

О. Я. Толкач, доцент; Т. А. Ковальчук, аспирант; А. В. Гибхин, студент

## СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ В РЕАКЦИЯХ ТЕРМО- И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Stabilizing ability of pyrazoles in thermo- and photooxidizing polyethylene destructions process is established. It is shown, that introduction of 0,5% synthesized pyrazoles in polymer results in increase of stability factors of film samples that is equivalent to improvement of operational properties of a material. Synthesized pyrazoles may be recommended as UV-absorbers for polymeric materials.

Полимерные материалы в настоящее время имеют большое народнохозяйственное значение. Наиболее крупнотоннажным полимером, выпускаемым в Республике Беларусь, является полиэтилен высокого давления (ПЭВД), который и был выбран в качестве объекта исследования. Главным недостатком этого полимера является склонность к старению и деструкции. Процессы деструкции, структурирования, кристаллизации, развивающиеся при этом в полиэтилене, приводят в конечном итоге к необратимым превращениям, которые, в свою очередь, являются причинами разрушения материала. Значительной экономии средств можно достичь, используя эффективные стабилизирующие добавки, увеличивающие срок службы полимерных материалов и их эксплуатационные качества за счет улучшения физико-механических и энергетических характеристик.

Цель данного исследования – определение стабилизирующей эффективности добавок, роль которых выполняют функционально замещенные пиразолы.

Патентный поиск и анализ литературы позволили установить, что азотсодержащие гетероциклические соединения подобного строения широко используются в качестве стабилизаторов для предотвращения и замедления в полимерах процессов термо- и фотоокислительной деструкции. Наряду с пространственно-затрудненными пиперидинами это различные замещенные бензимидазолы, бензотриазины, бензотриазолы [1–4].

На кафедре органической химии БГТУ впервые были синтезированы и полностью идентифицированы новые вещества, относящиеся к N-фенил- и N-тозилзамещенным пиразолам, содержащим стирильный фрагмент (1)–(4).

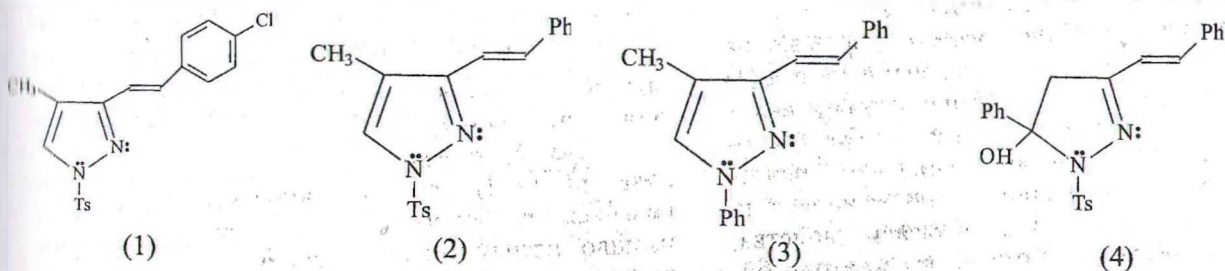
Анализ строения синтезированных пиразолов позволил сделать вывод, что данные соединения могут являться весьма эффективными антиоксидантами и фотостабилизаторами. В слу-

чае гомолиза связи N-фенил и N-тозил под действием пероксидных радикалов могут образовываться азотокислородные и N-радикалы с высокой стабильностью вследствие значительной делокализации электрона. При этом такие радикалы не будут начинать новую кинетическую цепь и могут реагировать с алкильными макрорадикалами. Таким образом, возможно ингибирование реакции продолжения цепи. Подобный эффект наблюдался при стабилизации полиакрилатов N-гидроксифенилзамещенными бензотриазолами, содержащими алкильные радикалы [5].

Наличие в молекулах пиразолов стирильного фрагмента может способствовать ингибированию процесса распада гидропероксидов на высокоактивные радикалы, т. к. возможно его окисление гидропероксидами с образованием оксиранового цикла.

Присутствие в молекулах протяженной системы сопряженных связей может обеспечить пиразолам весьма эффективную способность к поглощению и рассеиванию энергии света, т. е. исследуемые вещества могут являться эффективными фотостабилизаторами.

Пиразолы в количестве 0,1, 0,3 и 0,5% мас. вводились в ПЭ марки 10803-020. Композиции вальцевались, а затем прессовались пленки. Пленочные образцы подвергались ускоренному старению в термощкафу при температуре 90°C в течение 100 ч, после чего проводились механические испытания, дериватографический и спектральный анализ. Степень деструкции композиций оценивалась по изменению относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ), разрушающего напряжения при разрыве ( $\sigma$ ), эффективной энергии активации процесса термоокислительной деструкции ( $E_d$ ), показателя текучести расплава (ПТР) и приведенной оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп ( $D/h_{(C=O)}$ ). Характеристики степени деструкции некоторых образцов после теплового старения представлены в таблице.



Характеристики степени деструкции образцов после термостарения при 90°C в течение 100 ч

Образец	Конц. стаб-ра, %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E_d$ , кДж/моль	ПРТ, г/10мин	$D/h_{(C=O)}$ , см <sup>-1</sup>
ПЭВД (до старения)	—	12,4	550	93	1,9	0,12
ПЭВД (после старения)	—	11,8	180	58	3,1	11,25
ПЭВД + азол (1)	0,3	12,6	205	62	0,9	10,46
ПЭВД + азол (2)	0,1	10,5	490	97	2,2	2,38
ПЭВД + азол (2)	0,5	12,9	335	108	1,1	1,88
ПЭВД + азол (3)	0,3	12,3	425	83	2,1	0,99
ПЭВД + азол (3)	0,5	12,2	505	115	1,8	1,20
ПЭВД + бисалкофен	0,5	13,0	560	116	2,0	—

Коэффициенты стойкости анализируемых композиций к термоокислительной деструкции  $K_\epsilon$  и  $K_\sigma$ , которые рассчитывались как отношение соответствующего параметра полимерного образца после старения к его исходному значению, представлены на рис. 1.

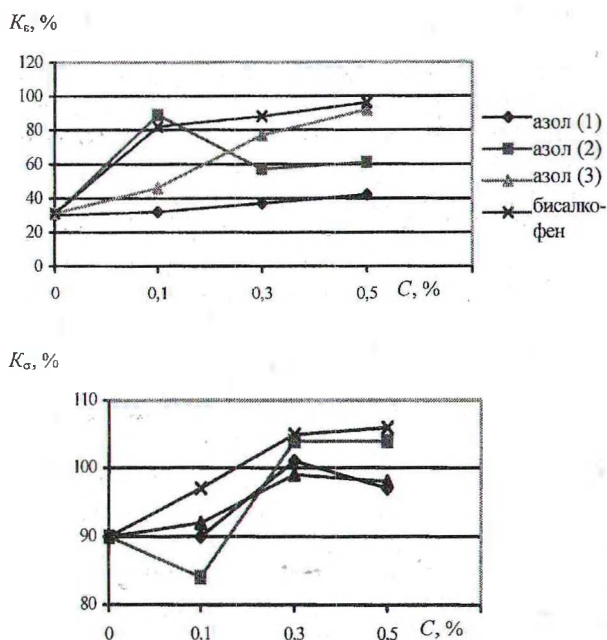


Рис. 1. Зависимость коэффициентов сохранения эластичности  $K_\epsilon$  и прочности при разрыве  $K_\sigma$  от концентрации стабилизатора

Полимерные образцы после старения, содержащие азол (1), мало отличаются от нестабилизированного полиэтилена. Коэффициент сохранения эластичности  $K_\epsilon$  составляет 32–42%, идет сильное снижение  $E_d$ , интенсивное накопление карбонильных групп. Все это указывает на отсутствие стабилизирующего действия азола (1) в термоокислительной деструкции полиэтилена.

Азолы (2) и, особенно, (3) могут быть рекомендованы в качестве антиоксидантов термоокислительной деструкции полиолефинов, т. к. в процессе термостарения показали свойства, близкие к промышленному стабилизатору би-

салкофену. Коэффициенты стойкости данных композиций колеблются в интервалах  $K_\sigma = 90$ –98% и  $K_\epsilon = 85$ –95%. В конце термостарения сохраняется высокая величина  $E_d$ , которая характеризует потенциальный энергетический барьер суммарного процесса термоокислительной деструкции и напрямую связана с устойчивостью полимерной композиции к этому виду деструкции. Изменение содержания карбонильных групп в данных композициях тоже весьма незначительно.

Для оценки стабилизирующей способности в процессе фотоокислительной деструкции полиэтилена готовились композиции, содержащие 0,5% мас. пиразолов (2), (3) и (4). Пленочные образцы экспонировались в течение 180 ч. Через каждые 60 ч степень деструкции полимера контролировалась с помощью ИК-спектроскопии. В конце экспонирования определялась величина эффективной энергии активации деструкции  $E_d$ . По характеристическим полосам поглощения проводился анализ накопления карбонильных групп (1700–1740 см<sup>-1</sup>), степени разветвленности макроцепей полиэтилена (1375 см<sup>-1</sup>), степени кристалличности (1895 и 2016 см<sup>-1</sup>), содержания винильных, винилиденовых групп и двойных связей, сопряженных с карбонильной группой (887, 909, 1580, 1660 см<sup>-1</sup>).

На основании полученных спектральных данных можно сделать вывод, что к концу экспонирования произошла сильная аморфизация нестабилизированного образца, степень кристалличности снизилась в 3,5 раза, возросла степень разветвленности макроцепей, вызванная процессами рекомбинации и сшивки. Более чем в 10 раз увеличилось число карбонильных групп, снизилось число винилиденовых группировок, по которым в первую очередь идут процессы окисления. Все это подтверждает глубокую степень фотоокислительной деструкции ПЭ.

Образцы, содержащие пиразольные стабилизаторы (2–4), за время облучения не подверглись глубокому фотоокислению. Произошло незначительное увеличение степени кристалличности, что можно объяснить образо-



ванием гидропероксидных групп, которые образуются в аморфной области за счет окисления метиленовых  $-CH_2-$  групп. Практически не изменились степень разветвленности макроцепей и число винилиденных групп, которые образовались в процессе переработки ПЭ. Число карбонильных групп в массе полимера, выраженное в мольных процентах, рассчитывалось для наиболее интенсивной полосы в области  $1700-1740\text{ см}^{-1}$  по формуле  $M = K \times D/h$  ( $K = 0,0433$ ) [6] и составило 0,477% для нестабилизированного образца, 0,11% для композиции с азолом (2); 0,178% для композиции с азолом (3); 0,065% для композиции с азолом (4). Для более точного определения числа и скорости накопления в процессе фотостарения карбонильных групп рассчитывалась суммарная площадь пиков полос поглощения в интервале  $1700-1740\text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

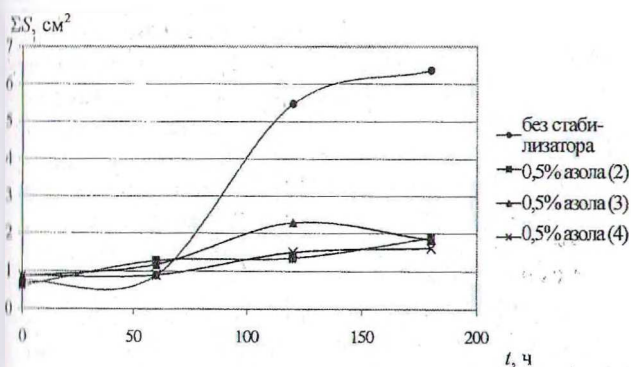


Рис. 2. Зависимость суммарной площади пиков поглощения карбонильных групп от времени УФ-облучения

Дополнительным свидетельством малой степени деструкции образцов полиэтилена, стабилизи-

рованных азолами (2–4), явилось незначительное уменьшение величины их эффективной энергии активации деструкции  $E_d$ , которая изменилась практически симбатно накоплению карбонильных групп.

Таким образом, исследованные пиразолы проявляют стабилизирующую способность в процессе фотоокислительной деструкции. Наилучшим фотостабилизатором среди исследованных азолов явился N-тозилзамещенный пиразол (4), содержащий в орто-положении гидроксильную группу, так как образование внутримолекулярной водородной связи, по всей вероятности, способствует более интенсивному поглощению в области  $330\text{ нм}$ .

### Литература

1. Заявка 1526466 Англия, МКИ6 С08 L 67/07. Stabilisation for polyolefins/ Amin G., Thorn P.-G.; General Electric Co. -236701; Заявл. 30.11.87; Оpubл. 14.09.89; НКИ 521/336. – 3 с.
2. Бюллер К. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1994. – 1054 с.
3. Заиков Г. Е. Деструкция, стабилизация и горение полимеров // Инженер. Технолог. Рабочий: – 2002. – № 8. – С. 32–33.
4. Патент 5998573 США, МПК6 С08 С 12/38 № 09/043.245. Заявл. 17.09.1996. Оpubл. 07.12.1999.
5. Заявка №00850071.2 ЕПВ, МПК7 С09 L 133/04; Заявл. 20.04.2000. Оpubл. 25.10.2000. Англ.
6. Практикум по химии и физике полимеров / Под общ. ред. М. И. Гуля, Н. Л. Кулезева. – М.: Химия, – 1977. – 256 с.