

## ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Наполненный минеральными добавками сополимер, как и ненаполненный, требует эффективной защиты от термоокислительной деструкции, протекающей в нем при переработке и эксплуатации. Однако, как показывают исследования, эффективность и механизм действия стабилизирующих добавок зависят не только от природы самого антиоксиданта и полимера, но и от добавок, вводимых в него для модификации свойств (наполнителей, модификаторов и др.). В связи с этим представляло интерес изучение кинетических особенностей окисления и стабилизации сополимера этилена с винилацетатом в присутствии наполнителей, что важно не только с теоретической, но и с практической точки зрения, так как дает возможность правильно выбрать оптимальную концентрацию антиоксиданта для композиции. В качестве наполнителей использовались: асбест марки К-6-30 и алюмоборсиликатное стекловолокно марки ВСО-10В, стабилизатора — бисалкофен БП.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, показывающие изменение периода индукции окисления сополимера в зависимости от концентрации ингибитора при различном содержании наполнителя. Увеличение содержания наполнителя в композициях вызывает уменьшение периода индукции окисления стабилизированного сополимера. Такое влияние наполнителя на стабилизирующий эффект антиоксиданта обусловлено, как мы полагаем, следующими факторами. Во-первых, с природой поверхности наполнителя. Имеющиеся на поверхности стекловолокна многочисленные ОН-группы связывают часть антиоксиданта. Это может реализоваться через адсорбционное взаимодействие

Влияние наполнителя на основные физико-кинетические параметры окисления сополимера этилена с винилацетатом при 433 К

Композиция	Содержание наполнителя, мас. %	Константы скорости расхода ингибитора, $K \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Фактор самоускорения $\varphi \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	Энергия активации $E$ , ккал/моль
Сополимер + бисалкофен + асбест	0	1,88	1,02	15,4
	10	3,10	1,24	9,9
	20	4,36	1,58	7,3
	30	6,98	2,46	4,2
Сополимер + бисалкофен + стекловолокно	0	1,88	1,02	14,2
	10	2,35	1,10	13,5
	20	3,20	1,26	11,5
	30	4,56	1,72	9,6

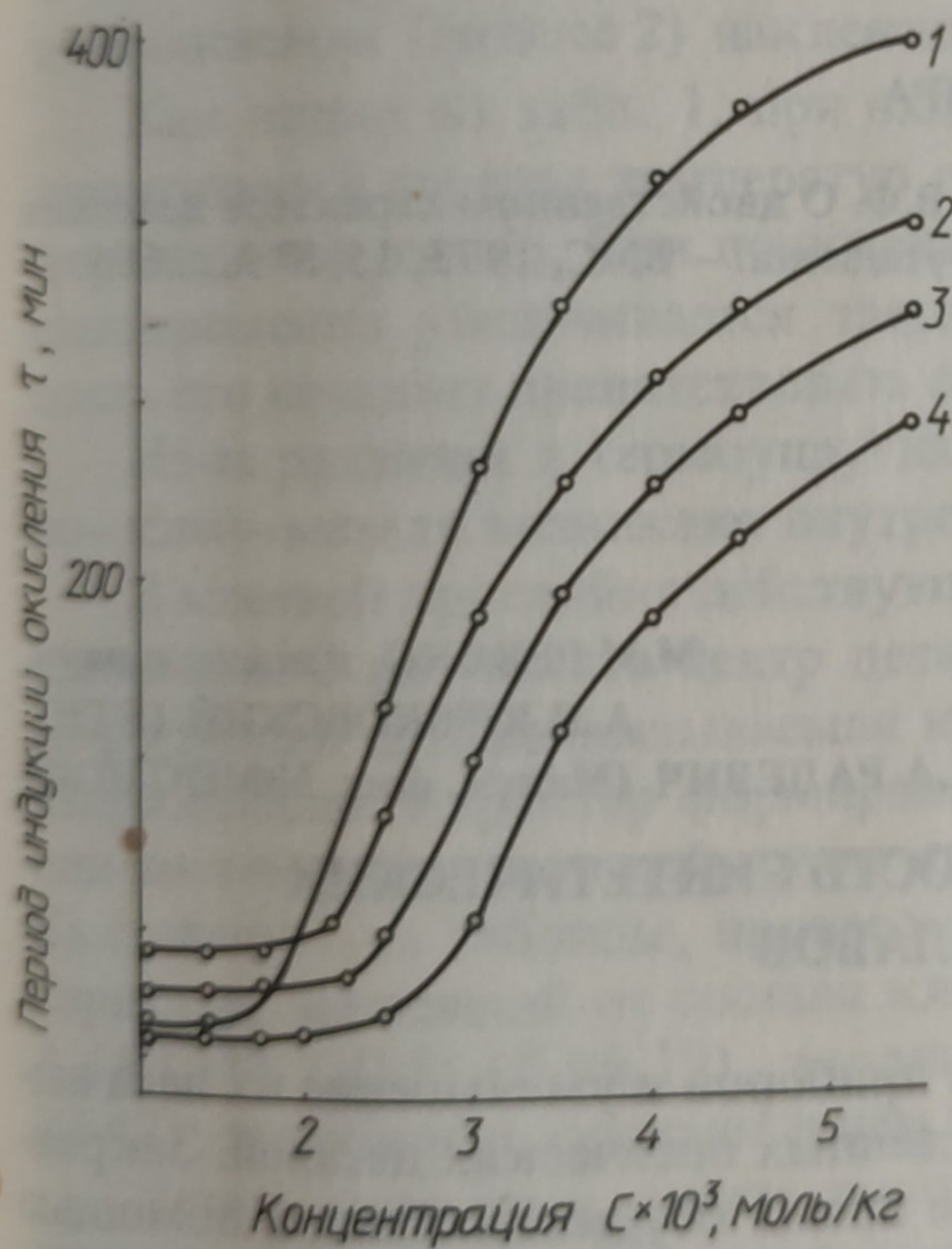


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления сополимера от концентрации бисалкофена при различном содержании стекловолокна при 433 К: 1 — в отсутствие наполнителя; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30 % мас. наполнителя.

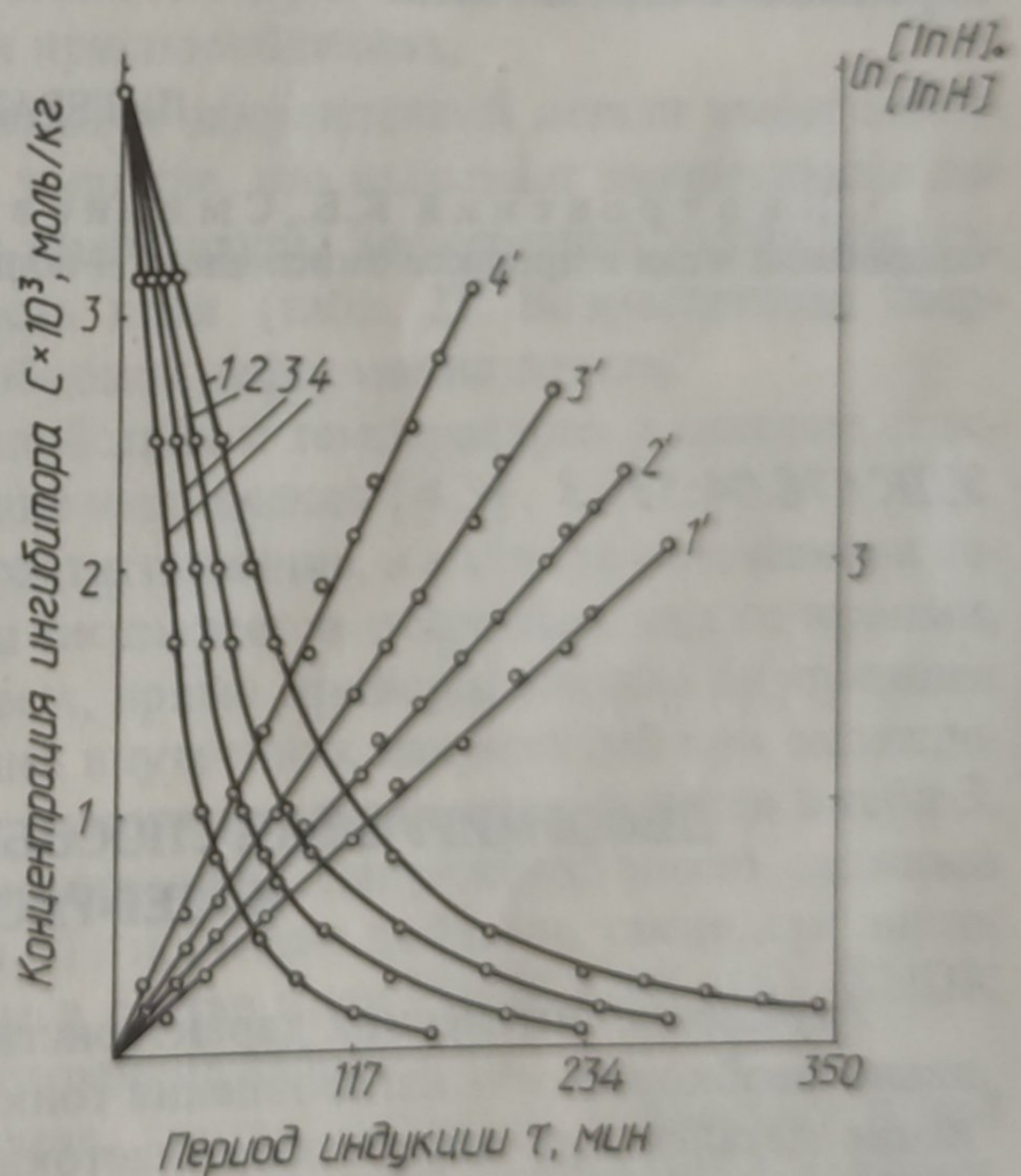


Рис. 2. Изменение концентрации бисалкофена в периоде индукции сополимера при 433 К: 1 — в отсутствие стекловолокна; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30 мас. % наполнителя; 1', 2', 3', 4' — то же в координатах  $\ln[\text{InH}]_0 / [\text{InH}]$ -время.

функциональных групп ингибитора с активными участками поверхности наполнителя. Связь Si—ОН в минеральных наполнителях сильно поляризована. В связи с этим под влиянием силового поля твердой поверхности изменяется электронная конфигурация молекул антиоксиданта. Во-вторых, под воздействием наполнителя может происходить гомолитическое разложение гидроперекисей с образованием свободных радикалов [ 1 ]. В-третьих, возможно участие антиоксиданта или продуктов его превращения при окислении в процессе иницирования последнего. Подтверждением служит смещение критического изгиба на кривых зависимости периода индукции от концентрации в область больших концентраций антиоксиданта. Аналогичное влияние наполнителя наблюдается и при анализе данных, полученных при изучении расхода фенольного ингибитора в периоде индукции окисления сополимера (рис. 2). В присутствии наполнителя расход антиоксиданта ускоряется в зависимости от степени наполнения. Кривые расхода трансформируются в прямые линии в логарифмических координатах, что подтверждает расход ингибитора по закону первого порядка. Расчеты показали (табл. 1), что снижение энергии активации и увеличение константы скорости и фактора самоускорения реакции окисления с повышением содержания наполнителя свидетельствует об уменьшении активационного барьера окисления в связи со специфическим влиянием на них минеральных наполнителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П и о т р о в с к и й К.Б., С м и р н о в а В.Ф. О двойственном характере действия соединений меди в процессе окисления 1,4-полибутадиена. — ВМС, 1973, 15, № 9, с. 664.