

А.Н. Соколов, А.М. Олехнович

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМООКСИДЕЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Известно, что термоокислительная деструкция полиэтилена развивается как цепной радикальный процесс с вырожденным разветвлением [1]. Введение ингибирующих добавок, и в первую очередь антиоксидантов, позволяет тормозить этот процесс. В качестве стабилизаторов полиэтилена рекомендуют применять ароматические фенолы [2] и амины [3], серусодержащие соединения [4], фосфиты [5]. Мы изучили эффективность стабилизирующего действия диизопропилдитиофосфата цинка (ДДФ цинка) и дибутилдитиокарбамата цинка (ДДК цинка) на полиэтилене низкого давления (ПЭНД). Для сравнения эффективности нами взят антиоксидант сантонокс, применяемый в промышленной практике [6].

При исследовании использовали порошкообразный полиэтилен низкого давления марки 20306-005 с индексом расплава 1,32г/10 мин и характеристической вязкостью 2,52 (в декалине при 135°C). Введение стабилизатора в полимер осуществляли согласно методике, описанной в работе [7].

Полиэтилен подвергали ускоренному термостарению на вальцах с фрикцией 1:1,2 при температуре 160°C. Стабилизирующее действие различного содержания добавок оценивали по индукционному периоду поглощения кислорода при разных температурах, изменению характеристической вязкости, а также физико-механических и диэлектрических свойств.

Физико-механические испытания образцов-пленок толщиной 0,2 мм проводили по ГОСТ 270 - 64, а тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ по ГОСТ 9141 - 65 на измерителе добротности типа Е9-4.

Табл. 1. Изменение свойств полиэтилена н.д. в процессе старения на вальцах при 160°С (концентрация стабилизатора 0,2 вес.%)

Свойства	Без стабилизатора	Санто-нокс	ДДК цинка	ДДФ цинка
Прочность при растяжении σ_p , кг/см ²	<u>266</u> *	<u>265</u>	<u>261</u>	<u>262</u>
	0	203	203	231
Относительное удлинение при разрыве ϵ , %	<u>610</u>	<u>620</u>	<u>617</u>	<u>613</u>
	0	220	220	240
Характеристическая вязкость η	<u>2,52</u>	<u>2,52</u>	<u>2,52</u>	<u>2,52</u>
	0,12	1,04	1,09	1,12
Тангенс угла диэлектрических потерь при $f = 1,5 \cdot 10^6$ гц, $\text{tg } \delta \times 10^4$	<u>3</u>	<u>3,5</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
	-	6	5,5	5

* Числитель - значения величин до старения, знаменатель - после шестичасового старения.

Изменения свойств полиэтилена в результате ускоренного старения представлены в табл. 1.

Из данных таблицы следует, что введение 0,2 вес.% санто-нокса, ДДК и ДДФ цинка обеспечивают достаточно высокий уровень физико-механических и диэлектрических свойств ПЭНД в течение шестичасового старения на вальцах. Для нестабилизированного полимера уже после двух часов старения значения предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве падают до нуля. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) нестабилизированного ПЭНД после четырех часов старения возрастает в 22 раза, что свидетельствует о накоплении кислородсодержащих групп: карбонильных, карбоксильных, перекисных и др. С добавкой антиоксидантов $\text{tg } \delta$ практически не изменяется даже после шестичасового старения, так как антиоксиданты тормозят процесс окисления и поэтому не происходит накопление кислородсодержащих групп. Без стабилизатора после шестичасового старения полимер полностью разрушается и из него невозможно изготовить образцы. Характеристическая вязкость стабилизированного ПЭНД после старения также изменяется в меньшей степени, чем при отсутствии стаби-

Табл. 2. Зависимость периода индукции окисления (τ , мин) полиэтилена н.д. от температуры при концентрации ингибитора 0,2 вес.% ($P_{O_2} = 760$ мм рт.ст.)

Стабилизатор	140°C	160°C	180°C
Без стабилизатора	50	20	12
Сантонокс	680	304	106
Дибутилдитиокарбомат цинка	730	510	115
Диизопропилдитиофосфат цинка	825	600	138

Табл. 3. Зависимость периода индукции окисления (τ , мин) полиэтилена н.д. от концентрации антиоксиданта ($T = 160^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 760$ мм рт.ст.)

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, вес.%			
	0,1	0,2	0,3	0,5
Без стабилизатора	20	-	-	-
Сантонокс	210	304	386	615
Дибутилдитиокарбомат цинка	400	510	690	780
Диизопропилдитиофосфат цинка	505	600	780	820

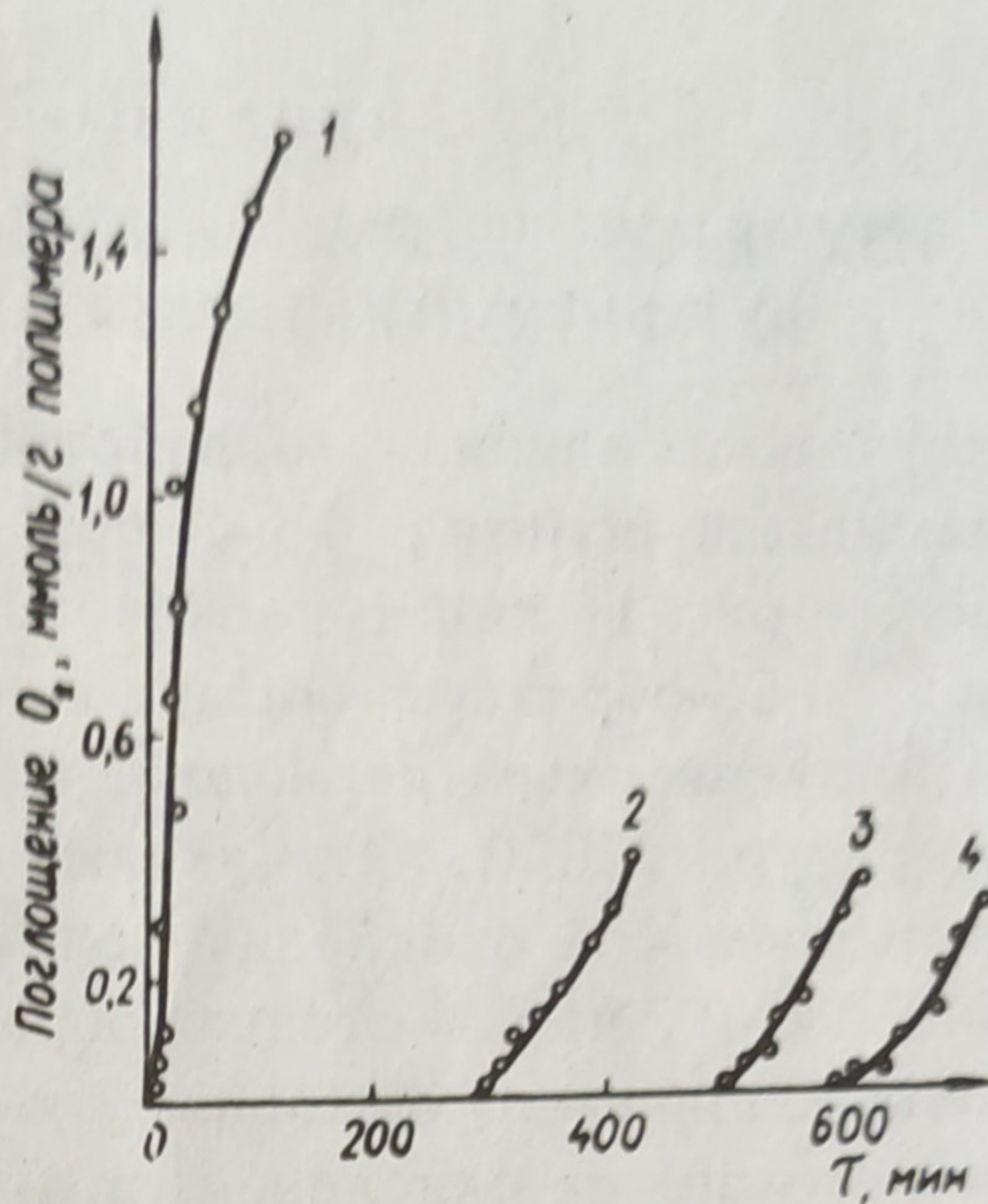
лизатора. Это указывает на более слабое протекание деструктивных процессов в присутствии стабилизатора.

Стабилизирующее действие добавок оценивали по индукционному периоду окисления на установке, описанной в работе [8]. Измерение величины периода индукции τ дает возможность охарактеризовать качество антиоксиданта и устойчивость полимера против окисления.

Из табл. 2 следует, что с повышением температуры от 140 до 180°C период индукции резко сокращается как у стабилизированного, так и нестабилизированного полимера. Уменьшение периода индукции окисления стабилизированного полиэтилена можно объяснить тем, что с повышением температуры происходит более быстрое расходование ингибитора.

Увеличение концентрации ингибитора при одной и той же температуре окисления полимера приводит к увеличению периода индукции окисления (табл. 3).

Рис. 1. Кинетические кривые окисления ПЭНД при концентрации стабилизатора 0,2 вес. %:
 1 — без стабилизатора;
 2 — сантонокс; 3 — ДДК цинка;
 4 — ДДФ цинка.



На рис. 1 показаны кинетические кривые поглощения кислорода ПЭНД при 160°С и давлении кислорода в окислительной установке 760 мм рт.ст.

Поглощение кислорода полиэтиленом в присутствии ингибиторов (2,3,4) после окончания периода индукции происходит с меньшей скоростью, чем без ингибитора (1). Это говорит о высоком стабилизирующем действии исследуемых антиоксидантов.

На основании проведенных исследований установлено, что ДДК и ДДФ цинка [9] являются эффективными ингибиторами термоокислительной деструкции полиэтилена.

Указанные добавки не окрашивают полимер и совмещаются с ним до 0,5 вес.%, что вполне достаточно для длительной эксплуатации полимера без изменений физико-механических свойств.

Л и т е р а т у р а

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1958, 86.
2. Speel H.L., Eddy R.D. - *Anal. Chem.*, 1960, 32, 1811.
3. Пат. США № 1820775, 1958.
4. Французский пат. № 1159958, 1956.
5. Французский пат. № 1286703, 1962.
6. Вспомогательные вещества для полимерных материалов. Справочник, 1956, 49.
7. Шляпников Ю.А., Миллер В.Б., Нейман М.Б., Торсуева Е.С., Громов Б.А. - *Высокомолекулярные соединения*, 1960, 2, № 9, 1409.
8. Рашавы Д., Балабан Л. *Высокомолекулярные соединения*, 1961, 3, 422.
9. Соколов А.Н., Зеленский А.И., Осипенко Ф.Г. Авторское свидетельство № 263873. - "Бюл. изобрет.", 1970, № 8.