличить срок эксплуатации изделий из полимеров и сократить расход антиоксидантов. Влияние соотношения антиоксидантов на синергический эффект представлено на примере карбонат БНИ+фенолфталеин на рис. 1.

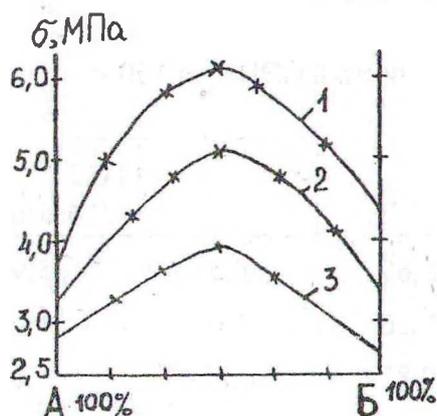


Рис.1. Диаграмма состав-свойства стабилизированного СЭВА после 300 ч светоокислительного старения: 1-1 масс.%, 2-0,5 масс.%, 3-0,25 масс.% стабилизатора, А- БНИ, В-фенолфталеин

ный стабилизирующий эффект.

С целью выяснения эффективности стабилизаторов мы изучали деструкцию композиций СЭВА и оценивали степень ее протекания по числу разрывов связей, образующихся в процессе старения.

Одной из характеристик, наиболее чувствительных к деструкции полимера, является его молекулярная масса. Об изменении молекулярной массы судили по снижению характеристической вязкости. В табл. 2 приведены данные об изменении характеристической вязкости и числа разрывов связей для сополимера и его стабилизированных композиций при старении. Данные свидетельствуют о наличии деструктивных процессов в сополимере при окислении под действием света. Введение стабилизаторов приводит к предотвращению деструкции и сохранению длины молекулярной цепи. По экспериментально полученным значениям числа разрывов связей  $n$  определяли значения фактора самоускорения  $\phi$ . Наибольшим

В состав данной ингибирующей смеси входит карбонат БНИ, ингибирующий процесс деструкции путем разрушения гидроперекисей, которые являются разветвляющим агентом, образующимся в акте продолжения цепи. В комбинации с радикальным ингибитором последний препятствует накоплению гидроперекисей, уменьшая тем самым число активных центров, сохраняя при этом первый ингибитор. В свою очередь, радикальный ингибитор, сокращая длину радикальных цепей, ведущих к образованию гидроперекисей, защищает второй компонент синергической смеси от быстрого расходования, и таким образом различные типы антиоксидантов дополняют друг друга, многократно усиливая индивидуаль-

значение  $\phi$  имеет чистый сополимер. У стабилизированных композиций значения  $\phi$  снижаются.

Таким образом, процессы, протекающие в присутствии стабилизаторов, в общем случае, можно свести к двум элементарным актам: образованию начальных активных центров и взаимодействию последних с ингибитором.

Данные, характеризующие прочностные свойства композиций СЭ-ВА, изменение молекулярной массы и показателя текучести расплава стабилизированного сополимера, хорошо коррелируют между собой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ревяко М.М., Развенков В.И., Соколов А.Н.//ЖПМ. 1975. Т. 48. №3. С. 697-699.
2. Сивохин В.И. Исследование механизма защитного действия УФ абсорберов и их эффективность в полипропилене и ПВХ.//Автореферат канд. дис. Тамбов. 1980. С. 17.

УДК 678.742.04

В.Я.Полуянович, доцент ;  
М.М.Ревяко, профессор ;  
А.Я.Маркина, доцент ;  
Н.Д.Горщарик, н.с. ;  
Е.П.Булдык, аспирант

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛОКНИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Results of surface power energetics changing in modified and not modified fibrous (asbestos, glassfibre) for plastics are described.

Получение высоконаполненных систем на основе полиэтилена высокого давления и минеральных волокнистых наполнителей является сложной задачей. Отсутствие в системе полимер-наполнитель интенсивного взаимодействия приводит к агрегации волокон, и активность наполнителя снижается или вообще не проявляется. Одним из методов, обеспечивающих улучшение качества полимерных систем, является поверхностная модификация наполнителей.

Влияние поверхностных модификаторов наполнителя можно свести к ряду основных функций. Во-первых, это изменение адгезионного взаимодействия на границе раздела, для которого необходимо обеспечение контакта наполнителя с полимером, то есть хорошее смачивание. В случае неполного смачивания между полимером и поверхностью наполнителя будут находиться микропустоты, экранирующие энергетическое поле по-