

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

*На правах рукописи
УДК 541.64:542.943*

КАРАЕВ ШЕРАЛИ ТУХТАЕВИЧ

**Разработка технологии получения антиоксидантов олигомеров на основе
местных сырья**

**на соискание академической степени магистра по специальности
5А320405–Химическая технология высокомолекулярных соединений**

**ДИССЕРТАЦИЯ
На соискание академической степени магистра**

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Джалилов А.Т.**

Ташкент-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. АНТИОКСИДАНТЫ ИХ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	
1.1. Классификация процессов старения	10
1.2. Природа активных центров в процессах старения	13
1.3. Термическое старение в отсутствие кислорода.....	14
1.4. Термоокислительное старение полимеров.....	16
1.5. Структурирование полимеров.....	19
1.6. Защита полимеров от термо- и термоокислительного старения.....	20
1.6.1. Механизм действия антиоксидантов.....	21
1.7. Природный антиоксидант госсипол и их производный.....	26
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1 Характеристика исходных веществ.....	40
2.2. Методы синтеза и исследований	
2.2.1. Синтез олигомерного антиоксиданта на основе госсипола с аддуктом мочевины	41
2.2.2. Методы исследования полимеров при постоянной и повышенной температуре.....	42
ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Синтез антиоксидантов на основе госсипола	
3.1.1. Синтез антиоксидантов (АО-1 и АО-2) реакцией взаимодействия госсипола с аддуктами мочевины и меламина.....	44
3.1.2. Синтез антиоксиданта АО-3 реакцией взаимодействия госсипола с серой	46

3.1.3. Синтез АО (АО-4 и АО-5) реакциями взаимодействия госсипола с мочевиной и меламинам.....	49
--	----

3.2. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

3.2.1. Исследование кинетики термоокислительной деструкции исходного и стабилизированного образцов полиэтилена методами ДТА и ТГА.....	52
--	----

ВЫВОДЫ.....	61
--------------------	-----------

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР.....	62
---	-----------

Сокращение наименований

АО	Антиоксидант
АО-1	Госсипол с аддуктом мочевины
АО-2	Госсипол с аддуктом меламина
АО-3	Госсипол с гексаметилендиамином
АО-4	Госсипол с мочевиной
АО-5	Госсипол с меламином
АМ	Аддукт мочевины
АМел	Аддукт меламина
ВВ	Вязкое волокно
ГМДА	Гексаметилендиамин
ДТА	Дифференциальный термический анализ
ИК	Ингибитор коррозии
ИКС	Инфракрасный спектр
КО	Коксовый остаток
ММ	Молекулярная масса
МеА	Меламин
НР	Нитроксильный радикал
ПЭ	Полиэтилен
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ПП	Полипропилен
ПА	Полиакриламид
ПВХ	Поливинилхлорид
ПВФ	Поливинилфторид
ПЭТ	Пентаэритрит
ПГМГ	Полиметилenguанидин
ПИ	Потенциостат
ПР	Программатор
ПЗА	Пространственно затрудненные амины
ТК	Арилтиокарбамид
ТГА	Термогравиметрический анализ
ФК	Фосфорная кислота
ФСТ	Фотостабилизатор

ВВЕДЕНИЕ

В этом аспекте одним из перспективных направлений является синтез полимеров взаимодействием госсипола с алифатическими аминами и амидами и создание олигомерных стабилизаторов для полимерных материалов, что обусловлено проблемой химической и физической стабилизации полимерных композиций с целью продления срока их службы в экстремальных климатических условиях Центральной Азии за счет увеличения их стойкости к неизбежным процессам окисления кислородом воздуха. Немаловажным аргументом в пользу актуальности комплексного использования госсипола является то, что последние получают на основе местного сырья, исследование которого в качестве стабилизаторов с целью повышения термостойкости полиэтилена (ПЭ) намного удешевит и улучшит качество ПЭ, получаемого на Шуртанском газо-химическом комплексе.

Важность создания производства по выпуску импортозамещающей продукции на основе местного сырья в период экономического кризиса и качественные меры по его преодолению отмечены в книге Президента **Ислама Абдуганиевича Каримова** «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана».

Актуальность темы: С целью придания полимеру термоокислительной, свето- и погодостойкости широко используются специальные добавки, то есть низкомолекулярные стабилизаторы, которые вводятся в полимер непосредственно в процессе переработки.

Низкомолекулярным стабилизирующим добавкам присущ ряд таких недостатков, как миграция, вымывание, летучесть, экстракция растворителями, что в ряде случаев приводит к потере прочности изделия и к нерациональному расходу стабилизаторов, кроме того, часто имеет место загрязнение окружающей среды и вредное токсическое действие.

Для устранения вышеуказанных недостатков следует применять олигомерные стабилизаторы и химически связанные антиоксиданты с

макромолекулой стабилизируемого полимера методом полимер аналогичных превращений.

Производные госсипола могут найти широкое применение в качестве антиокислительных стабилизаторов в связи с их высокой активностью по отношению к радикалам, ведущим цепной окислительный процесс. В связи с этим проблеме исследования механизма действия и оценке эффективности стабилизаторов на основе госсипола уделяется большое внимание.

Степень изученности проблемы. Стабилизация полимерных материалов олигомерными антиоксидантами и синтез олигомерных антиоксидантов на основе производных госсипола не изучена достаточно.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. С практической точки зрения продления срока службы полимерных изделий является одним из важных задач в области химии и технологии полимеров. В нашей Республике производится более ста тысяч тонн термопластов в год. Например: Шуртанский газо-химический комплекс выпускает полиэтилена более 125 млн. т/год. Ожидается, что потребность в стабилизаторах будет расти быстрее, чем производства полимеров. В данный момент используют импортные дорогостоящие и труднодоступные стабилизаторы. Поэтому проведение исследований по созданию новых олигомерных антиоксидантов на основе госсипола, с целью замены этих стабилизаторов представляется вполне актуальной задачей, особенно с учетом влияния климатических факторов нашей республики на срок службы полимерных материалов.

Производные госсипола могут найти широкое применение в качестве антиокислительных стабилизаторов в связи с их высокой активностью по отношению к радикалам, ведущим цепной окислительный процесс. В связи с этим проблеме исследования механизма действия и оценке эффективности стабилизаторов на основе госсипола уделяется большое внимание.

Целью работы является синтез и изучение механизма действия реакции госсипола с меламинами, которое включает в себя идентификацию всех ключевых стадий механизма и определение значений соответствующих кинетических параметров. На основании полученной кинетической модели процесса предполагается исследовать следующие проблемы:

- исследование влияния природы растворителя и других параметров на кинетику выхода олигомеров и на процесс взаимодействия госсипола с тиомочевинной, аддукта мочевины, серой и тиосемикарбозидом.
- оценить влияние условий окисления (концентрации ингибитора, парциального давления кислорода, наличия гидропероксидов, природы окисляющегося субстрата и т.п.) на общую эффективность олигомерного антиоксиданта на основе производных госсипола.
- сравнить эффективность синтезированных олигомерных антиоксидантов на основе производных госсипола с антиоксидантами класса пространственно-затрудненных фенолов и установить качественные и количественные различия в механизме их действия.

Основные положения выносимые на защиту. Систематические исследования реакции олигомеризации производных госсипола с функциональными соединениями;

- разработанные методы получения новых олигомерных антиоксидантов с заранее заданными строениями и свойствами;
- технология производства олигомерных антиоксидантов для стабилизации полимерных материалов.

Научная новизна работы. Впервые проведено систематическое исследование основных закономерностей реакции госсипола с тиомочевинной, аддукта мочевины, серой и тиосемикарбозидом. Определены оптимальные условия, приводящие к образованию олигомеров, и изучены кинетические особенности реакции. Изучен механизм действия синтезированных новых

олигомерных антиоксидантов при окислении расплава полиэтилена (ПЭ) при 400°С и при разных температурах. Для олигомерного антиоксиданта в ПЭ изучен механизм действия при окислении полиэтилена в пределах температур – 473—633 К.

Исследовано влияние различных условий окисления на антиокислительную активность олигомерного антиоксиданта, установлен вклад каждой стадии процесса в суммарную эффективность действия антиоксиданта при конкретных условиях опытов.

Прослежена зависимость эффективности изученного ряда синтезированных антиоксидантов от их структуры, определены соединения с наиболее высокой эффективностью в разных условиях.

Проведено количественное сопоставление механизма действия «Irganox-1010» и ряда производных госсипола в ПЭ, установлена принципиальная роль продуктов превращения антиоксиданта, а также реакций соответствующего радикала с субстратом.

Практическая значимость работы. На базе крупнотоннажного вторичных материальных ресурсов масложировой промышленности – госсипола и их производных синтезирован олигомерный антиоксидант обладающими высокими стабилизирующими действиями. Это позволяло существенно (2–4 раза) снизить концентрацию промышленных синтетических антиоксидантов (Ирганокс-1010) в полимере, улучшить физико-механические свойства композиций, и продлить срок их службы, как за счет замедления деструкции полимера в процессе старения, так и на счет уменьшения нерациональных потерь стабилизаторов в результате испарения и выпотевания на поверхности полимера.

Реализация результатов исследования. Разработано технология производства олигомерного антиоксиданта на основе местного сырья. Разработан, согласован временный технологический регламент производства олигомерного антиоксиданта для стабилизации полимерных материалов.

Апробация работы: основные результаты исследований доложены и

обсуждены на Научно-технических конференциях «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари». Термиз 2014г 1-3 май.

Публикация. По материалам диссертации опубликована три научных статьей.

Структура и объем диссертационной работы: Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов эксперимента, экспериментальной части, списка цитируемой литературы, приложения и занимает 67 страниц машинописного текста (без приложения) включая 8 рисунка, 5 таблицы, список литературы содержит 52 наименований.

Глава I. АНТИОКСИДАНТЫ ИХ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

1.1. Классификация процессов старения

При переработке, эксплуатации и хранении полимеры подвергаются действию многочисленных физических и химических факторов. Это создает условия для инициирования и развития в них химических и физических превращений, которые обуславливают, конечном счете ухудшение полезных свойств полимера, называемое старением.

Основными причинами, вызывающими старение полимеров, являются реакционная способность молекулярной цепи под действием на нее физических и химических факторов. К физическим факторам относят тепло, свет, ионизирующие излучения, механические нагрузки, а к химическим — кислород, воду и другие агрессивные агенты. Эти факторы, действуя как отдельно, так и одновременно, вызывают в полимерах сложные, главным образом радикально-цепные реакции, в том числе реакции окисления, расщепления, сшивания. Скорость, с которой развиваются реакции старения, и их направления определяются молекулярным строением и надмолекулярной структурой полимера. Первое определяется химической структурой повторяющегося звена, т. е. зависит от вида и способа соединения атомов в макромолекулах и наличия в них уязвимых, «слабых» мест— концевых групп, третичных и четвертичных атомов углерода, которые являются узлами разветвления цепей, присоединения кислородсодержащих фрагментов и т. д. Надмолекулярная структура (морфология) определяется способом укладки (упаковки) цепей в пространственно выделяемых элементах в твердом (блочном) полимере, размерами, формой и взаимным расположением этих элементов. Например, для морфологии аморфных полимеров характерны наличие упорядоченных областей, чередующихся с областями беспорядка, и малые размеры упорядоченных участков. Это обуславливает большую подверженность аморфных полимеров старению.

Различают два типа процессов, развивающихся при старении полимеров — деструкцию и структурирование.

Деструкция (деградация) в химии низкомолекулярных соединений означает разрушение молекул с образованием осколков более простой структуры. В химии высокомолекулярных соединений термин имеет более широкий смысл, поскольку часто незначительные изменения в структуре макромолекул (как правило, несущественные для низкомолекулярных соединений) приводят к ухудшению ряда физико-химических свойств полимерного вещества. Например, *цис*-полиизопрен, получаемый на катализаторе Циглера — Натта при -70°C , при повышении температуры до комнатной с заметной скоростью изомеризуется в *транс*-полиизопрен. Первый представляет собой каучук (эластичный продукт), второй — гуттаперчу (твердая пластическая масса). Такая деградация показывает необходимость стабилизации той формы изомера, которая определяет требуемые свойства полимера.

Структурирование (сшивание) означает образование более сложных структур и часто сопровождается деструкцией.

По мнениям Н. Грасси [1], процессы деструкции подразделяются на две группы: индуцированные физическими агентами; индуцированные химическими агентами.

В свою очередь, реакции каждой группы делятся на приводящие и не приводящие к разрыву цепи.

Деструкция с разрывом цепи представляет собой постепенное разрушение основной цепи макромолекулы на все меньшие и меньшие осколки, при котором происходит уменьшение молекулярной массы полимера.

По механизму разрушения деструктивные реакции полимера классифицируют следующим образом:

—деструкция по закону случая, или статистическая, при которой образуются осколки макромолекул, обычно намного больших, чем

мономерное звено;

—деструкция по механизму деполимеризации, при которой происходит последовательный отрыв мономерных звеньев от конца активной полимерной цепи.

Статистическая деструкция наблюдается, например, при старении полиэтилена и полипропилена; полиметилметакрилат, полиметилстирол деполимеризуются нацело при термическом старении.

Деструктивные процессы, не приводящие к разрыву цепи, аналогичны реакциям полимераналогичного превращения, при которых изменяется химический состав макромолекул при неизменности их длины. Эти реакции связаны с отщеплением фрагментов, обрамляющих атомы основной цепи, изомеризацией цепи и т. д. Такой вид деструкции наблюдается при превращении бесцветного полистирола в черный полиен со свойствами полупроводника, которое происходит при температуре 300 °С в вакууме, термическом старении поливинилового спирта, поливинилацетата и других полимеров, содержащих в боковых заместителях гетероатомы. Выделяющиеся при этом низкомолекулярные соединения (C_6H_6 , H_2O , CH_3COOH) катализируют дальнейший распад цепей. Деструкция такого вида опережает разрыв основной цепи по С—С-связи. Указанные типы деструктивных процессов могут протекать и одновременно.

Таблица 1.1. Классификация процессов старения полимеров

Вид старения	Активатор	Сопутствующий агент
Тепловое	Теплота	—
Термоокислительное	„	Кислород
Световое	Свет	„
Активированное металлами отравление	Металл	„
Утомление	Механическое воздействие	Кислород + деформация
Атмосферное	Озон	Растяжение
Радиационное	Излучение высокой энергии	Кислород

Наиболее часто процессы старения классифицируют по природе индуцирующего агента и характера его воздействия на макромолекулу (табл. 1.1). Почти во всех видах старения принимает участие кислород, т. е.

происходит окислительная деструкция полимера, которая в каждом конкретном случае отличается по величине энергии активации [2].

Термопласты представляют собой материалы, которые при эксплуатации находятся в стеклообразном или кристаллическом состоянии, а в период формования изделий — в вязкотекучем состоянии. Они особенно подвержены термическому, термоокислительному и световому старению, поэтому в литературе рассмотрены именно эти виды старения.

1.2. Природа активных центров в процессах старения

Процессы старения полимеров в принципе могут протекать по радикальному, ионному и молекулярному механизмам. Разрушение многих материалов при их эксплуатации в естественных атмосферных условиях и космосе происходит по радикальному механизму. Ионный механизм обычно наблюдается при деструкции в агрессивных кислотных средах и для полимеров, имеющих высокополярные группировки (например, поливинилпиридинийхлорид). Молекулярный механизм еще менее распространен.

Поскольку роль радикальных реакций при старении полимеров чрезвычайно велика, они наиболее хорошо изучены. Успех в этой области связан с применением метода ЭПР, который позволил определить концентрацию свободных макрорадикалов и идентифицировать их строение. Метод ЭПР позволяет не только качественно исследовать элементарные акты с участием радикалов, но и описать их количественно. Оказалось, что предэкспоненциальные множители констант скоростей $K_{эф}$ изученных реакций полимерных радикалов изменяются в очень широких пределах, тогда как энергия активации E_a равна 20—100 кДж/моль (табл. 1.2). Сравнение этих величин с соответствующими значениями, характерными для жидкофазных реакций, где $k_{эф} = 10^{-10} \div 10^{-15}$ см³/с, а $E_a = 0 \div 8$ кДж/моль, показывает, что механизм взаимодействия радикалов в твердой фазе полимера требует специального объяснения.

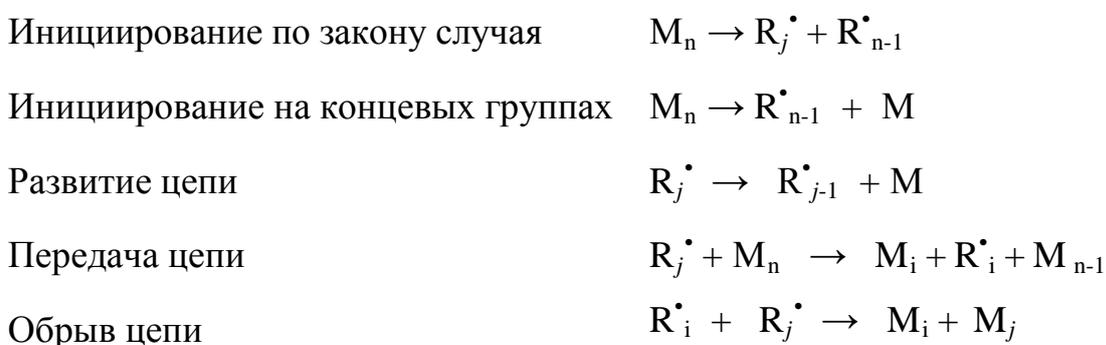
Таблица 1.2. Характеристика реакций свободных фторалкильных

радикалов R[•] в облученном политетрафторэтилене [3]

Реакция	Температура опыта °С	Наблюдаемые изменения в спектре ЭПР	Параметры реакции	
			k _{эф} ·см ³ /с	E _a , кДж/моль
R [•] + O ₂ ,	0-30	Переход в синглет	10 ⁻¹⁵	24
R [•] + H ₂	20—150	Необратимый спад	50	35
R [•] + CH ₄	100-250	То же Отсутствие сигнала	10 ⁻³	22
R [•] + R [•]	200—250	То же	10 ⁻³	120
R [•] + R [•]	180-220	То же	10 ⁻⁷	90

1.3. Термическое старение в отсутствие кислорода

Под действием тепла в вакууме или инертной среде в макромолекулах полимеров происходит разрыв основной цепи или отщепление боковых групп. Необратимые химические изменения, связанные с деструкцией основных цепей, проявляются в снижении прочности и эластичности полимеров. Механизм термодеструкции выяснен достаточно полно только для алифатических карбоцепных полимеров. Установлено, что термодеструкция происходит как цепной радикальный неразветвленный процесс, в котором стадией инициирования является распад макромолекул с образованием радикалов. Продолжение цепи заключается в распаде возникших макрорадикалов, а также в их изомеризации и реакции передачи ими цепи. Обрыв кинетических цепей является квадратичным и происходит путем рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов [4]. Следующая схема иллюстрирует термодеструкцию — деполимеризацию:



Механизм и кинетика процессов термодеструкции многих полимеров

детально представлены Мадорским [5] по данным потери массы твердого полимера и появлению летучих продуктов при комнатной температуре (V_{25}). Как правило, температуры пиролиза значительно выше температур, встречающихся в технологии полимерных материалов ($>200^\circ\text{C}$).

Термодеструкция определяется прочностью химических связей в макромолекулах и облегчается действием на полимеры света, кислорода, присутствием в них различных примесей. Разрыв химической связи наступает, когда на ней локализуется тепловая энергия в количестве, превосходящем ее прочность, и в условиях, способствующих протеканию свободнорадикальных процессов: невысоком клеточном эффекте и малом межмолекулярном взаимодействии, не затрудняющем перемещение сегментов макромолекул, а значит, свободной валентности. Эффект клетки состоит в первичной рекомбинации образующихся макрорадикалов из-за их пространственной неразделенности, что уменьшает выход свободнорадикальных продуктов в объем полимера.

Таблица 1.3. Энергия диссоциации химических связей при 25°C [6]

Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль	Связь	Энергия диссоциации, кДж/моль
H—H	432	—C—C—	372
H—C	370		
H—O	419	C ₆ H ₅	
H—F	562	C—C=C	231
H—Cl	428	C=C	425
C—C—C	374	C—F	436
		C—Cl	293
—C—C—	263	C—O	314
		C—N	224
C ₆ H ₅		C=O	727

О термостойкости полимеров можно судить по величинам энергии диссоциации связей в акромолекуле (табл. 1.3).

Анализ табл. 1.3 и данные работ [1, 6] убеждают в следующем:

разрыв цепей у карбоцепных полимеров проходит по С—С-связям;

более легко распадаются полимеры, имеющие боковые разветвления в макромолекулах. С—С-связи с четвертичным атомом углерода распадаются легче, чем с третичным. Связь С—С, находящаяся в α -положении к двойной связи С=C, всегда ослаблена и легко диссоциирует;

по легкости к деструкции полимеры винилового ряда составляют последовательность: политетрафторэтилен > полиэтилен > полипропилен > полистирол, которая обусловлена содержанием в цепях третичных атомов углерода;

если каждый второй атом углерода в основной цепи является четвертичным, то такие полимеры разрушаются по механизму деполимеризации.

В чистом виде термическая деструкция реализуется редко, так как на деструктивные процессы оказывают сильное влияние даже следы кислорода. По этой причине высокотемпературное старение полимеров протекает как совокупность процессов термической и термоокислительной деструкции. Термодеструкция — это самый сложный для стабилизации вид разрушения полимеров.

1.4. Термоокислительное старение полимеров

Реакции окислительного старения полимеров начинаются при значительно более низких температурах, чем реакции чисто термического гомолитического распада. У некоторых полимеров, особенно если они не защищены от окисления, уже при комнатной температуре обнаруживаются признаки деструкции. Например, средняя скорость образования летучих продуктов при нагревании полистирола до 300°C в присутствии кислорода воздуха составляет 60 %/ч, а в атмосфере инертного газа — всего лишь 3 %/ч. Как правило, в присутствии кислорода воздуха температура начала разложения полимера снижается. Так, полиэтилен в отсутствие кислорода начинает разлагаться при 290°C, в присутствии кислорода — при 160°C,

полистирол в отсутствие кислорода — при 220°C, на воздухе — при 100°C. Поэтому окислительные реакции — это значительно более важный фактор старения полимерных материалов, чем термическое разложение. В присутствии кислорода имеют место три типа реакций окисления полимеров:

отдельно протекающие молекулярные реакции;

по цепному механизму;

продуктов термического распада полимера, причем окисленные продукты катализируют дальнейшее разложение полимера.

Все три типа реакций наблюдаются у различных полимеров, однако наиболее часто реализуется процесс окисления по цепному механизму. Этот механизм в настоящее время рассматривается как автоокисление или радикальный цепной процесс с вырожденным разветвлением. Его основные признаки:

большой квантовый выход реакций, который дает нижнюю границу длины цепи;

сильное действие на реакцию ничтожных следов примесей как тормозящих, так и сильно ее ускоряющих;

кинетика реакции характеризуется наличием периода индукции или экспоненциальной зависимостью скорости реакции k от времени t ($\omega = Ae\varphi^t$).

В индукционном периоде кислород попадает в полимер двумя путями: адсорбируясь на поверхности и взаимодействуя с функциональными группами макромолекул. За это время в полимере происходит накопление лабильных пероксидных и гидропероксидных соединений, а видимое превращение субстрата отсутствует. По окончании периода индукции ($\tau_{\text{инд}}$) скорость окисления полимера резко возрастает и за короткое время может достигнуть больших значений.

В работе [7] приведена классификация процессов окисления по характеру зависимости поглощения кислорода от продолжительности окисления:

линейные — поглощение кислорода начинается сразу и происходит с

относительно постоянной скоростью;

автотормозящие — кислород быстро поглощается в начале реакции с постепенным замедлением в последующей стадии;

автокаталитические — скорость поглощения кислорода возрастает при протекании процесса;

комбинированные — можно рассматривать одновременно как автокаталитические и автотормозящие.

Многие органические низкомолекулярные соединения и большинство полимеров окисляются по четвертому типу с индукционным периодом поглощения кислорода и автоускорением на первой стадии процесса. Индукционный период показан в виде части кривой, предшествующей автокатализу. Этот период определяется экстраполяцией касательной к части кривой, характеризующей максимальную скорость, на ось времени при нулевом поглощении кислорода.

Строгая количественная теория термоокисления полимеров с учетом их морфологических особенностей развита в работах школы акад. Н. М. Эмануэля [8]. Согласно этой теории, реакции развития и обрыва цепи определяют скорость окисления полимера при всех давлениях кислорода, так как $[RO_2^{\bullet}] \gg [R^{\bullet}]$ вследствие безактивационности присоединения кислорода к радикалу R^{\bullet} . Так, скорость присоединения кислорода $10^6 \div 10^8$ раз выше скорости взаимодействия RO_2^{\bullet} с C—H-связями. Энергия активации при обычных температурах составляет 180 кДж/моль, а развитие цепи осуществляется без-активационно. Время «жизни» радикала RO_2^{\bullet} 10^{-2} с, а радикала R^{\bullet} 10^{-8} с.

Состав конечных продуктов окисления полимеров зависит от строения первоначально образующихся гидропероксидов. Некоторые продукты первичного распада гидропероксидов окисляются легче, чем исходные соединения. В результате в качестве вторичных продуктов образуется большое количество кислот. Конечные продукты реакции окисления органических полимеров обычно представляют собой сложную смесь из-за

возможности дальнейших превращений первичных и вторичных продуктов окисления.

1.5. Структурирование полимеров

При старении полимеров возможно протекание самопроизвольных процессов структурирования.

Различают два принципиально разных механизма структурирования: 1) гомолитический, обусловленный взаимодействием микрорадикалов, возникающих под действием радиации и в результате термо- и термоокисления; 2) гетеролитический, обусловленный взаимодействием макроионов, возникающих, например, под действием оксидов металлов.

Структурирование полимеров в результате рекомбинации свободных радикалов при внутримолекулярной миграции свободной валентности может происходить у полимеров, имеющих в главной цепи у каждого углеродного атома водород (полипропилен, полибутадиен). Структурирование вследствие диффузии сегментов полимерных цепей не зависит от строения макромолекул.

При старении полимеров протекают одновременно два процесса: структурирование и деструкция. Однако в зависимости от строения макромолекулы и условий старения (термо-, термоокислительное, фотостарение и т. д.) доля каждого процесса может колебаться от 0 до 100 %. Так, при термоокислении поли- α -метилстирола и полистирола происходит только разрыв цепи; для полидиметилстирола преобладающим процессом при термоокислении является структурирование; поливинилтолуол занимает промежуточное положение. При фотоокислении структурирование происходит и в полистироле.

В процессы структурирования вступают наиболее реакционно-способные группы макромолекул: двойные связи, α -метиленовые и др. Типы наиболее распространенных поперечных связей, образующихся при старении термопластов;

Физико-механические и химические свойства сшитых полимеров зависят от химической природы, плотности и регулярности расположения поперечных связей. При небольшом числе поперечных связей полимер еще способен растворяться, увеличение числа сшивок ограничивает его растворимость, и в пределе он способен лишь незначительно набухать. Сшитые полимеры не могут находиться в вязкотекучем состоянии, характерном для линейных полимеров. Образование трехмерной сетки увеличивает ориентацию молекулярных цепей. Это проявляется в повышении температуры стеклования и прочности. При увеличении числа сшивок может наступить хрупкое состояние и разрушение материала.

1.6. Защита полимеров от термо- и термоокислительного старения

Расширение областей применения термопластов и повышение требований к условиям их переработки и эксплуатации ставят перед исследователями задачу повышения стабильности полимерного материала. Наиболее распространенный путь повышения стабильности полимера — введение в него специальных добавок — стабилизаторов, замедляющих процесс старения.

В зависимости от механизма действия термостабилизаторы делятся на акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции, акцепторы радикалов и антиоксиданты.

Акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции (HCl , H_2O , CH_2O и др.) применяют при термическом и термоокислительном старении таких полимеров, при нагревании которых задолго до разрыва основной цепи происходит отрыв боковых заместителей, содержащих гетероатомы, которые катализируют дальнейший процесс деструкции. Связывание продуктов деструкции дезактивирует их каталитическое действие и увеличивает стабильность полимера.

Акцепторы радикалов применяют при термической деструкции. Применение таких стабилизаторов особенно эффективно для стабилизации

полимеров, когда основным процессом является деполимеризация. В этом случае удаление образовавшихся радикалов прекращает или замедляет цепной процесс термического распада. Ингибитор должен обладать высокой молекулярной подвижностью, чтобы быстро диффундировать к месту образования макрорадикала.

Для торможения термоокислительного старения к полимерам добавляют антиоксиданты. Это наиболее распространенный класс стабилизаторов, так как основной причиной ухудшения эксплуатационных свойств термопластов в изделиях является протекание термоокислительных процессов.

1.6.1. Механизм действия антиоксидантов

Антиоксиданты тормозят (ингибируют) радикальный цепной автокаталитический процесс термоокисления, поэтому часто их называют ингибиторами окисления, а процесс окисления в присутствии антиоксиданта — ингибированным.

Снижение скорости термоокислительного старения может происходить при взаимодействии антиоксиданта с полимерными радикалами, ведущими цепь окисления, путем разрушения гидропероксидов, без образования свободных радикалов. Концентрация активных центров n изменяется согласно уравнению:

$$dn/dt = v_u + \varphi_n - knx,$$

где v_u — скорость иницирования; φ — фактор автокатализа; x — концентрация антиоксиданта, k — константа скорости реакции антиоксиданта с активными центрами процесса окисления.

Расход антиоксиданта описывается уравнением

$$— dx/dt = knx.$$

Если фактор автокатализа больше kx , окисление ускоряется; если меньше — окисление протекает с постоянной малой скоростью. Значение концентрации антиоксиданта, при котором $\varphi - kx = 0$, называют

критической концентрацией ($x'_{кр}$), т. е. $x'_{кр} = \varphi/x$.

При концентрации антиоксиданта в полимере больше критической окисление протекает с малой постоянной скоростью, до тех пор, пока концентрация не достигнет критической, после чего скорость поглощения кислорода начинает быстро возрастать. Период индукции практически не изменяется при содержании в полимере антиоксиданта в концентрации меньше критической. При повышении x период индукции быстро возрастает до определенного значения, после чего его рост резко замедляется. Замедление связано с увеличением вероятности инициирования и разветвления за счет участия антиоксиданта в реакциях окисления.

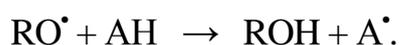
В качестве антиоксидантов применяют большое число соединений различных классов. Условно их разделяют, а два типа по основному механизму ингибирования окисления.

К антиоксидантам первого типа относятся:

замещенные фенолы с заместителями, стерически защищающими ОН-группу (экранированные фенолы), и многоядерные фенолы, в особенности бисфенолы, а также продукты конденсации фенолов и комплексы с металлами;

ароматические амины, аминифенолы и продукты конденсации ароматических аминов.

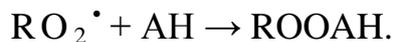
Считают [9], что процесс ингибирования окисления заключается в отрыве радикалом атома водорода от молекулы антиоксиданта АН:



Активность радикала А^\bullet должна быть ниже активности полимерного радикала RO_2^\bullet или RO^\bullet , с которым он взаимодействует. В противном случае торможения реакции окисления не будет. Однако нельзя считать, что отрыв водорода от молекулы антиоксиданта — это основной механизм ингибирования. Антиоксиданты могут взаимодействовать с радикалами по реакциям:



В некоторых случаях антиоксидант способен связывать свободный радикал в комплекс или образовывать с пероксидным, радикалом при помощи ковалентной связи соединения по реакции:



К антиоксидантам второго типа относятся:

органические серосодержащие соединения (тиоэфиры, тиобисфенолы, дисульфиды, тиосиарты, дитиокарбаматы и др.), такие соединения, как дилауриловый эфир β , β' -тиодипропионовой кислоты, дистеарилдисульфид, меркаптобензимидазол и т. д.;

органические фосфорсодержащие соединения, в особенности эфиры фосфористой и производные тиофосфорных кислот.

Эти соединения разрушают гидропероксиды, не образуя радикалов. Сульфиды и дисульфиды реагируют с гидропероксидами, образуя последовательно сульфоксиды и сульфоны, а фосфиты окисляются до фосфатов; гидропероксид при этом восстанавливается до спирта. Реакции протекают с низкими энергиями активации (21—58 кДж/моль), вероятность разветвления в них очень мала [8]. Согласно современным представлениям, реакция фосфитов с гидропероксидами происходит по двум конкурирующим механизмам — радикальному и нерадикальному (молекулярному или ионному), причем радикальный механизм составляет лишь незначительную долю (10^{-3} — 10^{-4}). Этим и объясняется способность сульфидов и фосфитов эффективно подавлять разветвление цепей [8]. Недостаток этих антиоксидантов — их самоокисление.

Разрушать гидропероксиды без образования активных радикалов могут и некоторые бисфенолы, например антиоксидант 2246.

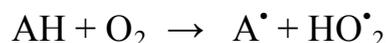
Ароматические фосфиты в незначительной степени способны обрывать кинетические цепи [10].

Достоинством антиоксидантов первого типа является их высокая

эффективность. Они, за редким исключением, резко уменьшают длину кинетических цепей окисления, не участвуя в дальнейшей передаче цепей. Критические концентрации этих антиоксидантов малы, даже незначительного количества их достаточно, чтобы перевести цепной автокаталитический процесс в медленный стационарный.

К серьезным недостаткам этих антиоксидантов можно отнести следующие:

1. Антиоксиданты способны окисляться по реакции с кислородом, в результате чего происходит их расход и образование (что крайне нежелательно) активных радикалов:



При обрыве кинетической цепи антиоксидантом образуются гидропероксиды, распад которых приводит к вырожденному разветвлению процесса, что сильно снижает защитное действие ингибитора.

Антиоксиданты могут участвовать в вырожденном разветвлении цепей по двум возможным механизмам:

а) «внедрение» молекулы ингибитора в клетку (микропространство, ограниченное молекулами полимера) по реакции



Условием протекания этой реакции является большая скорость «внедрения» молекулы ингибитора в клетку за время жизни радикальной пары. При этом происходит уничтожение одного радикала, а второй радикал начинает новую кинетическую цепь. Скорость реакции возрастает с повышением температуры;

б) прямое взаимодействие ингибитора с полимерным гидропероксидом, которое является дополнительным источником радикалов. Энергия активации этого взаимодействия меньше (54—71 кДж/моль), чем энергия активации термического распада гидропероксида (114—113 кДж/моль), и потому при повышении температуры относительный вклад дополнительного зарождения радикалов с участием

антиоксиданта уменьшается.

4. Разветвляющий продукт образуется при взаимодействии радикала антиоксиданта с пероксидным по реакции:



Пероксидные соединения ROOA и AOOH неустойчивы и вызывают разветвление кинетических цепей, что ухудшает защитные свойства ингибитора. Вероятность образования пероксидов антиоксиданта зависит прежде всего от структуры радикала A^{\bullet} и режима окисления. Лучшие защитные свойства имеет тот антиоксидант, для которого реакция $A^{\bullet} + A^{\bullet} \rightarrow A_2$ преобладает над реакциями образования пероксидов ROOA и AOOH.

5. Ограниченная растворимость в полимере, неоднородность распределения, летучесть, вымываемость и «выпотевание» из полимерного материала, а также окрашивание его продуктами превращения антиоксиданта — хиноидными соединениями. Многие из недостатков, перечисленных в 5-й группе, характерны и для антиоксидантов других типов [11].

Указанные факторы в некоторых условиях являются более-определяющими, чем структура стабилизирующей добавки [12].

Необходимость исключения потерь антиоксидантов из полимерных материалов обусловила появление нового направления в области стабилизации: использование высокомолекулярных антиоксидантов и антиоксидантов химически связанных с полимером, стабильность которого необходимо повысить [13]. Метод химического связывания антиоксидантов с макромолекулами полимера обеспечивает получение стабилизированного материала без дополнительного введения ингибиторов окисления. Однако реализация такого способа стабилизации — сложная технологическая задача. Синтез высокомолекулярных антиоксидантов более прост, чем введение ингибирующих групп в молекулу полимера [14]. Большие работы по синтезу высокомолекулярных антиоксидантов проведены в Ленинградском [15] и Московском [16] государственных университетах.

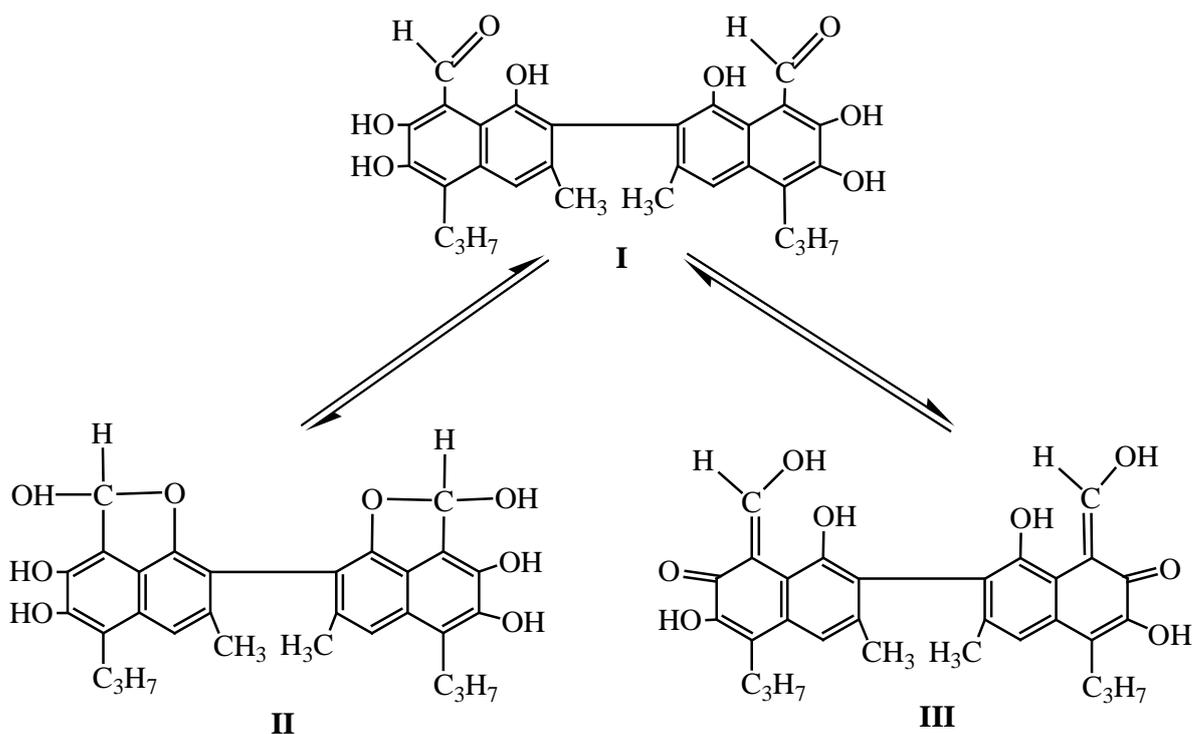
Высокомолекулярные антиоксиданты обладают качественно новыми свойствами. Например; обычные низкомолекулярные антиоксиданты не могут эффективно препятствовать уменьшению молекулярной массы полимера в процессе окисления. Это можно объяснить тем, что при обрыве кинетической цепи происходит рекомбинация макрорадикала полимера и радикала низкомолекулярного ингибитора. При применении полимерных антиоксидантов уменьшение молекулярной массы может быть в значительной степени компенсировано рекомбинацией с макрорадикалами полимерных стабилизаторов.

I.7. Природный антиоксидант госсипол и их производный.

Для хлопкосеющих стран, и особенно для Узбекистана, чрезвычайно важна комплексная переработка продуктов хлопководства, являющегося основой сельскохозяйственного производства.

В данной работе представлены результаты исследований по применению вторичных продуктов масложирового производства – госсипола и их производных в качестве термостабилизатора для повышения термостойкости ПЭ и других полимеров.

Госсипол — (2,2'-ди(1,6,7-тиокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил)), впервые выделенный в 1899г. Мархлевским из сырого хлопкового масла, назван по родовому названию хлопкового растения (Gossipium)[17]. Госсипол химически активен, проявляет ярко выраженные кислотные свойства, способен реагировать и как фенольное, и как альдегидное соединение. Однако одновременное присутствие –ОН и –С(О)Н- групп и их взаимное влияние несколько изменяют свойства госсипола как фенола и альдегида. Госсипол является 2,2'-ди-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил)ом с двумя таутомерными формами – лактольной (II) и карбонильной (III):



Госсипол, как сложное полифункциональное соединение способен взаимодействовать со многими веществами, образуя простые и сложные эфиры, ароматические и алифатические аминопроизводные, ангидриды и другие соединения.

Госсипол содержится в корнях (до 3,0 %) и семенах хлопчатника (до 2,9% массы сухого обезжиренного ядра)[18]. Содержание госсипола в семенах зависит от многих факторов, в частности от климатических условий, вегетационных особенностей года урожая, минерального питания, влажности почвы, степени зрелости семян и их сортовых различий [19].

Госсипол извлекают из сырого хлопкового масла путем его обработки антралиновой кислотой с последующим гидролизом госсипола [20] методом высаливания из водно-ацетонового экстракта или другими методами [21]. Это кристаллическое вещество лимонного цвета, хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. Растворимость его тем лучше, чем резче выражена полярность растворителя: практически не растворим в неполярных растворителях, но растворяется в метиловом, бутиловом и изопропиловом спиртах, диэтиленгликоле, ацетоне, феноле, пиридине и нагретом растительном масле. При перекристаллизации из разных

растворителей получают различные полиморфные модификации с температурой плавления 457, 472, и 478 К. [22].

Из шести гидроксильных групп наиболее прочную внутримолекулярную водородную связь образуют ОН группы, находящиеся в ортоположении к альдегидной группе. Сдвиг электронов в сторону ОН группы увеличивает электронно-акцепторную способность альдегидной группировки [23].

Госсипол и некоторые его производные являются весьма реакционноспособными соединениями (главным образом, благодаря наличию карбонильных и фенольных групп). Поэтому на базе госсипола возможен синтез большого числа органических соединений различного строения. При взаимодействии спиртовых или ацетоновых растворов госсипола с солями двух- и многовалентных металлов образуются госсиполяты этих металлов, которые нерастворимы или плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в различных органических растворителях.

В работах [24], выполненных М.А. Аскарковым, даны оценки реакционной способности ряда природных фенолов, таких как госсипол, ванилин, гваякол, эвгенол, в модельной реакции окисления кумола. Их подход позволяет быстро количественно определить способность различных добавок ингибировать радикальные реакции и сделать тем самым предварительный вывод о целесообразности дальнейшего использования веществ в качестве стабилизаторов полимерных материалов. Названные выше соединения интересны еще и потому, что могут быть получены из воспроизводимых источников – растений и семян.

Применение госсипола в качестве антиоксиданта при окислении различных классов веществ, в том числе полимеров, представляется перспективным. В первую очередь это связано с огромной возобновляемой сырьевой базой для его получения. Для детальной оценки реакционной способности каждой из пронумерованных гидроксильных групп был получен ряд производных метиловых эфиров госсипола.

Следует отметить, что гексаметилгоссипол не оказывает ингибирующего действия на процесс инициированного окисления кумола.

Последующее рассмотрение роли гидроксильных групп, ответственных за ингибирование реакции окисления, удобно начать с тетраметилгоссипола. При проведении окисления кумола в присутствии диметилгоссипола, по-видимому, имеет дело с гидроксильными группами, отличающимися своей реакционной способностью. Этот вывод сделан на основании того, что на анаморфозе кривой окисления четко обнаруживается точка перелома. Это свидетельствует о том, что после израсходования более «сильных» гидроксильных групп во время индукционного периода, начинают расходоваться менее «сильные».

Госсипол и некоторые его производные как ингибиторы окисления довольно хорошо изучены на примере различных органических веществ, их щелочные растворы, подобно пирогаллолу, хорошо поглощают кислород [25].

Ингибирующее действие госсипола обусловлено наличием в молекуле четырех гидроксильных групп в положении 6,6' и 7,7'. Гидроксильная группа в положении 1,1' таким действием, по-видимому, не обладает. Альдегидные группы в молекуле госсипола, возможно, усиливают эффект ингибирования. Блокирование 6,6' и 7,7' гидроксильных групп в молекуле госсипола, в частности по реакции этерификации, значительно ухудшает его антиокислительное действие. Поэтому на базе госсипола синтез ингибиторов окисления должен осуществляться без блокирования гидроксильных групп в положении 6,6' и 7,7'.

Об использовании госсипола в производстве полимерных изделий имеется очень мало сведений. Госсипол и его производные в условиях термоокисления повышают стабильность некоторых полимеров, в частности – полиолефинов общего назначения, получаемых полимеризацией с применением металлических комплексных катализаторов, где госсипол проявляет функции пассиватора активных поливалентных металлов.

Следует отметить, что госсипол поглощает УФ–свет в области 290 и 370 нм, наиболее отрицательно влияющей для полимеров [26]. Поэтому можно ожидать, что он проявляет свойства УФ–стабилизатора. Таким образом, в общем, случай госсипол может проявлять свойства антиоксиданта, светостабилизатора, а также пассиватора каталитического действия поливалентных металлов при деструкции полимерных продуктов. Однако, несмотря на высокую реакционную способность и многие другие полезные свойства, госсипол как стабилизатор пока не находит широкого применения.

Несмотря на то что антиокислительное действие госсипола известно давно [27], для стабилизации полимеров он практически не использовался. Между тем этот природный стабилизатор может быть использован как индивидуальный антиоксидант и как полупродукт для синтеза новых антиоксидантов. Из-за высокой стоимости госсипола его используют мало, однако при получении антиоксидантов из технического госсипола стоимость резко снижается.

Поглощение кислорода при окислении полимеров важная характеристика процесса старения полимеров. Однако крайне мало данных о кинетике поглощения кислорода в процессе ингибированного окисления полимеров. Изучена кинетика поглощения кислорода полиолефинами при разных начальных концентрациях госсипола. Кинетические кривые поглощения кислорода ПП при 473 К имеют сложную форму (что особенно заметно при больших концентрациях госсипола): в начале окисления скорость поглощения кислорода возрастает, проходит через максимум, затем медленно снижается и быстро возрастает в конце периода индукции, при этом время, соответствующее началу быстрого окисления (периоду индукции), растет с увеличением начальной концентрации госсипола.

Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода в период индукции от начальной концентрации госсипола описывается кривой с минимумом, лежащим в области 0,04 моль/кг госсипола. При больших концентрациях госсипола скорость растет приблизительно пропорционально

с увеличением содержания антиоксиданта в полимере. Аналогичная картина наблюдается при окислении ПЭ в присутствии 2,2'-мителенбис(4-метил-6-трет-бутилфенол)а].

Показано, что госсипол при малых концентрациях наиболее эффективно тормозит окисление ПЭ, хуже ПП и полиамида. Об этом свидетельствуют величины критических концентраций стабилизатора, численные значения периода индукции (табл. 1). При содержании госсипола более 0,1 моль/кг различия в периодах индукции между этими полимерами исчезают.

Таблица 1.4. Сравнение эффективности госсипола в ПП, ПЭ и полиамиде-12 (ПА-12) (473 К $P_{O_2}=300$ тор.)

	ПП	ПЭ	ПА-12
Критическая концентрация, моль/кг	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Время соответственно поглощению 0,025 моль/кг кислорода, при концентрации госсипола (моль/кг),			
мин			
0,02	72	200	40
0,10	94	100	83

Причиной наблюдаемых различий могут быть разные значения константы скорости роста (k_2) и обрыва (k_3) цепи в этих полимерах. Наличие более реакционноспособных третичных атомов углерода в ПП должно приводит к росту k_2 по сравнению с ПЭ, содержащим только группы $-CH_2-$. Это объясняет рост критической концентрации госсипола при переходе от ПЭ к ПП. В полиамиде содержатся те же группы $-CH_2-$, что и в ПЭ, однако наличие полярных групп $-NHCO-$, способных образовывать комплексы с фенолами, должно приводит к снижению k_3 и увеличению критической концентрации стабилизатора.

Некоторые данные указывают на возможность использования госсипола и его производных для стабилизации не только полиолефинов и ПВХ, но и ряда других полимеров. Так, при стабилизации поливинилфторида(ПВФ) и его композиций (513...533 К) госсиполом

($0,96...5,79 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) характерна критическая концентрация, выше которой госсипол ведет себя как инициатор процесса термораспада полимера. Энергия активации деструкции ПВХ и его композиций с увеличением содержания госсипола от $0,96 \cdot 10^{-2}$ до $3,86 \cdot 10^{-2}$ моль/кг симбатно возрастает от 124 до 191 кДж/моль, для исходного ПВХ она равна 111 кДж/моль.

Обзор приведенных работ показывает, что антиоксиданты на основе госсипола и его производных являются эффективными добавками для защиты полимеров от окисления, которые тормозят процесс при сравнительно небольших концентрациях. Рассмотрены общие закономерности окисления полимеров в присутствии антиоксидантов, которые представляют собой сложную вырожденно-разветвленную реакцию и включает те же стадии, что и окисление низкомолекулярных углеводородов. Антиоксиданты на основе госсипола во много раз превосходят известные синтетические химикаты–добавки наряду с этим использование антиоксидантов на основе госсипола позволяет исключить или уменьшить в рецептурах дефицитные добавки к полимерам. [28,29]. В качестве модельного объекта использовано дерево Кейли, аналогом которого в полимерах является сетка макромолекулярных зацеплений. Рассмотрены две вероятности: p — вероятность того, что диффундирующая частица (молекула кислорода) достигает точки на дереве, расположенной на расстоянии I от начала движения частицы), и p_0 — вероятность того, что частица на расстоянии I станет неподвижной, т. е., будет захвачена «мертвым» ответвлением дерева. Такими ответвлениями в полимерах являются свисающие цепи, разветвления цепи, боковые группы и т. д. Величины p и p_0 определяются из уравнений:

$$p(I) = A/21^\alpha (1 + B/21) \quad (I),$$

$$p_0(I) = 1 - A/1^\alpha \quad (II),$$

где A — константа, показатель α определяется следующим образом: $\alpha = d_1 - d_1^s$, где $d_1 - d_1^s$ — химические размерности структуры полимера и ее скелета,

соответственно, а параметр B равен. $B = d_1^s - 1$. Сравнение этих величин демонстрирует, что в тонких образцах практически все молекулы кислорода принимают участие в формировании карбоксильных групп, тогда как в массивных образцах только две молекулы кислорода из ста доходят до его медианной плоскости. В реальности это соотношение будет еще меньше, поскольку при его оценке не учитывалась возможность реакции кислорода с реакционноспособными центрами макромолекул ПЭВП. Расчет по уравнению (II) дает $p_0 = 0,074$ для пленок и $p_0 = 0,982$ — для массивных образцов. Расчет по уравнению (I) показал, что для пленок $p = 0,463$, а для массивных образцов $p = 0,0092$. Из приведенной оценки следует, что, грубо говоря, в пленочных образцах до медианной плоскости доходит практически каждая вторая молекула кислорода, тогда как в массивных образцах — только одна из 109 молекул кислорода [30,31]. Если учесть, что в массивном образце макромолекул и, следовательно, реакционноспособных центров на порядок больше, чем в пленках, то это дает различие примерно на три порядка, экспериментально наблюдаемое для периода сохранения эксплуатационных свойств пленочных и массивных образцов.

Прогнозирование срока службы новых материалов и изделий, предназначенных для длительной эксплуатации (более 10 лет), обычно приводит к большой погрешности, которая в первую очередь вызвана необходимостью далекой экстраполяции в условиях значительного разброса по составу и свойствам между образцами или изделиями из одного и того же материала. Другой причиной значительной погрешности при прогнозе часто является неопределенность условий эксплуатации, например, при климатическом старении [32,33]. Для надежной оценки срока службы при длительной эксплуатации оптимальным представляется поэтапный подход. На первом этапе для новых изделий определяется только нижняя граница срока службы с максимальным запасом. Затем, уже в ходе эксплуатации, периодически проводится оценка остаточного срока службы вплоть до наступления предотказного состояния. При этом по мере накопления данных

точность прогноза все время возрастает. При определении остаточного срока службы возможны два принципиально разных подхода. Первый подход основан на применении принципа Бейли и особенно удобен для плохо определенных условий эксплуатации. Фактически в нем используется в неявном виде информация об условиях, «записанная» в изделиях, уже побывавших в эксплуатации. Рассмотрены границы применимости принципа Бейли и способы проверки его адекватности. Второй подход представляет собой традиционный прогноз, т. е. экстраполяцию результатов ускоренных испытаний на условия эксплуатации, но с учетом информации, полученной при предыдущих оценках. Рассмотрены корректные способы такого учета. Приводятся примеры использования обоих подходов в реальных задачах для оценки остаточного срока службы конкретных полимерных изделий [32].

В работе [34] исследовано поведение ряда синергических антиокислительных систем в твердом ПП, окисляющемся при 130°. В твердом ПП как и в жидкой фазе наблюдается синергизм антиокислительного действия следующих систем: амин-фенол, НР-амин, НР-фенол. Во всех случаях наибольший эффект наблюдается при соотношении компонентов 1:1. Тройная система амин-фенол-НР также является синергичной, причем, как было показано в результате математической обработки данных, тройное взаимодействие практически не дает вклада в увеличение периода индукции. Синергизм в системе фенол-хинон обнаружен при исследовании антиокислительной активности 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутил-фенола) (Агидол-5). Основным продуктом превращения этого бисфенола является дифенохинон. Исследована кинетика расходования бисфенола и накопления дифенохинона. Концентрация последнего возрастает по мере расходования фенола, а затем начинает снижаться. К моменту окончания периода индукции окисления концентрация хинона падает до нуля. Эти результаты указывают на активную роль дифенохинона в процессе окисления. Поэтому были проведены исследования поведения системы бисфенол-дифенохинон в окисляющемся ПП. Оказалось, что эта

система является синергичной, что, по-видимому, и является причиной высокой антиокислительной активности Агидола 5. Механизм синергизма нуждается в дальнейшем изучении, однако, можно предположить по крайней мере три его варианта: а) реакция дифенохинона с алкильными радикалами, концентрация которых в твердом полимере выше, чем в жидкой фазе; б) взаимодействие фенол-хинон приводящее к регенерации феноксильных радикалов; в) взаимодействие хинон-гидропероксильный радикал, также приводящее к образованию феноксильных радикалов. Третий тип исследованных синергичных систем — системы, включающие разрушители гидроперекиси сульфид и фосфит. Было исследовано поведение двойных систем: ионол-сульфид, ионол-фосфит в окисляющемся ПП. Во всех случаях наблюдался синергизм, причем в случае ионола влияние разрушителей гидроперекиси было более значительным. По-видимому, это связано с образованием из ионола слабых ингибиторов, которые в системе ионол-сульфид начинают вести себя как сильные; в результате даже после полного расходования ионола процесс окисления остается стационарным. Исследование кинетики расходования фенолов в присутствии разрушителей гидроперекиси позволило сделать вывод о том, что синергисты-разрушители гидроперекиси не влияют на кинетику расходования фенола до тех пор, пока его концентрация не становится очень низкой, что приводит к началу образования гидроперекиси в полимере.

Установлено, что тиокарбамиды способны эффективно ингибировать процессы окисления полимеров как путем каталитического разрушения гидропероксидов, так и дезактивацией пероксидных радикалов [35]. Испытания арилтиокарбамидов ТК в качестве термоАО в ряде полимеров, показали высокую эффективность их стабилизирующего действия в условиях переработки. Установлено, что они в смесевых композициях с акцепторами радикалов и разрушителями гидропероксидов проявляют синергетический антиокислительный эффект.

Изотактический ПП, стабилизированный 0,25% фуллереном [C₆₀], а также

аддуктом левопимарата, сажей, п-трет-бутилкаликс[4]ареном и Ирганоксом 1076, исследован на поглощение кислорода в изотермических (165⁰С) и изобарических (давление 1 кг/см²) условиях [36,37,38]. Исследование окисления осуществляли на воздухе. Кинетические параметры, индукция и скорость окисления сопоставлены с аналогичными характеристиками, получаемыми при испытаниях ПП без добавок стабилизаторов. Также исследовано влияние γ -излучения при дозах облучения 50, 100 и 150 кДж и термического окисления на механические свойства ПП.

Авторами работ [39,40,41] изучено влияние фенольного и аминного АО на окисление ПЭ, контактирующего с медью. Установлено, что химическая природа АО в значительной мере определяет развитие процессов контактного окисления. Индукционный период окисления ингибированного ПЭ при его контактировании с медью может либо сокращаться (при ингибировании фенольным АО), либо увеличиваться (при ингибировании аминным АО) [42]. Такое положение связывается с непосредственным воздействием на АО меди или ее соединений — продуктов контактных реакций. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие эти предположения. В связи с этим изучено влияние АО аминного типа (фенил - 3 – нафтил-амин) на окисление ПЭ низкого давления в контакте с медью [44].

Также исследованы процессы термо- и фотодеструкции ПП и стабилизации его о,о-дизамещенными дитиофосфатными металлокомплексами: никель о,о-дифенил-(ДТФ-Ni) кобальт и цинк о,о-ди-п-крезил-(КТФ-Со и КТФ-Zn) медь о,о-ди-4-трет-бутилфенил-(ТБДТФ-Си) дитиофосфатами методом термовысвечивания [43]. Показано, что по изменению интенсивности термовысвечивания можно определить степень деструкции ПП эффективность и направленность стабилизирующего действия химикатов-добавок.

Свето- и термостабилизатор погодостойкого ПЭ представляет собой смесь, содержащую трет-бутилированные гидрокси-эктокаликс[4]арены и метиленбисфенолы, полученную путем нагревания 2-трет-бутилфенола и

метанола в автоклаве в присутствии щелочи и оксида цинка при температуре 220-250⁰С [45]. Высокомолекулярные фотостабилизаторы (ФСТ) полимеров получены из стерически затрудненных фенолов и аминов с использованием дифенилметан-(ФСТ-1)– и дициклогексилметан-4,4'-диизоцианата (ФСТ-2) как агентов сочетания. Эффективность ФСТ-1 и ФСТ-2 была проверена на пленках из ПП и установлено, что ФСТ-2 эффективнее ФСТ-1 [46].

В работе [47] исследован процесс старения ПЭ при 80⁰С и ПП в интервале температур 60—120⁰С с привлечением методов люминесцентного анализа в инертной и окислительной атмосфере, ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и ДСК. Полученные результаты свидетельствуют о различной чувствительности используемых методов при изучении ранних стадий деструкции полимеров.

Термомеханодеструкция ПЭНД в процессе компаундирования и дальнейшей переработки серьезно ухудшает его технологические и эксплуатационные свойства [48,49]. С целью выбора лучшей стабилизирующей системы образцы ПЭНД марки 273 с различным содержанием АО подвергали термомеханодеструкции в смесительной камере “Brabender” при различных крутящих моментах, температурах и времени пребывания в смесительной камере. Были выбраны следующие концентрации стабилизатора 0% — как эталонный образец; 0,01% — минимальное количество, которое может остановить деструкцию; 0,15% — заведомо достаточное количество. Полученные образцы исследовались на капиллярном вискозиметре. Полученные результаты дают представление о том, что молекулярные характеристики ПЭНД существенно не изменяются в интервале числа оборотов от 30 до 60 об./мин; начальной температуры смесительной камеры (T_H) равной 150⁰ и времени пребывания в смесительной камере 5 минут. При этом удельная энергия, затраченная на смешение ($E_{см.}$), лежит в интервале от 0,7 до 1,6 кДж/г. Дальнейшее увеличение энергии за счет возрастания времени пребывания материала в смесительной камере до 20 минут при той же начальной температуре и 60

об./мин. ($E_{см} = 1,6-6,3$ кДж/г) приводит к деструкции образцов ПЭНД. Деструкции в этих условиях удалось избежать добавлением в ПЭНД 0,01% АО (Ирганокс-1010). Но даже 0,15% АО не может остановить процессы деструкции, протекающие в образцах ПЭНД, при увеличении числа оборотов роторов до 90 об./мин. и времени пребывания 20 мин ($E_{см}=11,2$ кДж/г). В том случае, когда деструкция проводилась при начальной температуре камеры 220°C количество АО более существенно влияет на качество ПЭНД, чем при начальной температуре камеры 150°C . Добавление АО в количестве 0,01% недостаточно для стабильности свойств при 60 об./мин. и времени пребывания 20 мин. ($E_{см} — 6,7$ кДж/г). Добавление Ирганокса 1010 в количестве 0,15% при 60 об./мин. и времени пребывания смеси 20 мин. при $T_{н}=220^{\circ}\text{C}$, в отличие от режима при 150°C лишь уменьшает процессы деструкции, но не останавливает их. Полученные выше данные использовались для выбора оптимального режимов с точки зрения надежности контроля деструкции, которые предназначались для оценки эффективности новых стабилизирующих систем. Было выбрано три режима. Первый — в котором не происходят процессы деструкции даже в отсутствие стабилизатора. Этот режим был выбран как контрольный. Второй — в котором процессы деструкции можно остановить добавлением минимального количества стабилизатора 0,01%. И третий режим — в котором процессы деструкции останавливаются введением стабилизатора в количестве 0,15%. В работе [50] использовались образцы новых стабилизирующих систем, фирмы Ciba irganox HP2215 FF, irganox 565, irganox 1520D, которые были испытаны и оценены их ингибирующие свойства. Полученные данные позволяют обосновать выбор стабилизирующих систем с учетом их эффективности в различных условиях компаундирования и дальнейшей переработки.

В работе [51] основной целью является решение обозначенной проблемы посредством введения в промышленные крупнотоннажные полиолефины (ПЭ, ПП) различных комбинаций смесей изоцианатов,

эпоксидов и их производных в диапазоне суммарной концентрации до 2%. Установлено, что включение в полимеры смесевых композиций приводит к синергическим эффектам их по термостабильности, физико-механическим и реологическим показателям. Это увеличивает срок службы и расширяет границы эксплуатации данных полимеров. При введении в ПП смеси из 2,4-толуиленидиизоцианата и ЭД-20 наряду с периодом индукции автоокисления, равновесной температурой окисления на порядок увеличивается относительное удлинение по сравнению с данными индивидуального ввода модификаторов. На основании комплексного исследования материала различными методами, а также технологии введения компонентов сделано предположение, что механизм синергического действия связан с образованием более активной формы при взаимодействии компонентов.

Получены уравнения расчета коэффициентов, входящих в выражения для прогнозирования кинетики миграции стабилизаторов на основе производных 2-гидроксиалкокси-бензо-фенона из пленок изотактического ПП [52]. В одном случае расчет таких коэффициентов производится по известным значениям коэффициента диффузии ингредиента в полимере. При отсутствии таких данных существует возможность использовать для расчета величины молекулярных масс ингредиентов.

II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Характеристика исходных веществ.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) – использовали ПЭНП в виде гранул и порошка марок F-0220 с индексом расплава 0,5 г/10мин, $T_{пл} = 125^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,9220$. Гранулированный ПЭНП измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм.

Госсипол - использовали технический, кристаллическое вещество с $T_{пл} = 623\text{K}$, формулы $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$, выделен из сырого хлопкового масла осаждением антраниловой кислотой с последующим гидролизом образовавшегося госсипола.

Этанол — абсолютировали обезвоживанием с помощью окиси кальция, затем перегоняли, отобранную фракцию обезвоживали в присутствии магния и йода, перегоняли и отбирали фракцию с $T_{кип} = 351\text{K}$, $n_d^{20} = 1,3616$.

Мочевина — $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$, белый кристаллический порошок, с молекулярной массой 60,06. Растворяется в воде, а также этиловом и метиловом спиртах, $T_{пл} = 132,7^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,335$.

Меламин — $\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{-N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{-N}=\text{C}(\text{NH}_2)$, молекулярная масса 126,12. $T_{пл} = 250^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7627$; $n_D^{20} = 1,4205$.

Аддукт мочевины (АМ) — $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, белый кристаллический порошок, с молекулярной массой 158,06. Растворяется в воде и органических полярных растворителях, как ацетон и этиловый спирт, $T_{пл} = 129,8^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8431$

Аддукт меламина (АМел) — $\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{-N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{-N}=\text{C}(\text{NH}_2) * \text{H}_3\text{PO}_4$, белый кристаллический порошок,

молекулярная масса 224,12. Растворяется в воде и этиловом спирте, $T_{пл}=149,9^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=0,9223$.

Ортофосфорная кислота — H_3PO_4 , молекулярная масса 98,00 бесцветная жидкость при 100°C в воде весьма растворима, в этиловом спирте тоже растворяется. $T_{пл}=42,35^{\circ}\text{C}$, $T_{к} = -0,5^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,834$

ПЭ — использовали ПЭНП марок Р-У 342 и F-У-720 с плотностью $\rho=0,9220 \text{ г/см}^3$ производства Шуртанского газо-химического комплекса.

2.2. Методы синтеза и исследований

2.2.1. Синтез олигомерного антиоксиданта на основе госсипола с эпихлоргидрином

Реакция взаимодействия госсипола с аддуктом мочевины и меламина(АО-1 и АО-2). В трехгорлую колбу, снабженную холодильником и мешалкой, загружают 5,18 г (0,01 моль) госсипола и 100 мл этилового спирта, их перемешивают до полного растворения и получения однородной массы. Потом поднимают температуру до $60-70^{\circ}\text{C}$ и добавляют в количестве 0,01 моль аддукт мочевины или меламина. Реакцию проводят до полного выделения осадка. После этого осадок фильтруют и сушат на открытом воздухе или в термощкафу при температуре $60-70^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Выход целевых продуктов 89,6 и 91,4 % от теоретического.

Реакция взаимодействия госсипола с серой (АО-3). В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную холодильником и мешалкой, загружают 5,18 г (0,01 моль) госсипола и добавляют 100 мл этилового спирта, смесь перемешивают до полного растворения примерно 15 минут при температуре $60-70^{\circ}\text{C}$. После перемешивания добавляют 2,32 г (0,02 моль) серы. Реакцию проводят до полного выделения осадка. После этого остаток фильтруют и сушат в термощкафу при температуре $60-70^{\circ}\text{C}$. Выход целевого продукта составляет 91,3 % от теоретического.

Реакции взаимодействия госсипола с тиосемикарбозид (АО-4)

проводили в этиловом спирте при и температуре 50 – 60⁰С постоянном перемешивании в течение 6 часов при различных соотношениях растворителя и исходных реагентов. Выпавший осадок сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Выход продуктов АО-4 соответственно: составил 72,4 и 79,7%.

Вязкость олигомеров и полимеров определяли при температуре 85⁰С ± 0,1 с помощью вискозиметра Убеллоде, обеспечивающем последовательное разбавления растворов. Во всех вискозиметрических измерениях достигнута воспроизводимость результатов. В виде растворителя использовали декалин.

ИК – спектры исходных и синтезированных соединений снимали спектрофотометре марки (FTIR) модель NEXUS 470. Образцы брали в виде порошков на подложке из бромистого калия.

Термодеструкцию синтезированных соединений исследовали методом дифференциально – термогравиметрического анализа на дериваторграфе системы Паулик Ф, Паулик И, Эрдей Л, основана на изменении тепловых эффектов при нагревании соединений в интервале температур 293 – 793 К при скорости подъема температуры 2 – 5 К/мин.

Элементный анализ проводили методом сжигания по определению углерода, водорода, азота и из одной навески.

Кинетику термоокислительного деструкцию изучали на весах Мак – Бэна, при температуре 473 – 523К.

2.2.2. Методы исследования полимеров при постоянной и повышенной температуре.

Для измерения потери массы образцов в изотермическом режиме использовали весы Мак-Бэна на основе пружинных микровесов с вольфрамовой пружиной. При исследовании старения полимеров путем определения изотермических потерь массы можно одновременно анализировать и регистрировать мольное соотношение различных газообразных продуктов деструкции с помощью масс-спектрометра или

газового хроматографа.

С помощью прибора, называемого дериватографом, проводили исследование навески полимеров образцов в размере ~0,1 г при нагреве 723 К с различными скоростями. Для изучения процесса термоокислительного разложения исходного и стабилизированных полимеров в динамических условиях нагрева использовали дериватограф «Паулик-Паулик-Эрдей типа Q-1500».

Расчет эффективных кинетических параметров деструкции стабилизированных образцов по данным ТГА проводили по методу Фримена и Кэрролла [118,119]. Скорость разложения полимера равна:

$$dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n \quad (1.31)$$

где RH — скорость нагрева, W — навеска полимера, A_0 — предэкспоненциальный множитель, n — эффективный порядок реакции, E — эффективная энергия активации термодеструкции полимера. Из графической зависимости в логарифмических координатах уравнения по тангенсу угла наклона находят порядок реакции n , а по отрезку, отсекаемому от оси ординат, эффективную энергию активации термодеструкции.

Исследования проводили на дериватографе с керамическими тиглями в динамическом режиме в воздушной среде при скорости нагрева образцов 10 град/мин. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез антиоксидантов на основе госсипола

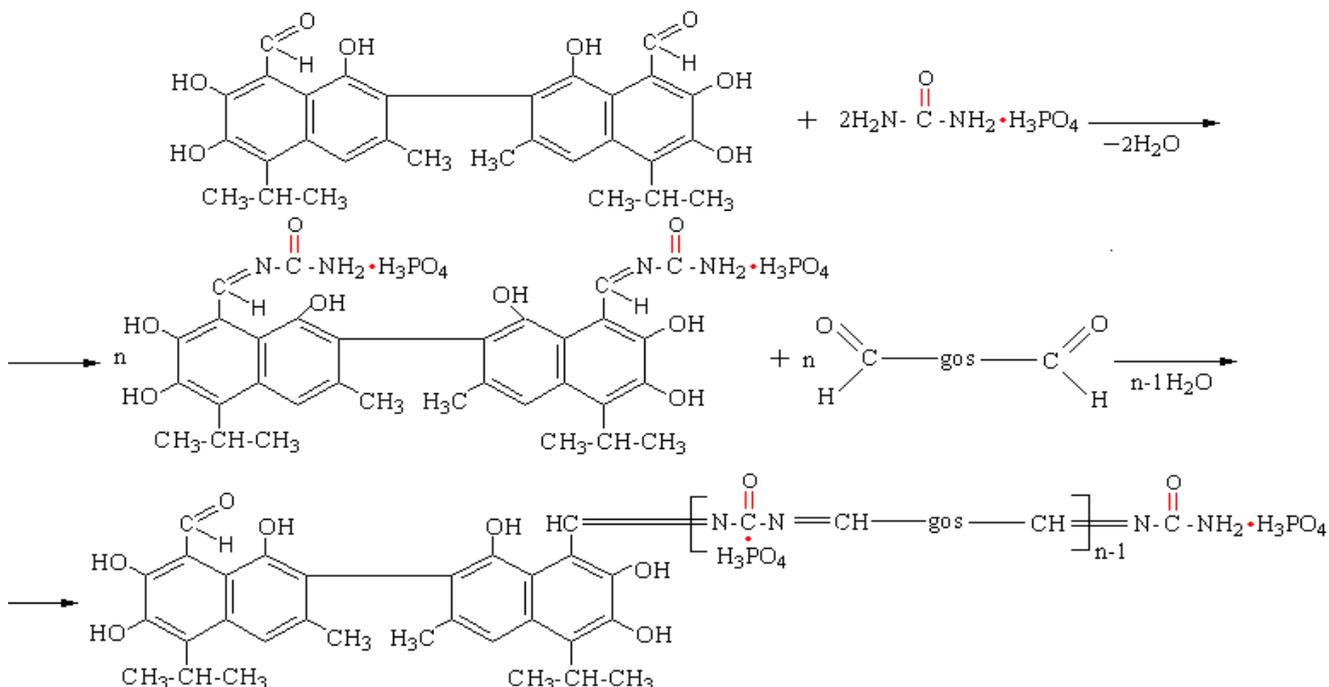
3.1.1. Синтез антиоксидантов (АО-1 и АО-2) реакцией взаимодействия госсипола с аддуктами мочевины и меламина

Госсипол как сложное полифункциональное соединение способен взаимодействовать с многими веществами, образуя простые и сложные эфиры, ароматические и алифатические аминопроводные и другие соединения.

Новые олигомерные производные госсипола синтезированы на основе аддуктов мочевины и меламина. В результате взаимодействия альдегидных групп госсипола с аминными группами аддуктных соединений образуются основания Шиффа.

Уравнения реакций, можно представить следующим образом:

реакция госсипола с аддуктом мочевины:



Экспериментально определенный и теоретически рассчитанный элементный состав синтезированного АО-1 (%): С — 47,6/48,1; Н — 5,08/5,01; О — 22,4/32,08, N — 7,17/7,01 и P — 6,98/7,76 что соответствует брутто формуле $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{P}_2$. Удовлетворительное совпадение экспериментально определенного и теоретически вычисленного элементного

C=O.

В ИК-спектре синтезированного олигомерного антиоксиданта АО-1 появляются новые полосы поглощения в интервале 3446 и 3430 cm^{-1} относящиеся к аминным группам, и полоса C=N расположена при 1626 cm^{-1} , а при 1231 cm^{-1} проявляются фенольные гидроксильные группы.

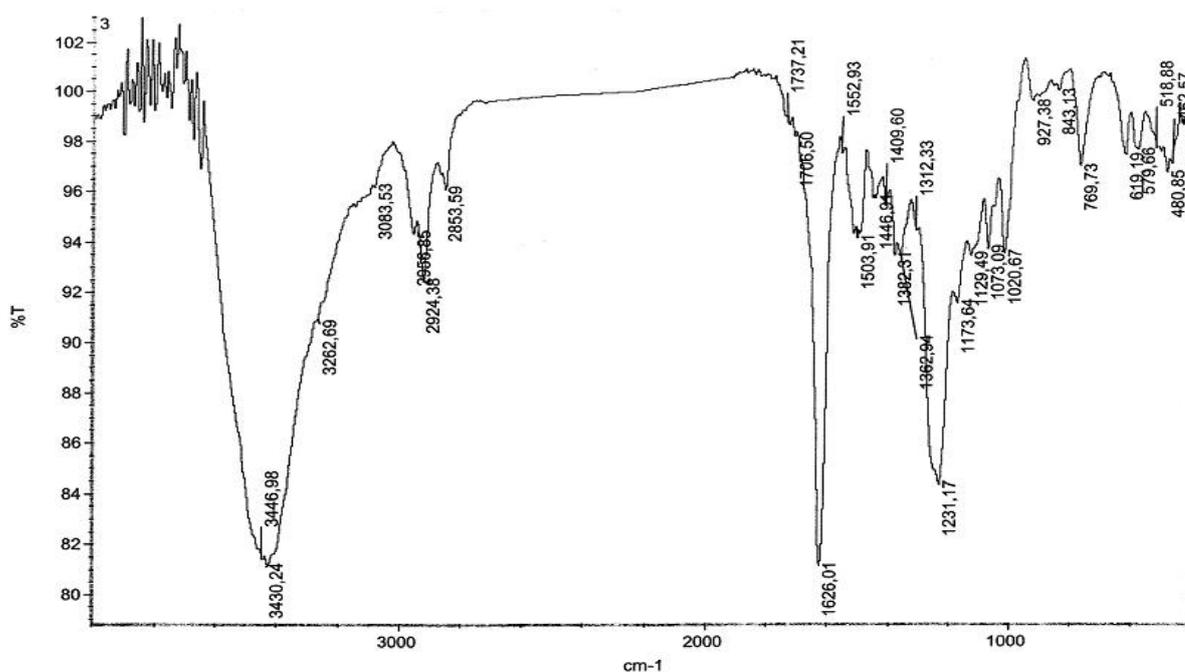
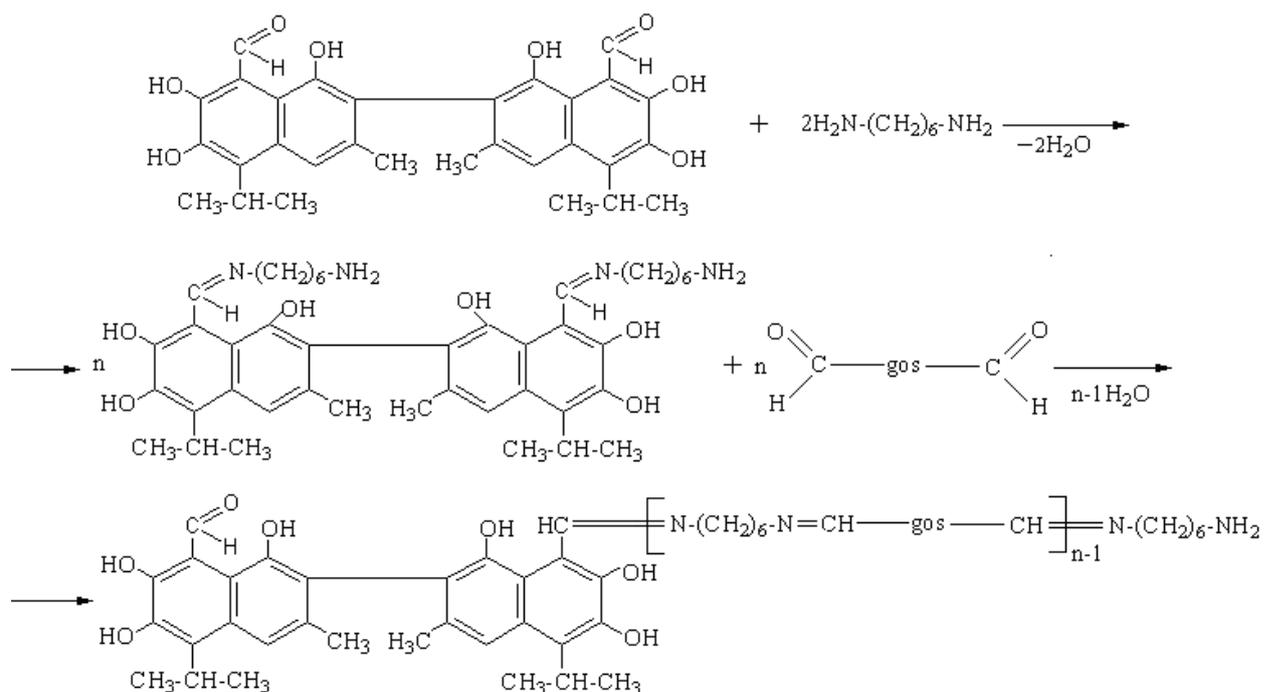


Рис. 2. ИК спектр антиоксиданта АО-1

3.1.2. Синтез антиоксиданта АО-3 реакций взаимодействия госсипола с серой

Особое место среди стабилизаторов занимают госсипол и его производные. В отличие от других АО эти соединения более эффективно защищают полимер от термо- и фотодеструкции. В связи с этим нами синтезирован олигомерный антиоксидант на основе госсипола с серой: схему реакции можно представить следующим образом:



Полученный продукт имеет следующие характеристики: однородный порошок коричневого цвета, молекулярная масса **726**, нелетучий, содержание основного компонента 99,7%, примеси 0,3%, при нагревании до 248°C чернеет и до 360°C не плавится.

Экспериментально определенный и теоретически вычисленный элементный состав синтезированного олигомерного АО АО-3 в исследованных условиях следующий (%): С – 70,7/71,2; Н – 6,1/6,7; N – 2,46/2,6; O – 19,2/19,7.

Изучено влияние различных технологических параметров на взаимодействие госсипола с серой: соотношения реагирующих компонентов, температуры и природы растворителя. На основе исследований разработан оптимальный режим процесса.

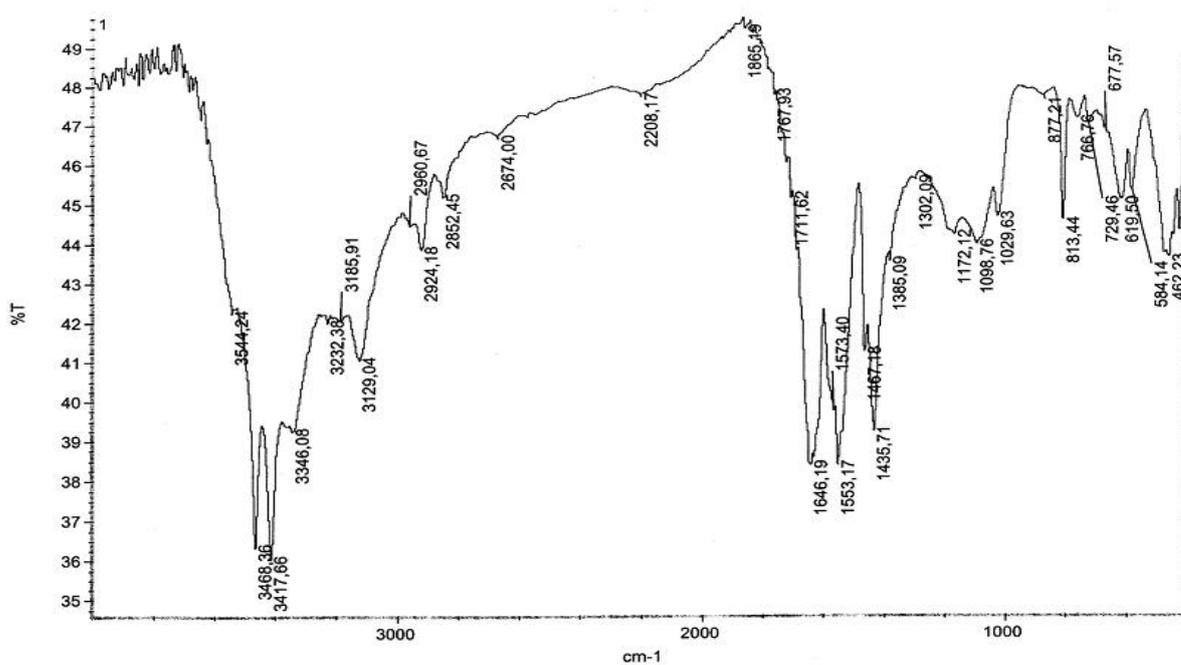


Рис.3. ИК спектр АО АО-3

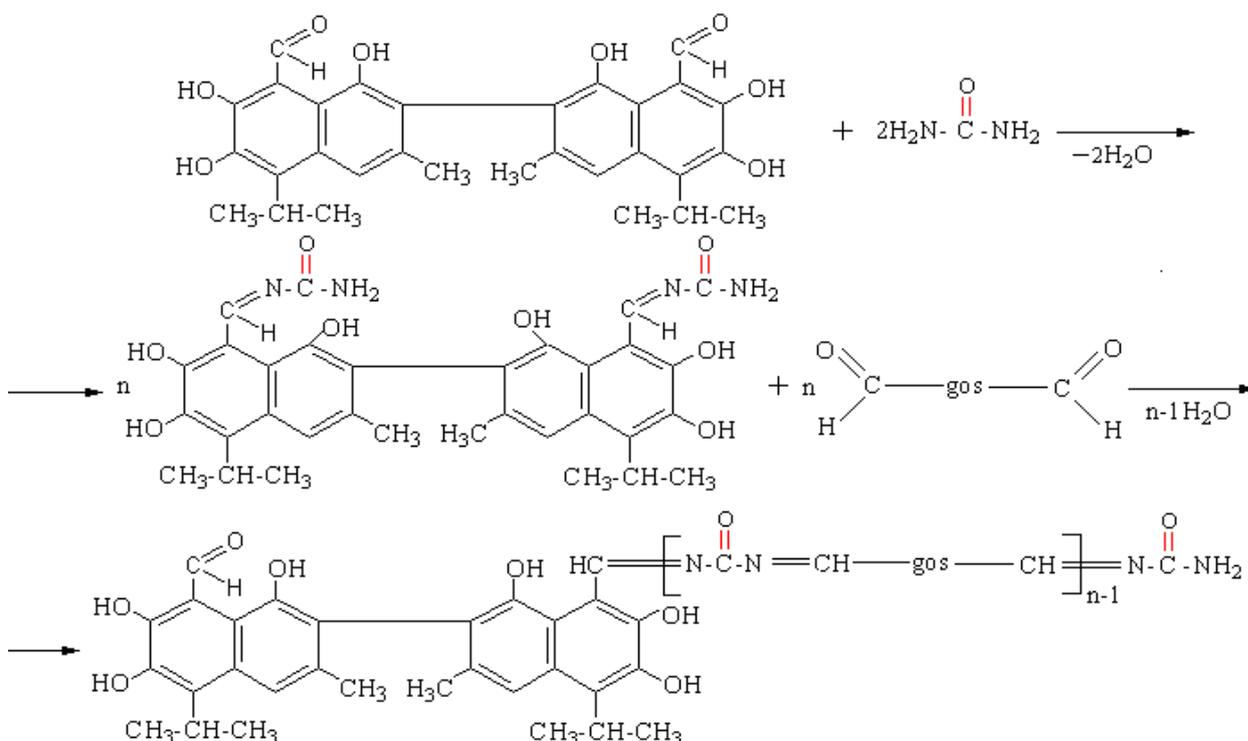
Данная структура определяется исходя из молекулярной формулы и наличия в спектре группы C=N. Характерным является наличие валентных колебаний C=N групп в интервале 3417 и 3346 см⁻¹, а также деформационных колебаний, выраженных при 1646 см⁻¹; этот пик можно доказать обменом C=O группы на C=N группу, при этом происходит исчезновение в интервале 1725 см⁻¹ и 1000 см⁻¹ соответствующих валентных и деформационных колебаний ароматической альдегидной группы и появлением новой полосы при 1646 см⁻¹, соответствующей C=N группе. Полосы в области 1098–1172 см⁻¹ обусловлены асимметричными валентными колебаниями C–C=N групп.

3.1.3. Синтез АО (АО-4 и АО-5) реакциями взаимодействия госсипола с мочевиной и меламинам

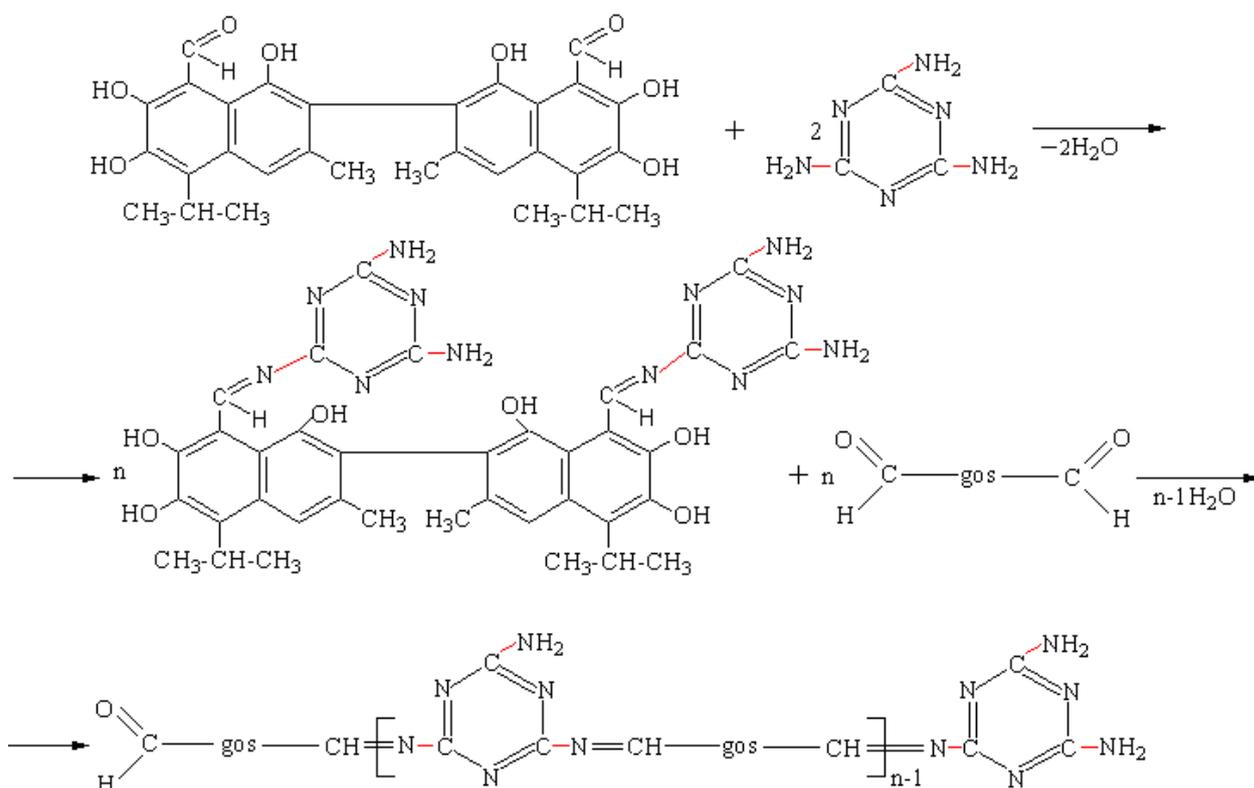
Учитывая вышеприведенные обстоятельства, актуальным является разработка технологии получения олигомерных АО с относительно большой молекулярной массой. Это особенно важно, т.е. основной областью их применения является промышленность полимеров. Применяемые олигомеры должны обладать комплексом химических свойств и высокими антиокислительными характеристиками, в свою очередь зависящих от степени полимеризации. С этих позиций большой интерес представляет развитие жидкофазных способов получения олигомеров, так как именно в этом случае можно создать наиболее благоприятные условия для протекания соответствующей реакции.

Одним из способов синтеза олигомерных АО является взаимодействие госсипола с мочевиной и меламинам, в результате которого образуются основания Шиффа. Реакции, по-видимому, протекают следующим образом:

1. Реакция госсипола с мочевиной:



2. Реакция госсипола с меламинам:



Для качественной характеристики реакций был использован метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектре (рис. 4) мочевины имеется полоса, соответствующая свободным валентным колебаниям $-\text{NH}_2$ группы в области 3418 см^{-1} , внеплоскостные деформационные и маятниковые колебания наблюдаются в области 1671 см^{-1} и 900 см^{-1} .

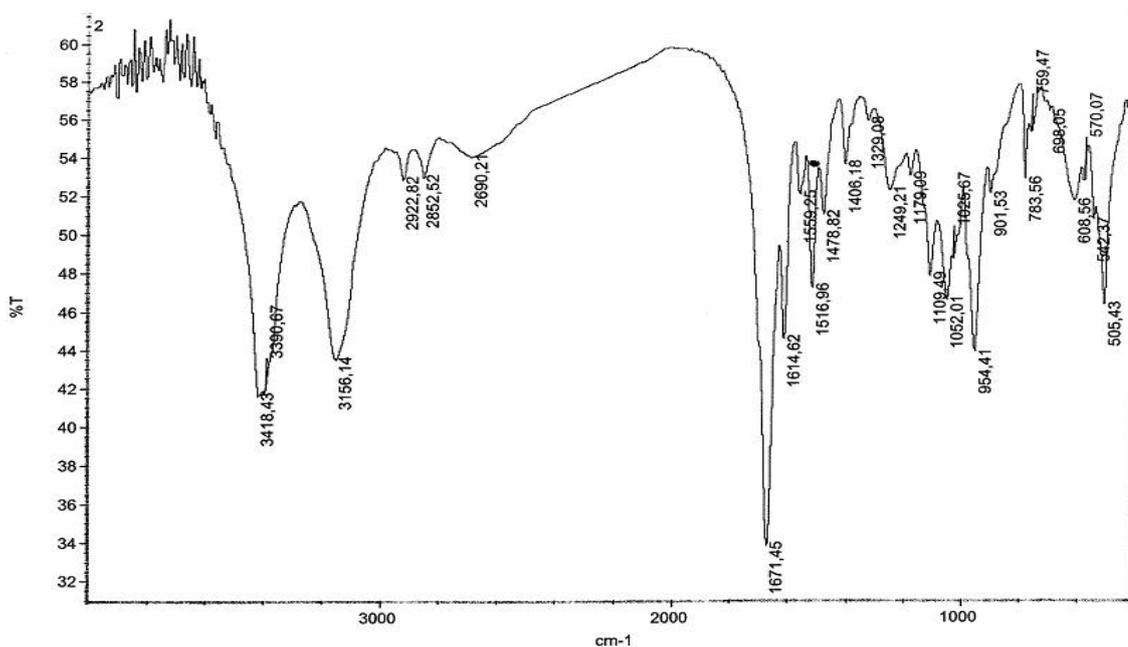


Рис. 4. ИК спектр антиоксиданта АО-4

Для выяснения характера взаимодействия госсипола с мочевиной были сопоставлены ИК спектры исходных веществ и продукта – олигомера. В ИК спектре олигомера АО-4 (рис. 4) имеется полосы поглощения 1671 см^{-1} (валентные колебания C=N связи), а также полосы поглощения в области 1516 и 1559 см^{-1} (валентные колебания ароматического кольца). Валентные колебания исходной -NH_2 группы в области 3418 см^{-1} уменьшаются за счет образования новых азометильных C=N групп с полосами поглощения в области $1559, 1614$ и 1671 см^{-1} .

3.2. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

3.2.1. Исследование кинетики термоокислительной деструкции исходного и стабилизированного образцов полиэтилена методами ДТА и ТГА

В основе современных представлений о повышении термостабильности полимеров наряду с многочисленными попытками синтеза новых термостойких полимеров большое внимание уделяется стабилизации промышленно выпускаемых полимерных материалов различными органическими и неорганическими стабилизирующими добавками. Важность этого вопроса предопределила многочисленные исследования химических аспектов стабилизации полимеров, систематизированные в ряде монографий [1,2]. Однако, физические аспекты этой проблемы, как правило, исследованы недостаточно. Одним из возможных (и наиболее реальных) методов исследования в указанной проблеме является ДТА [3].

Объектом исследования служил ПЭНП марки Р-У-720 Шуртанского газо-химического комплекса. Исследуемый АО для термостабилизации ПЭНП был синтезирован на основе госсипола с ГМДА (АО-3) и аддуктом мочевины (АО-1). Полимерные композиции получали смешением в экструдере. Содержание добавки варьировали в диапазоне 0,5 — 1% и ее влияние на термостабильность расплавов композиций исследовали методами ДТА и ТГА использовали дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей типа Q=1500 с керамическими тиглями в динамическом режиме в воздушной среде при скорости нагрева образцов 5 град/мин. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Энергию активации термоокислительной деструкции композиционных материалов (E_a) рассчитывали методом Фримена и Кэрролла [3].

Улучшение качества карбоцепных полимеров возможно путем введения в них небольшого количества стабилизаторов, которые могут одновременно

оказывать легирующее действие на свойства полимерных материалов и повышать их стабильность в условиях эксплуатации.

Преимуществом создания композиционных материалов экструзионным методом является возможность их получения при температуре переработки, что в большинстве случаев облегчает введение в полимерную систему различных добавок [1]. Наибольшее применение находят в последнее время композиционные материалы с использованием олигомерных АО, т.е. олигомеров на основе производных госсипола, которые характеризуются высокой антиокислительной активностью и структурируются при небольшой поглощенной дозе кислорода. Однако, известно из литературных данных, что введение аминных групп в структуру госсипола приводит к резкому повышению его антиокислительных свойств, и при стабилизации полимеров такими АОми термостабильность полиолефинов возрастает за счет увеличения стабилизирующих групп в АО, и снижения количества образующихся радикалов в полимерной матрице.

Поскольку полимеры, стабилизированные олигомерными антиоксидантами на основе госсипола обладают ценным комплексом технологических, физико-механических и диэлектрических свойств, представляло интерес исследовать возможность увеличения срока эксплуатации таких полимеров за счет повышения их стойкости к термоокислительной деструкции. В работе [2] показана возможность введения стабилизаторов различной химической природы в полимер на стадии процесса его переработки [3]. В данном случае исследовали термоокислительную деструкцию полимеров, стабилизированных, олигомерными антиоксидантами госсипола с амин- и фосфорсодержащими функциональными группами.

Стабилизаторы вводили в ПЭ в количестве 0,5–1%. По данным термогравиметрического анализа рассчитывали кинетические параметры процесса деструкции.

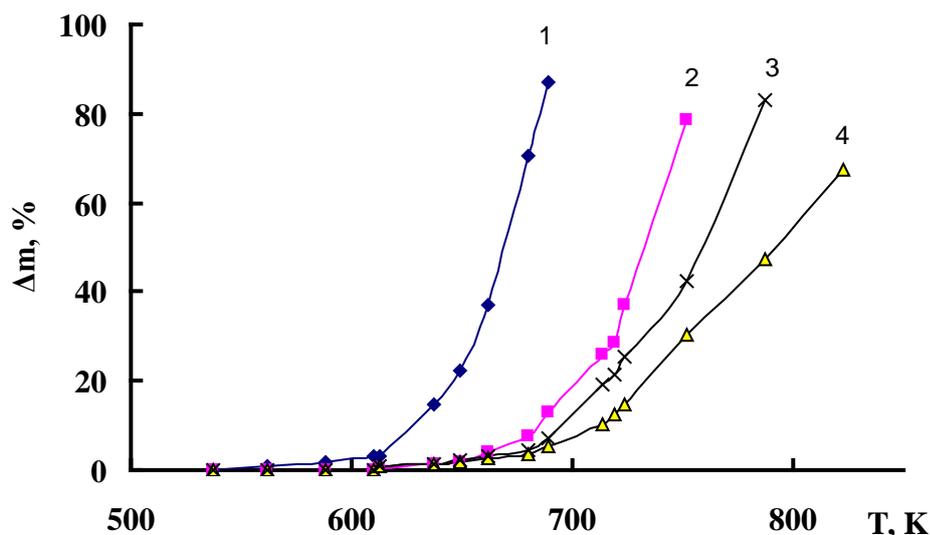


Рис. 5. Кривые ТГА на воздухе нестабилизированного ПЭ (1) и в присутствии стабилизатора АО-3: (2) – 1%, (3) – 0,2%, (4) – 0,5%

Значительная потеря массы нестабилизированного образца полимера наблюдается при 562 К; при этом процесс деструкции протекает в три стадии. В интервале 393—453К на кривой ДТА полимера имеются размытые экзотермические пики. Обнаруженные эффекты в области низких температур обусловлены, очевидно, процессом окисления, т.е. химическим взаимодействием полимера с кислородом воздуха, не связанным с заметным изменением массы образца. При введении 0,5% стабилизирующих добавок температура начала термоокислительной деструкции полимера повышается на 50—60⁰С (рис.5). Максимальная скорость потери массы достигается в интервале 650—700К. На этой стадии деструкции преобладают экзотермические реакции полимера с кислородом воздуха, что обуславливает появление экзотермического пика при 673—773К. Третий высокотемпературный интервал характеризуется некоторым снижением скорости потери массы образцов.

Молекулярные реакции, как правило, не имеют большого значения в механизме старения полимеров. На практике обычно следует учитывать

реакции с участием трех типов активных частиц: свободных радикалов, возбужденных частиц и в меньшей степени — ионов.

Главную роль в процессе старения полимерных материалов играют свободные радикалы. Это связано с тем, что для большинства полимеров наиболее характерны реакции либо гомолитического разрыва макромолекул, либо гомолитического отрыва атомов водорода или радикалов боковых групп.

Ионы в полимерах образуются обычно лишь на стадии радиационного инициирования полимеризации или в процессах, связанных с деструкцией полимеров в агрессивных средах. Данные об образовании ионов при термо- и механодеструкции полимеров, трении и разрушении приводят к выводу, что в этих процессах ионы играют незначительную роль, их концентрации малы, образуются они во вторичных процессах, связанных с электризацией полимерного материала при передвижении макрочастиц относительно друг друга. Химические же изменения материала, например, сам процесс его термического разрушения, определяются радикальными, а не ионными реакциями.

При старении полимеров наибольшую роль могут играть электронно-возбужденные молекулы, находящиеся в нижнем синглетно-возбужденном (S_1) или нижнем триплетном (T_0) состояниях. Существенное значение имеют двухквантовые химические процессы, протекающие при участии верхних триплетных состояний. Зависимость квантового выхода ряда химических процессов от длины волны действующего излучения указывает на важную роль верхних синглетно-возбужденных состояний.

Наряду с электронно-возбужденными молекулами в процессе термохимического старения могут принимать участие некоторые лабильные частицы в возбужденном состоянии. Так, при термо- и фотораспаде некоторых молекул могут образовываться возбужденные («горячие») свободные радикалы, которые более эффективно взаимодействуют со средой, нежели обычные («холодные») радикалы. При больших

интенсивностях света в ходе старения свободные радикалы могут поглощать энергию, переходя в электронно-возбужденное состояние. В данной диссертационной работе обсуждается вопрос о том, что поглощение энергии свободными радикалами может приводить к увеличению скорости стадии продолжения цепи.

Учитывая возможность практического применения полимеров, стабилизированных олигомерами госсипола, исследовали физико-механические свойства полимеров, содержащих 0,5% стабилизаторов аминного и полифункционального типа, в процессе старения при 150⁰С. Эти свойства полимеров оценивали по их разрушающему напряжению при изгибе и удельному объемному электрическому сопротивлению. Установлено, что свойства нестабилизированного полимера в отличие от стабилизированного в процессе старения резко изменяются. В присутствии стабилизаторов прочностные характеристики полимера сохраняются в течение длительного времени. Так, разрушающее напряжение при изгибе нестабилизированного образца при выдержке при температуре 50⁰С в течение 100 ч снижается на 50 %, тогда как у полимера, стабилизированного АО-3, этот показатель при продолжительности старения 1000ч уменьшается лишь на 30%. При введении 0,5% стабилизатора АО-4 исходные значения показателей полимера (до старения) снижаются, по-видимому, вследствие ингибирующего действия этого стабилизатора на стадии термоокислительного сшивания, однако в процессе старения проявляется его положительное влияние на свойства полимера.

Наиболее эффективными стабилизаторами являются АОы полифункционального типа (АО-3 и АО-1), что коррелирует с результатами дифференциально-термического и термогравиметрического анализа образцов. Это позволяет рекомендовать данные стабилизаторы к применению с целью повышения эксплуатационных характеристик карбоцепных полимеров.

Как показано на рис.6 полученный ряд значений позволяет построить зависимость в координатах уравнения $dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n$. На рис. 6

приведены зависимости, полученные для высокотемпературной стадий деструкции ПЭНП в координатах $\Delta \log dW/dt - \Delta \log W_r$. При степени превращения выше 30% величина эффективного порядка реакции n , найденная по тангенсу угла наклона, близка к единице, а эффективная энергия активации термодеструкции $E_{\text{эфф.}}$, найденная по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, составляет для исходного ПЭ 109,74 кДж/моль, а для стабилизированных образцов находится в пределах от 146,57 до 167,26 кДж/моль. Эти значения находятся в хорошем соответствии с данными, опубликованными Мадорским [4], который использовал изотермический метод анализа.

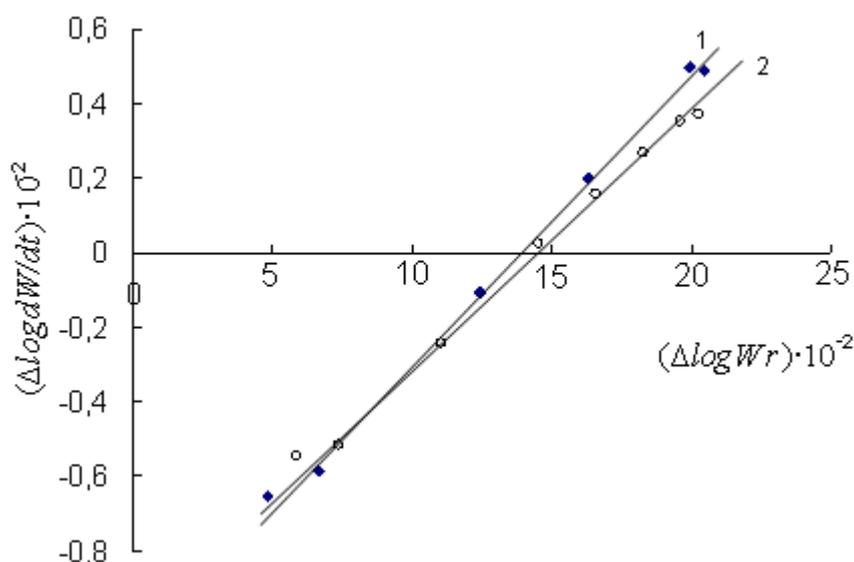


Рис. 6. Зависимость $\Delta \log dW_r/dt$ от $\Delta \log W_r$ для (1) нестабилизированного и (2) стабилизированного ПЭНП с АО-1

Существенное отличие в поведении стабилизированного ПЭНП от исходного при нагревании на воздухе заключается в значительно меньшем количестве выделения летучих продуктов. Этот эффект объясняется присутствием в стабилизированном ПЭНП большого количества гидроксильных групп, которые ингибируют радикалы, образовавшегося при высоких температурах.

Анализ полученных данных (рис.7 и 8) показал, что при введении 0,5 – 1,0 % стабилизаторов скорость реакции деструкции уменьшается, а

термостабильность образцов возрастает. Также видно, что у нестабилизированного ПЭНП максимальная скорость деструкции равна 12,45 мг/мин, в стабилизированных образцах при содержании 0,5% АО-3 и АО-1 максимальная скорость реакции достигается до 8,44 — 10,06 мг/мин, а при содержании 1,0 % АО скорость реакции доходит до 11,33 — 5,34 мг/мин. Из приведенных данных можно сделать вывод, что в стабилизированных образцах скорость реакции деструкции в 1,48 — 2,33 раза уменьшается по сравнению с исходным полимером и что соответственно термостабильность стабилизированного ПЭНП выше, чем у исходного.

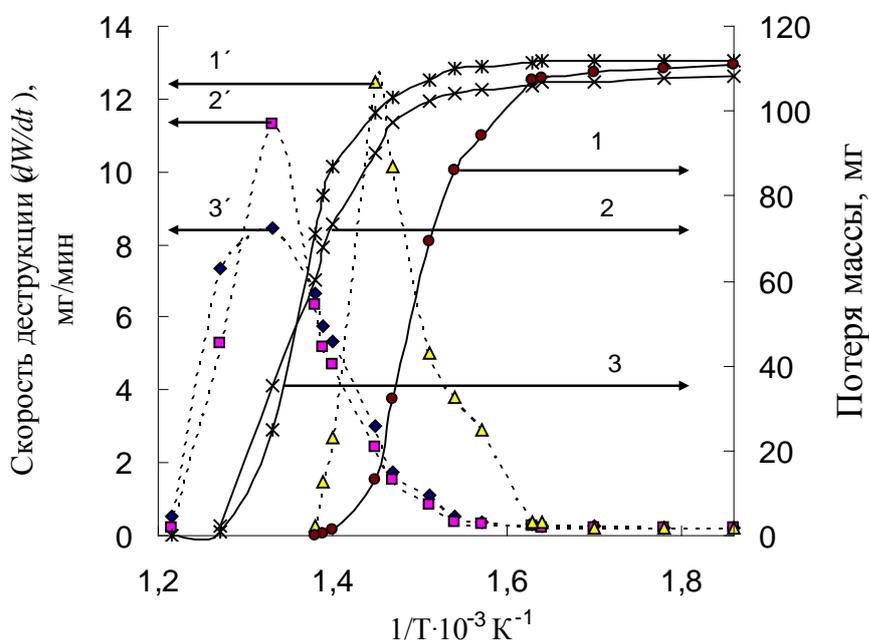


Рис.7. Кинетические кривые изменения скорости деструкции (1'–3') и потери массы образца (1–3) при ингибированной термоокислительной деструкции ПЭНП в присутствии: 0 (1,1'), 0,5% (2,2'), и 1 % (3,3') АО АО-3

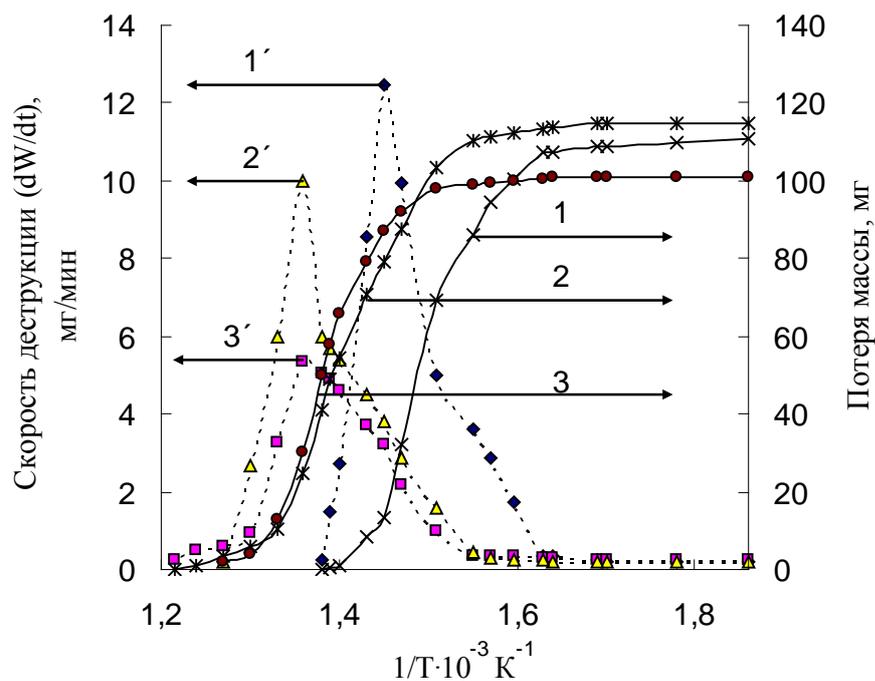


Рис.8. Кинетические кривые изменения скорости деструкции (1'–3') и потери массы образца (1–3) при ингибированной термоокислительной деструкции ПЭНП в присутствии: 0 (1,1'), 1% (2,2'), и 0,5 % (3,3') АО АО-1

Экспериментальные данные и приведенные расчеты позволили оценить термостойкость стабилизированных композиций путем определения их потери массы и энергии активации E_a термоокислительной деструкции ПЭНП. Результаты свидетельствуют о повышении его стойкости к термоокислительной деструкции с введением АО. Так, энергия активация термоокислительной деструкции нестабилизированного ПЭНП составляет 109,74 кДж/моль, а образцов с содержанием стабилизатора АО-3 1,0% этот показатель соответствует 146,57 кДж/моль. Максимальное значение энергии активации (167,26 кДж/моль) достигается в присутствии 0,5% стабилизатора, при дальнейшем увеличении его содержания E_a снижается. Потеря массы образцов однако увеличивается при введении стабилизатора выше его критической концентрации.

Таблица.1.

Результаты термоокислительного анализа исходного и стабилизированного ПЭНП

Образцы	Содержание антиоксидан-та, %	Температура, К					<i>n</i>	<i>E_a</i> , кДж/моль	Потеря массы при 723 К, %
		Температура плавления, К.	Начало		Максимальная				
			Окисления	Деструкции	Окисления	Деструкции			
ПЭНП	0	388	461	611	571	637	0,84	109,74	59,06
ПЭНП+ АО-3	0,5	400	488	653	621	713	0,9	152,83	38,84
ПЭНП+ АО-3	1	398	483	650	620	715	0,87	146,57	45,59
ПЭНП+ АО-1	0,5	400	498	663	607	723	0,85	167,26	36,47
ПЭНП+ АО-1	1	399	513	655	618	705	0,89	154,65	43,7

Стабилизированные полимеры, содержащие 0,5—1,0% стабилизатора, проявляют повышенную термостабильность, термохимическую устойчивость и стойкость к высокотемпературному окислению. При введении в композицию стабилизаторов повышается температура начала разложения ПЭНП на 45-50⁰С уменьшается потеря массы композиции в среднем на 35%. На примере АО-1 впервые показано, что производные госсипола обладают термостабилизирующими свойствами и могут рассматриваться как новый тип добавок для полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс взаимодействия госсипола с гексаметилендиамином, мочевиной, меламином и аддуктами мочевины и меламина при различных условиях и соотношениях реагентов. Методом ИК-спектроскопии определены состав и структура образовавшихся олигомеров. Определены оптимальные условия их синтеза и изучены их основные физико-химические свойства.

2. Методами ДТА и другими изучена ингибирующая активность синтезированных олигомеров в реакциях деструкции ПЭ. Установлена эффективность их ингибирующего действия на процессы термической и термоокислительной деструкции ПЭ и показано, что они практически превосходят по эффективности используемый в промышленности АО «Ирганокс-1010». Установлено, что для придания термоокислительной устойчивости полимерным системам оптимальное содержание олигомерных АО составляет 0,05-0,5 масс. ч. на 100 масс. ч. полимерной композиции.

4. Исследования по влиянию синтезированных олигомеров на ингибирование коррозии углеродистой стали показывают, что при введении АО-1 и АО-2 в среду они ингибируют коррозию стали и образуют на ее поверхности продукты взаимодействия, которые существенно отличаются по составу и структуре от исходных образцов стали. Установлено, что образцы, выдержанные в среде растворов разных ингибиторов, представляют собой картины с сильной вуалью с несколькими диффузными кольцами. Дифракционные картины обработанных образцов не соответствуют электронограммам железа, а также его соединениям с кислородом и водой.

5. При изучении антипиреновых свойств синтезированных олигомеров установлено, что материал их содержащий, при горении образует оплавленную пленку, которая ограничивает доступ кислорода к поверхности. И кроме того часть тепла расходуется на плавление самого олигомера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

1. Шанина Е.Л., Заиков Г.Е., Мукменова Н.А. Деструкция и стабилизация полимеров// 9-я конф.: Тез. докл.- Москва, 2001, – С. 216.
2. Томашевская Карена, Жозвиак Вожжихе, Рутковская Мария. Термическая и каталитическая деструкция полимеров (ПЭ, ПП, полистирола) // Физ. Хим. 2007. № 7, –С. 580-590.
3. Нехорошев В. П., Туров Ю. П., Нехорошева А. В., Огородников В. Д., Гаревой К. Н. Исследование строения продуктов термоокислительной деструкции атактического ПП// Журнал прикл. химии. Сургут, гос. ун-т Ханты-Мансийского автономного округа, 2006. №3, - С. 493-496.
4. Шибряева Л.С., Корж Н.Н., Шаталова О.И. Попов А.А. Термоокисление смесей на основе изотактического ПП и двойного этиленпропиленовго сополимера, эффекты структуры // Институт биохимической физики им Н М Эммануэля РАН, г. Москва. Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й конференции. 16-20 апрель 2001. Москва. 2001. - С. 222-223.
5. Perez-Maqueda L. A., Sanchez-Jimenez P. E., Criado J. M. Evaluation of the integral methods for the kinetic study of thermally stimulated processes in polymer science. Polymer. 2005. № 9. - С. 2950-2954.
6. Alan Todd M., Celina M., Wheeler David R, As sink Roger A. Clough Roger L, Gillen Ken T. Using ¹⁷O NMR spectroscopy to investigate polymer degradation // Polym. News. 1999. № 6. - С. 186-191.
7. Kumar G., Sanjay Kumar, V. Ravi, Madras Giridhar., J. Appl. Continuous distribution kinetics for the thermal degradation of LDPE in solution. Polym. Sci. 2002. № 84. - С. 681-690.
8. Gao Zhiming, Amasaki Iwao, Kaneko Tsuyoahi, Nakada Masahiro. Calculation of activation energy from fraction of bonds broken for thermal degradation of polyethylene // Polym. Degrad. and Stab. 2003. № 1. - С. 125-130.
9. Forsstrom D., Hamskog M., Eriksson P., Terselius B. Oxidation of unstabilized polypropylene particles studed by microcalorimetry and chemiluminescence techniques. Polym. Deqrad. and Stab. 2003. № 1, С. 81-88.

10. Gao Zhiming, Kaneko Tsuyoshi, Amasaki Iwao, Nakada Masahiro. A kinetic study of thermal degradation of polypropylene // *Polym. Degrad. and Stab.* 2003. № 2, - С. 269-273.
11. Кочнев А.М. Модификация полимеров. Казань: КГТУ. 2002. С –379.
12. Письменский А.В. Влияние условий окисления и структуры ароматических диаминов на механизм и эффективность их ингибирующего действия. Автореф. канд. хим. наук. Черноголовка, ИПХФ РАН. 2000. –С. 23.
13. Wilkie Charles A. Polymer degradation and stabilization. *Polym. News.* 2005. № 4. - С 120-122.
14. Canetti Maurizio, Bertini Fabio, De Chirico Aurelio, Audisio Guido. Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin // *Polym. Degrad. and Stab.* 2006. № 3. - С. 494-498.
15. Wang Guixiu, Zhu Ronqxiu, Zhang Dongju, Liu Chengbu. *Chem,Phys. Lett.* Theoretical study of the dark-oxidation reaction mechanisms for organic polymers. 2006. № 1-3, - С. 35-40.
16. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р. Оценка влияния строения молекулы стабилизатора класса пространственно-затрудненных аминов на его эффективность // (Белорусский гос. технол. ун-т, г Минск) Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й конференции, Москва, 16-20 апр., 2001. - С. 186.
17. Celina M, Clough R. L. Remote inhibition of polymer degradation // *Polymer.* 2006. №1, - С. 289-292.
18. Marongiu Alessandro, Faravelli Tiziano, Ranzi Eliseo, Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers // *J. Anal and Appl. Pyrol.* 2007. № 2. – С. 343-362.
19. Черезова Е.Н., Мукменева Н.А. Подходы к прогнозированию стабилизирующих свойств АО: корреляции «структура—свойство» // Казанский гос. технол. ун-т, г. Казань. Деструкция и стабилизация полимеров. Тезисы докладов 9-й конференции. Москва. 10-20 апр., 2001. М.: Б. и. 2001, - С. 214-215.
20. Yu Jiu-gao, Li Han-sheng, Zhang Min-lian. Influence of ferric ion on degradation of polyethylene at the composting temperature // (School of Sciences, Tianjin University,

Tianjin. 300072, China) Trans. Tianjin Univ. 2000. № 2, - С. 1-3.

21. Yamazaki Takanori, Seguchi Tadao. ESR study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. IV. Effect of sulfur- and phosphorous-type antioxidants // (Hitachi Cable Ltd Research & Development Center, 5-1-1 Hitaka-cho Hitachi-shi Ibaraki-ken, 319-1414 Japan). J. Polym. Sci. A. 2000. № 17. – С. 3092-3099.

22. Lucarini Marco, Pedulli Gian Franco. Motyakin Mikhail V. Electron spin resonance imaging of polymer degradation and stabilization Schlick Shulamith Program // Polymer Sci, 2003. № 6. - С. 331-340.

23. Анели Дж. Н., Донадзе М. А., Гогиберидзе Ш., Деканосидзе А. Г., Санхарадзе Д. Д., Агладзе Т. Р. Исследование радиационной деструкции и окисления ПП с ингибиторами // (Коррозионный центр Грузинского техн. ун-та, г Тбилиси, Грузия). Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й конференции. Москва, 16-20 апр. 2001. М.: Б и. 2001. - С. 12.

24. Mahadevan Ramachandran, Smith Lloyd J. A mechanistic model describing the degradation of polymers // Polym. and Environ. 2007. № 2. - С. 75-80.

25. Jipa Silviu, Setnescu Radu, Zaharescu Traian, Setnescu Tanta, Kaci Mustapha, Touati Naima, J. Appl. Chemiluminescence's of isotactic polypropylene induced by photo oxidative degradation and natural weathering // Polym. Degrad. and Stab. 2006. №5. – С. 4623-4629.

26. Машуков Н.И., Афаунов В.В., Козлов, Г.В., Заиков Г.Е. Фрактальный анализ ингибированной термоокислительной деструкции полимеров как новый метод оценки стабильности Деструкция и стабилизация полимеров // Тезисы докладов 9-й конференции. Москва. 16-20 апр., 2001. М.: Б. и. 2001. - С. 117.

27. Zhou Qian. Zheng Li. Want Yu-Zhong, Zhao Guo-Ming. Wang Bo. Catalytic degradation of low-density and polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites // Polym. Degrad. and Stab. 2004. № 3. – С. 493-497.

28. Машуков Н.И., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Фрактальный анализ кинетического и диффузионного режимов термоокислительной деструкции ПЭВП // (Кабардино-Балк гос. ун-т, г. Нальчик). Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й конференции. Москва, 16 - 20 апр., 2001. М.: Б. и. 2001, - С. 119.

29. Кувалдина Е. В., Рыбкин В. В., Титов В. А., Шикова Т. Г., Шутов Д. А. Процессы окисления и деструкции ПП при действии плазмы кислорода // (Иванов гос. хим.-технол. ун-т, Иваново). Химия высок. энергий. 2004. № 6. - С. 461-464.
30. Тертышная Ю. В., Шибряева Л. С. Особенности процесса окисления композиций на основе ПЭ низкой плотности и поли-3-оксибутирата // Ин-т биохим. физ. им. Н. М. Эмануэля РАН, Москва. Высокомолек. соед. 2004. № 7. - С. 1205-1210.
31. Colin X., Audouin L., Verdu. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method // Application to polyethylene. Polym. Degrad. and Stab. 2004. № 2. - С. 309-321.
32. Быстрицкая Е. В. Прогнозирование остаточного срока службы полимерных материалов и изделий при длительной эксплуатации // Ин-т хим. физики им Н П. Семенова РАН, г Москва. Деструкция и стабилизация полимеров Тезисы докладов 9-й конференции. Москва. 16-20 апр., 2001. - С. 34.
33. Zhou Mian., Fu Yi., Xu Wen. Окисление ПЭ высокой плотности озоном. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng // Polym Mater. Sci. Technol. 2004. № 1. – С. 101-103.
34. Шанина Е.Л., Заиков Г.Е., Мукменева Н. А. Некоторые проявления синергизма АО при окислении ПП // Ин-т биохим. физики им Н.М. Эмануэля РАН. г. Москва. Деструкция и стабилизация полимеров. Тезисы докладов 9-й Конференции. Москва. 16-20 апр. 2001. - С. 216-217.
35. Башкатова Т. В., Крайнева Ю.С., Кривенко Л.В., Черезова Е.Н., Мукменева Н.А. Роль арилпиокарбамидов в процессах антиокислительной стабилизации полимеров // Казан гос. технол ун-т г. Казань, Россия. Материалы Юбилейной научно-методической конференции «3 Кирпичниковские чтения» посвященной 90-летию П.А. Кирпичникова и 70-летию кафедры технологии синтетического каучука КГТУ. Казань. 25-28 марта. 2003. Казань. Учрежд. - Ред «Бутлеров. сообщ.»; Казань: Изд-во Казан. гос технол. ун-та 2003. – С. 479.
36. Zaharescu Traian, Jipa Silviu, Setnescu Radu, Santos Cilia, bfihalcea Bdrbara Gigante Jon, Podina Cornel, Gorghiu Laura-Monica. Thermal stability of additivated isotactic polypropylene // Polym. Bull. 2002. № 4. – С. 289-296.

37. Marcilla A., Gomez-Siurana A., Berenffuer D. Study of the influence of different acid solids in the catalytic pyrolysis of different polymers // Appl. Catal. A. 2006. №2. – С. 222-231.

38. Шибряева Л. С. Термоокисление полимерных смесей. Панорама современной химии России. Успехи в области физико-химии полимеров // Сборник обзорных статей. М: Химия. 2004. - С. 296-323.

39. Hoang Eric M., Allen Norman S., Liauw Christopher M., Fontan Eusebio; Lafuente Pilar. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long term thermal oxidation in the solid state // Polym. Degrad. and Stab. 2006. №6. - С. 1356-1362.

40. Mohakhova T. V., Nedorezova P. M., Shlyapnikov Yu. A. Thermooxidative degradation of isotactic polypropylene prepared on metallocene catalyst and its sorption capacity // Polym. Sci. 2006. № 3. – С. 808-811.

41. Roy P.A., Surekha P., Rajagopal C., Raman R., Choudhary V. Study of the degradation of low-density polyethylene in the presence of cobalt stearate and benzyl // Polym. Sci. 2006. № 1. - С. 236-243.

42. Лин Д.Г., Воробьева Е.В. Влияние АО на окисление ПЭ, катализируемое медью // Гомел. гос. ун-т им. Ф Скорины. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2005. № 12. - С. 61- 66.

43. Данибеков Н.Ф , Мамедов А.П, Маркова Е.И , Мамедов М.Х , Рафиева С.Р. Исследование процессов деструкции и стабилизации ПП методом термовысвечивания // Ин-т нефтехим. процессов им Ю Г Мамедалиева НАН Азербайджана г Баку. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2001. № 3. – С. 33—38 и 64 – 67.

44. Лин Д. Г., Воробьева Е. В. Влияние аминного АО на окисление ПЭ в контакте с медью // Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. Пласт. массы. 2002, № 1. - С. 9-11.

45. Крысин А.П., Васильев В.Г., Русов Владимир Павлович, Александрова Тамара Ивановна, Корецкая Людмила Сергеевна, Егорова Т.Г., Гражданников А. Е. Способ получения свето- и термостабилизатора погодостойкого ПЭ // Заявка 2265008 Россия, МПК⁷ С 07 С 39/12 Новосиб. ин-т орган. химии СО РАН.

№2004101592/04; Заявл. 19.01 2004. Опубл. 27.11.2005г.

46. Kõsa Cs., Chmela S., Theumer G., Habicher W. D. New combined phenol-hindered amine stabilizers for polymers based on diphenylmethane 4,4'-diisocyanate and dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate // Polym. Degrad. and Stab. 2004. № 3. – С. 391-400.

47. Strandberg Clara, Burman Lina, Albertsson Ann-Christine Eur. Total luminescence intensity (TLI) offers superior early oxidation detection in unstabilised polyethylene but is no better than FT-IR for stabilised polyolefins // Polym. J. 2006. № 8. - С. 1855-1865.

48. Волков И.В., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И. Оценка эффективности стабилизирующих систем ПЭ низкого давления // (Казанский гос. технол. ун-т, г Казань) Тезисы докладов Кирпичниковский чтений “Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые ученые третьему тысячелетию”. Казань, 22-24 февр. 2000 г. Казань 2000 г. - С. 91-92.

49. Pinheiro Luis A., Chinelatto Mivcelo A., Canevaralo Sebastiao V. Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distribution function analysis // Polym. Degrad. and Stab. 2006. № 10. – С. 2324-2332.

50. Rex I., Graham B. A., Thompson M. R. Studying single-pass degradation of a high-density polyethylene in an injection molding process // Polym. Degrad. and Stab. 2005. №1. – С. 136-146.

51. Шкаликова Р. Р., Фофанова О. Н., Галибеев С. С., Кочнев А. М. Химическая модификация полиолефинов синергическими смесями // Тезисы докладов 1 Кирпичниковских чтений "Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые ученые - третьему тысячелетию". Казань. 22-24 февр. 2000. Казань 2000. – С. 71-72.

52. Дедов А.В., Назаров В.Г. Моделирование кинетики миграции стабилизаторов из ПП // Военный ун-т радиац. хим. и биол. защиты. Пласт. массы. 2001. № 12. – С. 41-42.