

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 678.675

А. Г. Любимов¹, В. В. Юрчка²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси

ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Синтезированы гидразоны ароматических кислот, которые применили в качестве термостабилизаторов полиэтилена. Проведены исследования термостабильности композиций полиэтилена методами термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии. Рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции модифицированного полиэтилена. Найдены оптимальные концентрации синтезированных термостабилизаторов. Показано, что гидразиды ароматических кислот проявляют термостабилизирующую способность.

Ключевые слова: термостабилизатор, полиэтилен, энергия активации термоокислительной деструкции.

A. G. Liubimau¹, V. V. Yurachka²

¹Belarusian State Technological University

²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy
of Sciences of Belarus

HEAT STABILIZERS POLYETHYLENE BASED HYDRAZIDE AROMATIC ACIDS

Hydrazides of aromatic acids were synthesized and used as stabilizers of polyethylene. The thermal stability of polyethylene compositions was studied by methods thermogravimetry and infrared spectroscopy. The activation energy of thermal oxidative degradation of modified polyethylene was calculated. The optimal concentration of synthetic stabilizers was determined. It was shown that hydrazones of aromatic acids exhibit thermostabilizing properties.

Key words: thermostabilizer, polyethylene, energy of thermal oxidative degradation.

Введение. Основные механические характеристики полимера зависят от химической природы полимера, его молекулярной массы и кристаллической структуры (если полимер кристаллизуется). Поэтому влияя на эти свойства, можно управлять механическими характеристиками материала. Изменять химическую природу полиолефинов наиболее эффективно на стадии синтеза, однако это сопряжено с большими трудностями, поскольку синтез – это непрерывный процесс, и он технологически сложен.

Поэтому наиболее рационально влиять на процессы, приводящие к изменению молекулярной массы и кристаллической структуры.

Термоокислительная деструкция является основным процессом, приводящим к изменению молекулярной массы полимера, она происходит при переработке полимеров и эксплуатации изделий из них. Изменяя скорость реакций термоокислительной деструкции, можно влиять на изменения в молекулярной массе и таким образом контролировать механические свойства полимера.

Технически получение «абсолютно чистого» полимера просто невозможно. Нельзя исключить дефекты структуры и примеси. К тому же на первом этапе переработки, например, при экструзии, литье под давлением и раздувном формовании, образуются пероксидные радикалы

при взаимодействии с молекулярным кислородом в условиях нагрева и механического сдвига. Затем эти пероксидные радикалы превращаются в гидропероксиды за счет отрыва водорода от цепи. Разложение гидропероксидов происходит с образованием алкоксильного и гидроксильного радикалов. Поэтому при повышении температуры скорость реакции увеличивается. Эта реакция, кроме того, ускоряется светом или присутствием ионов металла [1].

Результатом переработки полиэтилена может быть как снижение молекулярной массы, так и разветвление цепей или даже сшивка и гелеобразование [1]. Поведение полимера зависит от условий переработки, таких как сдвиг и температура, а также от специфического строения макромолекулы, в частности от числа концевых винильных групп [2–4]. Способность полимера противостоять термоокислительному ухудшению свойств в общем случае зависит от легкости образования пероксидов. Таким образом, стойкость полимера к окислению связана со скоростью отщепления водорода от атома углерода в основной цепи или в боковой группе. В полукристаллических (кристаллизующихся) полимерах, в частности полиолефинах, разложение в условиях термоокислительного старения является гетерогенным процессом. Морфология полимера влияет на растворимость и диффузию кислорода, которая протекает главным образом в аморфных областях полиолефинов. Поскольку механические свойства таких полимеров в большой степени определяются переплетением связывающих молекул, то окислительная деструкция на данных участках быстро приводит к потере прочности [1, 5].

Одним из способов ингибирования реакций термоокислительной деструкции полимера является применение термостабилизаторов. Термостабилизаторы – это вещества, которые ингибируют протекание процессов деструкции во время переработки полимерного материала, а также во время эксплуатации изделия, полученного из него. Ингибирование происходит за счет функциональных групп термостабилизатора, которые могут действовать как доноры водорода [6, 7], акцепторы радикалов [8, 9], разрушители гидроперекисей [10].

Основная часть. В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан»: показатель текучести расплава ($190^{\circ}\text{C}/2,16$ кг) 2,0 г/10 мин; плотность 0,918 г/см³; прочность при разрыве (σ_{pp}) 12,2 МПа; относительное удлинение при разрыве (ϵ_{pp}) 550%; предел текучести при растяжении ($\sigma_{\text{пр}}$) 9,3 МПа; температура плавления 103°C .

Синтез, установление структуры и свойства гидразидов ароматических кислот подробно описано в работе [11]. В качестве термостабилизаторов применяли соединения, представленные на рис. 1. Для равномерного распределения термостабилизаторов в полимере методом вальцевания готовились композиции на основе полиэтилена с различным содержанием вещества: 0,1; 0,3; 0,5 мас. % и контрольная композиция из чистого полиэтилена. Температура горячего вальца 190^oC, время вальцевания 2 мин. После этого отвальцованную массу прессовали в пленку. Температура верхней и нижней плит пресса составляла 190^oC, усилие прессования – 5 т.

Затем разрезали пленку на стандартные образцы размером 10×150 мм, часть образцов помещали в термошкаф и производили ускоренное термическое старение при 80^oC в следующем промежутке времени: 0; 24; 96; 150 ч.

В результате протекания термоокислительной деструкции макромолекулы полиолефинов начинают окисляться до карбоновых кислот и кетонов. Характеристическая полоса поглощения для карбоксильной группы наблюдается в области 1720 см⁻¹. На рис. 1 представлены ИК-спектры чистого полиэтилена, видно, что, даже не подвергаясь ускоренному термическому старению, чистый полиэтилен после вальцевания и прессования в своем составе уже содержит карбоновые кислоты и кетоны, о чем свидетельствует наличие полос поглощения в области 1720 см⁻¹. Остальные полосы поглощения соответствуют алканам.

При введении гидразонов ароматических кислот в полиэтилен не наблюдается появление полос поглощения, характерных для кетонов и карбоновых кислот (рис. 2, 3), что свидетельствует об ингибировании процессов термоокислительной деструкции.

ИК-спектры композиций, содержащие в своем составе термостабилизаторы, не имеют полос поглощения в области 1720 см⁻¹. Эти полосы поглощения проявляются в незначительной степени только после 150 ч старения при 80^oC в композициях, содержащих 0,3 мас. % N,N'-бис[3-гидрокси-4-метоксибензилиден]-бифенил-4,4'-дикарбо-гидразида и N-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)бифенил-4-карбогидразида.

Помимо этого, в ИК-спектрах модифицированных композиций проявляются полосы поглощения самих термостабилизаторов, значения полос поглощения для стабилизаторов представлены в [11]. Остальные полосы поглощения соответствуют алканам [12].

Даже небольшое изменение в химическом составе и молекулярной массе полимера может вызывать значительное снижение его механических свойств [13].

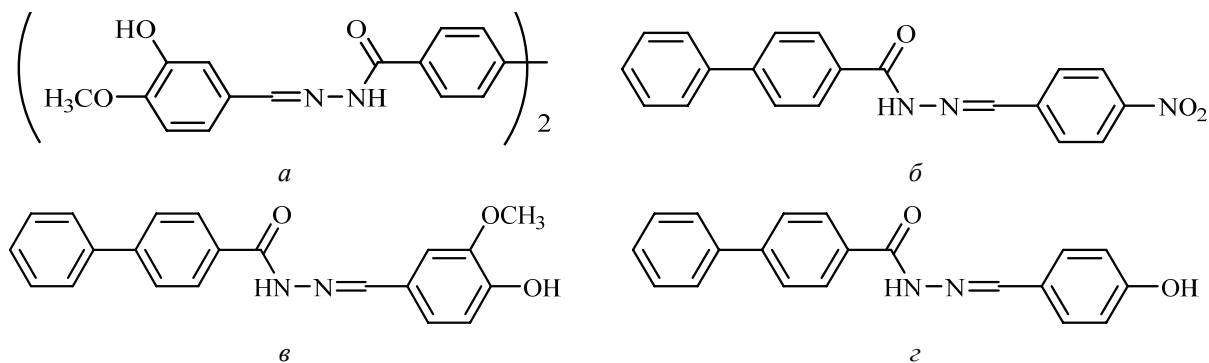
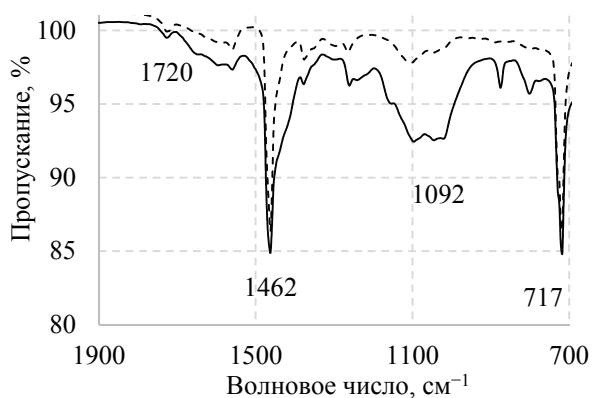
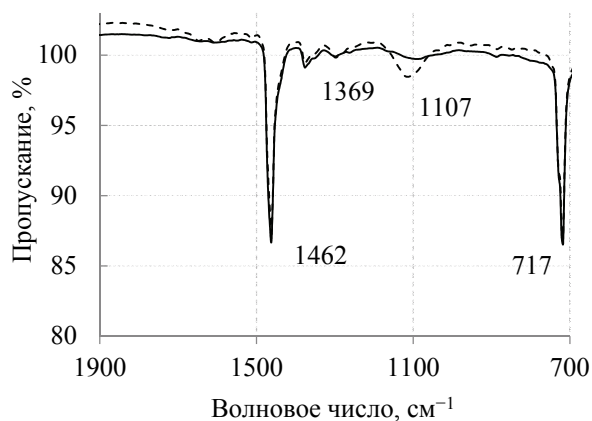


Рис. 1. Структурные формулы термостабилизаторов:
a – N,N'-бис[3-гидрокси-4-метоксибензилиден]-бифенил-4,4'-дикарбогидразид;
б – N-(4-нитробензилиден)бифенил-4-карбогидразид;
в – N-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)бифенил-4-карбогидразид;
г – N-(4-гидроксибензилиден)бифенил-4-карбогидразид



— 0 часов старения - - - - - 150 часов старения

Рис. 2. ИК-спектры полиэтилена



— 0 часов старения - - - - - 150 часов старения

Рис. 3. ИК-спектры композиций ПЭ, содержащих 0,3 мас. % N-(4-гидроксибензилиден)бифенил-4-карбогидразида (см. рис. 1, *г*)

Проведены исследования методом термогравиметрии (ТГ). Из результатов ТГ анализа видно, что введение 0,3 мас. % термостабилизатора (см. рис. 1, *a–г*) на начальной стадии старения (0 ч) почти не влияет на температуру начала деструкции. Однако при ТГ анализе образцов, подвергавшихся старению в течение 150 ч, наблюдается снижение термостабильности чистого полиэтилена, в то время как композиции, содержащие в своем составе термостабилизаторы, наоборот

начинают обладать более высокой температурой деструкции. Это может свидетельствовать о протекании процессов структурирования, а также о действии термостабилизаторов.

Одним из более эффективных способов оценки действия термостабилизаторов является расчет энергии активации термоокислительной деструкции (E_a) по результатам ТГ анализа. Методика расчета приведена в [14], результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия активации термоокислительной деструкции

Состав полимерной композиции	E_a , кДж/моль	
	0 часов старения	150 часов старения
Полиэтилен (пленки)	58,31	104,91
Полиэтилен, 0,3 мас. % N,N'-бис[3-гидрокси-4-метоксибензилиден]-бифенил-4,4'-дикарбогидразида (см. рис. 1, <i>a</i>)	59,21	132,16
N-(4-нитробензилиден)бифенил-4-карбогидразид (см. рис. 1, <i>б</i>)	60,99	126,74
N-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)бифенил-4-карбогидразид (см. рис. 1, <i>в</i>)	65,89	118,83
N-(4-гидроксибензилиден)бифенил-4-карбогидразид (см. рис. 1, <i>г</i>)	54,59	121,40

Таблица 2

Изменение механических характеристик полиэтилена в зависимости от содержания термостабилизатора и времени старения

ПЭВД	Концентрация, мас. %	Время, ч	$\sigma_{рт}$, МПа	$\epsilon_{рт}$, %	σ_{pp} , МПа	ϵ_{pp} , %	E, МПа
ПЭВД	0	0	7,0	12	9,5	442	147
		24	7,8	12	8,2	277	154
		96	8,2	10	7,1	171	176
		150	6,8	9	3,0	56	161
ПЭВД, N,N'-бис[3-гидрокси-4-метоксибензилиден]-бифенил-4,4'-дикарбогидразид (см. рис. 1, а)	0,1	0	8,1	13	11,0	633	174
		24	8,1	12	8,8	308	171
		96	8,9	12	7,5	388	180
		150	7,7	11	5,2	117	142
	0,3	0	8,2	11	8,4	418	188
		24	8,2	11	8,4	418	188
		96	7,9	13	9,2	499	156
		150	8,1	12	6,3	226	153
	0,5	0	7,9	11	10,7	494	192
		24	7,9	14	10,8	544	145
		96	9,0	13	7,3	283	141
		150	7,8	14	8,2	450	115
ПЭВД, N-(4-нитробензилиден)бифенил-4-карбогидразид (см. рис. 1, б)	0,1	0	7,9	13	12,1	650	152
		24	7,5	14	8,1	448	115
		96	7,4	11	4,9	290	158
		150	8,0	11	11,0	346	150
	0,3	0	6,5	17	10,3	561	82
		24	7,3	13	9,5	503	131
		96	7,3	17	9,2	626	89
		150	7,5	17	10,4	529	105
	0,5	0	6,2	15	11,3	711	105
		24	6,7	14	10,5	528	113
		96	8,0	14	12,2	605	131
		150	6,9	13	7,5	387	118
ПЭВД, N-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)бифенил-4-карбогидразид (см. рис. 1, в)	0,1	0	7,8	12	5,8	504	150
		24	7,4	11	4,7	162	142
		96	7,0	10	4,7	139	166
		150	7,8	9	6,5	282	215
	0,3	0	6,1	11	8,8	434	133
		24	7,0	14	9,8	586	129
		96	7,5	14	9,4	516	133
		150	6,5	12	5,4	261	137
	0,5	0	6,6	11	9,6	435	142
		24	6,9	15	6,1	300	101
		96	6,8	12	10,4	564	162
		150	5,6	11	6,0	256	119
ПЭВД, N-(4-гидроксибензилиден)бифенил-4-карбогидразид (см. рис. 1, г)	0,1	0	6,4	9	7,9	344	170
		24	7,1	12	9,5	511	147
		96	7,4	13	9,9	430	144
		150	7,5	13	8,4	250	130
	0,3	0	7,2	15	9,4	446	107
		24	6,2	11	5,4	215	117
		96	7,3	14	7,2	300	135
		150	7,0	15	8,5	406	97
	0,5	0	6,1	10	6,9	357	127
		24	6,8	11	4,7	99	130
		96	7,0	11	4,7	119	127
		150	6,5	11	5,6	192	139

Увеличение значений энергии активации термоокислительной деструкции со временем старения, по всей видимости, связано с процессами сшивки в полиэтилене и действием термостабилизаторов, наиболее эффективный термостабилизатор – N-(4-гидрокси-3-метоксибензильден)бифенил-4-карбогидразид.

Были проведены исследования изменения механических характеристик полиэтилена в зависимости от содержания термостабилизатора и времени старения. Результаты представлены в табл. 2.

Изменения в химическом составе и молекулярной массе отражаются на механических характеристиках. Наиболее показательно оценить влияние термического старения и термостабилизаторов на механические характеристики полиэтилена по значениям относительного удлинения при разрыве (ϵ_{pp}).

Из результатов экспериментов видно, что наиболее эффективным термостабилизатором является N-(4-гидрокси-3-метоксибензильден)бифенил-4-карбогидразид (в количестве 0,3 мас. %), что согласуется с данными термогравиметрического анализа, расчетными значениями энергии активации термоокислительной деструкции. Отсутствие монотонного изменения механических характеристик полиэтилена во времени старения в присутствии термостабилизаторов

вызвано протеканием сразу нескольких процессов: термоокислительной деструкции, сшивки, вторичной кристаллизации, релаксации внутренних напряжений. Релаксация внутренних напряжений приводит к увеличению деформационных характеристик полимера, остальные процессы приводят к их снижению [15].

Заключение. Исследовано изменение химического состава полиэтилена методом ИК-спектроскопии в зависимости от времени старения и оптимального содержания термостабилизатора. Показано, что термостабилизаторы предотвращают образование карбонильных и кетонных групп в полиэтилене в процессе старения.

Исследовано изменение термостабильности полиэтилена методом ТГ, а также рассчитаны значения энергии активации термоокислительной деструкции. Показано, что в полиэтилене в результате термического старения происходят процессы сшивки (происходит значительное увеличение значений E_a).

Определены оптимальные содержания термостабилизаторов (0,3 мас. %) и показано, что при таком содержании уменьшение значений относительного удлинения при разрыве (ϵ_{pp}) в 2 раза не происходит, что свидетельствует об эффективности гидразонов ароматических кислот в качестве термостабилизаторов полиолефинов.

Литература

1. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.
2. Halim Hamid S. Handbook of polymer degradation. Taylor & Francis, 2000. 800 p.
3. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS / R. Gensler [et al.] // Polym. Degrad. Stab. 2000. Vol. 67. P. 195–208.
4. Reich L., Stivala S. S. Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins. New York: Marcel Dekker, 1969. 527 p.
5. Pospisil J., Nespurek S., Zweifel H. The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers // Polym. Degrad. Stab. 1996. Vol. 54, no. 1. P. 7–21.
6. Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long-term behavior under thermal stress / H. Zweifel [et al.] // Polymer Durability. 1996. No. 249. P. 375.
7. Pospisil J., Nespurek S., Zweifel H. The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers II. Properties and activity mechanisms // Polym. Degrad. Stab. 1996. Vol. 54. P. 15–21.
8. Beckwith A. L. J., Bowry V. W., Ingold K. U. Kinetics of the nitroxide radical trapping. Solvent effects // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 4983–4992.
9. Gladyshev G. P. Polymer stabilization by oxygen acceptors // Ninth annual international conference on advances in the stabilization and controlled degradation of polymers. Luzern, 1987. P. 119–132.
10. Ruger C., Konig T., Schwetlick K. Phosphororganische antioxidation. Einfluss cyclischer phosphite auf die radikalischinitiierte oxidation von kolenwasserstoffen und polymeren // Acta Polymerica. 1986. Vol. 37, no. 7. S. 435–438.
11. Синтез арилгидразонов 4,4-бифенилдикарбоновой кислоты / В. В. Юрчка [и др.] // Известия НАН Беларуси (серия химических наук). 2012. № 4. С. 80–82.
12. Купцов А. Х., Жижин Г. Н., Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
13. La Mantia F. Handbook of plastics recycling. Shrewsbury UK: Rapra Technology, 2002. 441 p.

14. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. Введ. 28.06.2002. Минск: Минстройархитектуры, 2002. 11 с.

15. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 4-е изд. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

References

1. Zweifel H., Maher R. D, Schiller M. *Dobavki k polimeram. Spravochnik* [Polymer additives. Directory]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2010. 1144 p.
2. Halim Hamid S. Handbook of polymer degradation. Taylor & Francis, 2000. 800 p.
3. Gensler R., Plummer C. J. G., Kausch H.-H., Kramer E., Pauquet J.-R., Zweifel H. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, vol. 67, pp. 195–208.
4. Reich L., Stivala S. S. Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins. New York, Marcel Dekker, 1969, 527 p.
5. Pospisil J., Nespurek S., Zweifel H. The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, vol. 54, no. 1, pp. 7–21.
6. Zweifel H. Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long-term behavior under thermal stress. *Polymer Durability*, 1996, no. 249, p. 375.
7. Pospisil J., Nespurek S., Zweifel H. The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers II. Properties and activity mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, vol. 54., pp. 15–21.
8. Beckwith A. L. J., Bowry V. W., Ingold K. U. Kinetics of the nitroxide radical trapping. Solvent effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, pp. 4983–4992.
9. Gladyshev G. P. Polymer stabilization by oxygen acceptors. Ninth annual international conference on advances in the stabilization and controlled degradation of polymers. Luzern, 1987. P. 119–132.
10. Ruger C., Konig T., Schwetlick K. Phosphororganische antioxidation. Einfluss cyclischer phosphite auf die radikalischinitiierte oxidation von kolenwasserstoffen und polymeren. *Acta Polymerica*, 1986, vol. 37, no. 7, pp. 435–438.
11. Yurachka V. V., Yuzhik L. I., Tarasevich V. A., Ol'khovik V. K. Arylhydrazones Synthesis of 4,4-biphenyl dicarboxylic acid. *Izvestiya NAN Belarusi (seriya khimicheskikh nauk)* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 2012, no. 4, pp. 80–82 (in Russian).
12. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N. *Fur'e spektry kombinatsionnogo i infrakrasnogo pogloshcheniya polimerov. Spravochnik* [Fourier spectra of Raman and infrared absorption in polymers. Directory]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 656 p.
13. La Mantia F. Handbook of plastics recycling. Shrewsbury UK, Rapra Technology, 2002. 441 p.
14. СТБ 1333.0-2002. Products polymeric for construction. Method for determining the durability of energy activation thermal oxidative degradation of polymeric materials. Minsk, Ministry of Architecture Publ., 2002. 11 p. (In Russian).
15. Tager A. A. *Fisiko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2007. 576 p.

Информация об авторах

Любимов Александр Геннадьевич – младший научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Lubimov@belstu.by

Юрочка Владимир Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории поверхностных биоактивных веществ. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь). E-mail: uozh@ichnm.basnet.by

Information about the authors

Liubimau Alexandr Gennadevich – junior researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Lubimov@belstu.by

Yurachka Vladimir Vladimirovich – junior researcher, Laboratory Surface of Bioactive Substances. The Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uozh@ichnm.basnet.by

Поступила 04.02.15