

Г. П. ГЛАДЫШЕВ

## К ВОПРОСУ О СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

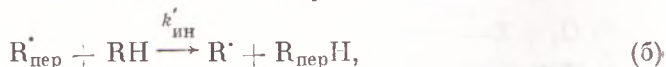
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 14 I 1974)

Хорошо известно, что в последние годы усилился интерес к проблеме стабилизации термостойких полимеров (<sup>1-3</sup>). Однако теоретические работы в этой области практически отсутствуют, что не позволяет подбирать стабилизаторы для термостойких материалов на строгой научной основе (<sup>3-4</sup>). С термодинамической точки зрения часто справедливо положение о том, что стабилизирующее вещество должно быть таким, чтобы в результате стабилизации образовывались более прочные связи, чем те, присутствие которых в полимере обуславливает его термодинамическую неустойчивость в данных условиях (<sup>4</sup>).

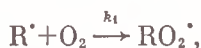
С кинетической точки зрения для того, чтобы предотвратить процесс окислительной деструкции и свести его к термической деструкции, протекающей с меньшей скоростью, можно ввести стабилизатор (наполнитель), обладающий при повышенной температуре высокой активностью и реагирующий с кислородом с образованием инертного продукта. Непосредственно ввести в полимерную композицию такой высокоактивный стабилизатор (например, мелкодисперсный металл с неокисленной поверхностью, реагирующий с кислородом с константой скорости  $10^5-10^9$  л/моль·сек) практически невозможно. Однако такой высокоактивный стабилизатор легко генерировать непосредственно в изделии за счет распада или превращения относительно инертного соединения, заранее введенного в полимер.

Для примера рассмотрим общую кинетическую схему окислительной деструкции каучуков в присутствии такого высокоактивного стабилизатора Z:

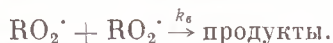
### I. Иницирование



### II. Развитие цепи



### III. Обрыв цепи



#### IV. Нецепное ингибирование



Покажем, что если  $k_Z$  велика (например,  $10^8$  л/моль·сек), то в реальных системах кислород практически реагирует только с  $Z$  и не участвует в других элементарных реакциях.

Для расчета примем следующие типичные значения соответствующих констант ( $4-5$ ) и концентраций компонентов ( $250-350^\circ\text{C}$ ):

$$\begin{aligned} k_0 &= 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, & k_0' &= 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}, \\ k_1 &= 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, & [\text{RH}] &= 10 \text{ мол/л}, & [\text{O}_2] &= 10^{-4} \text{ мол/л}, \\ [R^*] &= 10^{-8} \text{ мол/л}, & [Z] &= 10^{-1} \text{ мол/л}. \end{aligned}$$

Скорости элементарных процессов с участием кислорода равны:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{RH}+O_2} &= k_0[\text{RH}][\text{O}_2] = 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-4} = 10^{-5} \text{ мол/л} \cdot \text{сек}; \\ \omega_{2\text{RH}+O_2} &= k_0'[\text{RH}]^2[\text{O}_2] = 10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4} = 10^{-5} \text{ мол/л} \cdot \text{сек}; \\ \omega_{R^*+O_2} &= k_1[R^*][\text{O}_2] = 10^8 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-4} = 10^{-4} \text{ мол/л} \cdot \text{сек}; \\ \omega_{Z+O_2} &= k_Z[Z][\text{O}_2] = 10^8 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-4} = 10^3 \text{ мол/л} \cdot \text{сек}. \end{aligned}$$

Таким образом, в типичном случае действительно

$$\omega_{Z+O_2} \gg \omega_{R^*+O_2}, \omega_{\text{RH}+O_2}, \omega_{2\text{RH}+O_2}.$$

По мере диффузии кислорода в образец  $Z$  расходуется и время жизни изделия определяется скоростью диффузии кислорода. Расчеты показывают ( $4$ ), что даже для эластомеров, коэффициенты проницаемости кислорода для которых велики и имеют значения порядка  $10^{-6}$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>/сек·см/атм ( $4$ ), время жизни образцов толщиной 0,1–1,0 см может достигать при температурах  $300-400^\circ$  многих десятков и сотен часов.

Если стабилизатор  $Z$  является также ингибитором термической деструкции и взаимодействует с первичными радикалами с образованием устойчивых соединений типа  $\text{RZ}$ , то справедлива простая кинетическая схема ингибированной деструкции:

- 1) Слабая связь  $\xrightarrow{k_{\text{ин}}} \text{R}_{\text{пер}}^*$ ,
- 2)  $\text{R}_{\text{пер}}^* + Z \xrightarrow{k_Z'} \text{R}_{\text{пер}}Z$ ,
- 3)  $\text{O}_2 + Z \xrightarrow{k_Z} \text{инертный продукт.}$

В этом случае время жизни полимерного изделия также будет определяться скоростью диффузии кислорода в образец. Примерами высокоактивных стабилизаторов, ингибирующих как окислительную, так и термическую деструкцию, являются мелкодисперсные (а также атомарные) металлы. Так, мелкодисперсное железо (не покрытое окисной пленкой) при старении полисилоксанов не только способно взаимодействовать с кислородом с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но и реагировать с радикалами типа  $-\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}^*$  с образованием прочной связи ( $=\text{Si}-\text{O})-\text{Fe}-$ .

Используя предложенный прием генерирования высокоактивных стабилизаторов (наполнителей) удается в десятки раз продлевать «жизнь» изделиям на основе полисилоксанов ( $4$ ), работающим при температурах  $250-450^\circ$ , карбонизированных полимеров, эксплуатируемых при температурах, превышающих  $1000^\circ$ , и другим полимерным композициям.

Таким образом, обнаружено свойство химических соединений, генерируемых в полимерных композициях или изделиях и взаимодействующих с высокой скоростью с кислородом (и свободными радикалами) с образованием инертного продукта, стабилизировать полимерные мате-

риалы от окислительной (а также термической) деструкции. Описанное явление имеет строгое теоретическое и экспериментальное обоснование.

Автор выражает искреннюю благодарность акад. Н. М. Эмануэлю за поддержку и ценную дискуссию.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Эмануэль, Вестн. АН СССР, № 7, 27 (1969). <sup>2</sup> К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями, Изд. АН СССР, 1962. <sup>3</sup> В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.  
<sup>4</sup> Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, препринт, М., 1972.  
<sup>5</sup> Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.