

## ПРОДУКТЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

УДК 678.041

### НОВЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

С. В. Нестерова, Э. Т. Крутько

Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13А  
Белорусский государственный технологический университет  
E-mail: svet\_lanavl@yahoo.com

**Реферат:** Синтезированы новые азотсодержащие гетероциклические соединения, исследованы их стабилизирующие свойства против разрушающего действия света и тепла. На основании полученных данных сделаны выводы об эффективности действия вводимых добавок и возможности применения последних в качестве промышленных стабилизаторов.

**Ключевые слова:** полиэтилен высокого давления, механизм антиокислительного действия, фотостабилизатор, термостабилизатор.

При старении изменяются многие свойства полимерных материалов — механические, диэлектрические, состояние поверхности. Часто изменяются прозрачность, растворимость, запах, а также некоторые химические свойства материалов. Устойчивость полимеров к процессам старения зависит не только от его химического строения, но и от вводимых добавок [1].

Наибольший практический интерес представляет изменение механических свойств полимерных материалов в результате старения [2]. Оно обусловлено реакциями деструкции и структурирования (сшивания) макромолекул. Распад полимерной цепи под воздействием тепла, кислорода и света приводит к прогрессирующему уменьшению молекулярного веса и ухудшению механических характеристик материала [3]. Накопление продуктов деструкции в массе полимера снижает температуру размягчения и увеличивает ползучесть материала. Структурирование, или

сшивание, полимеров может быть вызвано теми же видами воздействия на полимер, что и деструкция макроцепи. С увеличением плотности сетки полимер окончательно теряет растворимость и превращается в ограниченно набухающий неплавкий резиноподобный продукт. Образование поперечных связей приводит также к расширению температурного интервала размягчения и росту хрупкости полимерного материала. Часто деструкция и структурирование протекают одновременно и на каком-то этапе взаимно компенсируются, благодаря чему и возникает видимость стабильности полимера. Впоследствии в зависимости от того, какой из двух процессов преобладает, материал либо размягчается, либо становится хрупким.

Так, полиэтилен высокого давления (ПЭВД) при старении становится хрупким [4]. При окислении на воздухе окрашенный в светлые тона и неокрашенный полиэтилен желтеет. В порошкообразном состоянии это явление обнаруживается с помощью фотохимических методов уже после 15-часовой выдержки при комнатной температуре. Термостабильность полиэтилена также резко снижается в присутствии кислорода. Таким образом, очевидна необходимость защиты данного полимера от разрушающих воздействий окружающей среды.

Ранее нами были проведены испытания по использованию в качестве модификаторов полиэтилена высокого давления продуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения, синтезированных сотрудниками кафедры органической химии Белорусского государственного технологического университета [5]. Положительные результаты испытаний способствовали продолжению работ в данной области. Нами были синтезированы три новых соединения — **1**, **2**, **3** (табл. 1) в соответствии с методиками [6].

На лабораторных вальцах соединения вводили в полиэтиленовую матрицу, из полученных композиций на гидрорессе формировали пленки, которые подвергались ускоренному фото- и термостарению. Затем был измерен один из основных показателей механических свойств — относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ). Данные исследования представлены в табл. 2 и 3.

Т а б л и ц а 1. Физико-химические свойства соединений

№	Название	Мм, г/моль	Внешний вид	Т.пл., °С	Брутто-формула	Структурная формула
1	1,2,3,4-Тetraгидрокарбазол	171	желтые пластинки	116—117	$C_{12}H_{13}N$	
2	4-Бензиден-2-метил-4H-оксазол-5-он	184	желтые кристаллы	148—150	$C_{12}H_{12}O$	
3	2,3-Диметилиндол	145	желто-коричневый порошок	104—106	$C_{10}H_{11}N$	

Т а б л и ц а 2. Значения относительного удлинения  $\epsilon$  для образцов ПЭВД, подвергшихся ускоренному фотостарению в течение 40 ч

Добавка	Стабилизатор 1			Стабилизатор 2			Стабилизатор 3			ПЭВД без добавок
	0.2%	0.4%	0.6%	0.2%	0.4%	0.6%	0.2%	0.4%	0.6%	
$\epsilon$ , %	390	510	460	0	10	20	180	450	500	355
	500	500	530	0	20	20	180	420	510	
	460	480	370	0	20	20	520	510	500	
	220	470	570	10	20	20	180	420	510	
	540	450	570	10	10	30	220	480	520	
$\epsilon$ ср, %	422	482	500	4	16	22	256	456	508	355

Т а б л и ц а 3. Значения относительного удлинения  $\epsilon$  для образцов ПЭВД, подвергшихся ускоренному термостарению в течение 120 ч при  $T = 100^\circ C$

Добавка	Стабилизатор 1			Стабилизатор 2			Стабилизатор 3			ПЭВД без добавок
	0.2%	0.4%	0.6%	0.2%	0.4%	0.6%	0.2%	0.4%	0.6%	
$\epsilon$ , %	150	160	300	250	400	200	650	250	170	355
	150	170	380	340	440	350	650	300	220	
	150	170	380	260	440	300	650	260	180	
	160	160	380	350	430	340	640	270	190	
	150	160	370	350	440	340	640	280	210	
$\epsilon$ ср, %	152	164	362	310	430	306	646	272	194	355

Сравнивая результаты, можно сделать вывод, что эффективность стабилизирующего действия добавки **1** увеличивается с возрастанием концентрации последней в полимере. Так, прибавление 0.6 мас.% 1, 2, 3, 4-тетрагидрокарбазола к полиэтилену защищает его от разрушающего действия УФ-излучения. Использование соединения **1** в качестве термостабилизатора нерационально, несмотря на то что при больших концентрациях незначительный эффект наблюдается. Исходя из химической структуры, можно предположить, что механизм фотостабилизирующего действия данной добавки заключается в восприятии на себя энергии светового излучения, в результате чего протекает окисление молекул тетрагидрокарбазола, сопровождающееся ароматизацией конденсированного гексенового цикла. 1, 2, 3, 4-тетрагидрокарбазол не выпотевает, обладает хорошей совместимостью с полимером и относится к слабоокрашивающим стабилизаторам.

Добавка **2** может быть использована исключительно как термостабилизатор. Оптимальная концентрация составляет 0.2 мас.%.

В результате воздействия избыточной УФ-энергии, вероятно, имеет место перегруппировка, при которой идет окисление гетероцикла и образование радикала со свободной валентностью на атоме кислорода. Это может способствовать отрыву протона от полимерной цепи, в результате чего в ней образуются ненасыщенные связи, из-за чего происходит ухудшение эксплуатационных свойств полимера. Добавка практически не окрашивает пленку.

Вещество **3** является наиболее оптимальным в качестве стабилизатора, причем улучшение его термостабилизирующих свойств обратно пропорционально фотостабилизирующим. Кроме этого, данная добавка является наилучшей с точки зрения экономики. На сегодняшний момент в промышленности для стабилизации различных полимеров, в числе которых полиолефины, ПВХ, кремнийорганические соединения и др., широко используются 2-метилиндо́л и β-фенилиндо́л. Действие предлагаемой нами добавки **3**, вероятно, основано на механизме сцинтилляции. Молекула при поглощении фотона получает энер-



гию возбуждения, которая может расходоваться при рассеивании в результате излучательных и безызлучательных переходов электронов в основное состояние. Избыток энергии рассеивается тепловым движением молекул.

Таким образом, в качестве промышленного стабилизатора, защищающего от воздействия света, может быть рекомендовано соединение **1**, а в качестве термостабилизатора — соединения **2** и **3** в концентрации 0.4 мас. %.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» и «Kieselgel 60 F<sub>254</sub>». ИК спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Nexus (Nicolet) в прессовках с KBr. Спектры <sup>1</sup>H ЯМР растворов веществ в CDCl<sub>3</sub> с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц).

**Синтез 1,2,3,4-тетрагидрокарбазола — добавки 1.** К умеренно кипящему раствору 18.5 г (0.128 моль) гидрохлорида фенилгидразина в 80 мл уксусной кислоты при перемешивании прикапывали в течение 5 мин раствор 11.8 г (0.121 моль) циклогексанона в 20 мл уксусной кислоты. Раствор вскипал вследствие начала экзотермической реакции. По окончании добавления раствора циклогексанона реакционную смесь нагревали еще 1 ч с обратным холодильником. Затем добавляли 100 мл уксусной кислоты, нагревали до кипения и медленно смешивали со 125 мл воды. Выпавший при охлаждении до комнатной температуры продукт отфильтровывали, промывали 100 мл уксусной кислоты, а затем водой до нейтральной реакции. После высушивания при 80 °С в вакууме и перекристаллизации из ~30 мл этанола получали 16.0 г (77%) хроматографически чистого продукта в виде желтых пластинок с Т. пл. 114—115 °С (лит. 116—117 °С).

**Синтез 4-бензилиден-2-метил-4Н-оксазол-5-она (азлактона α-ацетиламино-коричной кислоты — добавки 2. Стадия 1. Синтез ацетилглицина.** В однолитровую коническую колбу, снабженную механической мешалкой, помещали 75 г (1 моль) глицина и 300 мл воды. Смесь энергично пере-

мешивали до тех пор, пока почти весь глицин не перейдет в раствор, после чего приливали в один прием 215 г (2 моль) 95%-ного уксусного ангидрида. Энергичное перемешивание продолжали еще в течение 15–20 мин. Для завершения кристаллизации раствор помещали в баню со льдом (лучше всего на ночь). Осадок отфильтровывали, промывали на воронке ледяной водой и сушили. Выход 75–85 г (64–73%). Т.пл. 205–207 °С (лит. 207–208 °С). Стадия 2. Синтез 4-бензилиден-2-метил-4Н-оксазол-5-она (азлактона  $\alpha$ -ацет-аминокоричной кислоты). В однолитровую коническую колбу помещали смесь 58.5 г (0.5 моль) ацетилглицина, 30 г (0.4 моль) безводного ацетата натрия, 79 г (0.8 моль) свежеперегнанного бензальдегида и 134 г (1.3 моль) 95%-ного уксусного ангидрида. Колбу нагревали на водяной бане, помешивая содержимое до его полного растворения (10–20 мин). Полученный раствор кипятили в течение 1 ч с обратным холодильником, охлаждали и оставляли на ночь в холодильном шкафу. Твердую массу желтых кристаллов обрабатывали 125 мл холодной воды и измельчали с помощью стеклянной палочки. Кристаллы отфильтровывали, тщательно промывали холодной водой, чтобы избавиться от непрореагировавшего бензальдегида, и сушили. Выход неочищенного азлактона 69–72 г (74–77%). Т. пл. 146–147 °С (лит. 148–150 °С).

**Синтез 2, 3-диметилиндола — добавки 3.** Трехгорлую колбу на 100 мл с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещали в масляную баню с электрообогревом. Загружали 24 г (0.2 моль) гидрохлорида фенилгидразина и 50 мл воды. Смесь размешивали, нагревали до 70 °С и в течение 5 мин прикапывали по каплям 5 мл (0.2 моль) метилэтилкетона. Температура реакционной массы при этом поднималась до 80–85 °С. Как только температура начинала понижаться, массу подогревали до 95–98 °С, при этом хлорид фенилгидразиния полностью переходил в раствор. Через 10–15 мин раствор мутнел и, когда температура опускалась ниже 95 °С, кристаллизовался. Реакционную массу перемешивали 4 ч при 95–98 °С. Затем масляную баню убрали, массу продолжали перемешивать, пока температура ее не понизит-

ся до 50 °С, после чего охлаждали до 15 °С с помощью водяной бани. Осадок 2,3-диметилиндола отфильтровывали, отжимали на фильтре. К веществу добавляли 150 мл воды, перемешивали и фильтровали. Осадок промывали водой до исчезновения ионов хлора в фильтрате (проба с нитратом серебра). Осадок сушили на воздухе. Выход 23 г (93%). Желто-коричневый порошок; Т. пл. 103—105 °С (лит. 104—106 °С).

**Приготовление композиций и образцов для испытаний.**

Для проводимых исследований модификаторы вводили в полиэтилен высокого давления на лабораторных вальцах при температуре 170—175 °С. Время вальцевания — 5 мин при непрерывном подрезании массы, межвалковый зазор — 0.25 мм, частота вращения ведущего валка — 30 об/мин, фрикция — 1:1.2. Навеска полимера 20 г. Далее полученные композиции подвергали прессованию на лабораторном прессе. При этом получали пленки в виде дисков диаметром 120—180 мм, толщиной 200—400 мкм. Прессование осуществляли при температуре 180—190 °С, время прессования — 50 с, давление — 4 МПа. В целях предохранения от слипания полиэтиленовой пленки с поверхностью использовали прокладку из алюминиевой фольги по ГОСТ 618-73 толщиной  $0.075 \pm 0.025$  мм.

**Ускоренное старение полимерных образцов в искусственных условиях под действием температуры и УФ излучения.** Старение полиэтиленовых образцов под действием искусственного УФ излучения проводили в лабораторных условиях с использованием ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 ( $V = 92$  вольт,  $I = 3,1$  ампер,  $W = 285$  Вт, полезная длина дуги 7.5 см). Расстояние от источника до облучаемой поверхности составляло 40 см, что соответствовало длине волны в среднем 320—350 нм. Использование в лабораторной практике ртутно-кварцевых ламп обусловлено тем, что в спектре их излучения примерно 55% приходится на долю коротковолнового УФ излучения. Различия в составе и интенсивности излучения ртутных ламп по сравнению с солнечным спектром не препятствует их применению для определения стойкости полимеров к действию света.

Облучение проводили в дневное время, отключая источник на ночь. Это в некоторой степени имитировало смену периодов дня и ночи, обеспечивающую материалу определенный «отдых», в течение которого происходит релаксация напряжений, рекомбинация связей.

Старение полимеров под действием температуры проводили в воздушном термостате в условиях непрерывного воздействия температуры в 100 °С в течение 120 ч.

**Механические испытания.** Основным показателем изменения механических свойств выступало изменение относительного удлинения при разрыве. Измерения деформационно-прочностных свойств проводили на полосках пленок в соответствии с ГОСТ 14236-81. Для испытаний применяли пленки с рабочей длиной 2.5 см. Значения величин  $\epsilon$  представляют собой среднее арифметическое 5 измерений. Измерения проводили на разрывной машине РМИ-60 при комнатной температуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фойгт И. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*. М.: Химия, 1972, 543.
- [2] Эмануэль Н. М. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров* / Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. М.: Наука, 1982, 243.
- [3] Павлов Н. Н. *Старение пластмасс в искусственных и естественных условиях*. М.: Наука, 1982, 302.
- [4] Rudin A., Mackie J. S. // *J. Polymer. Sci.* 1961, 2070, 45.
- [5] Нестерова С. В. *Применение алканолпипразолинов в качестве стабилизаторов полимеров* // «НИРС-2003», 8-я Респ. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов: Тез. докл. науч.-техн. конф., Минск 9–10 дек. 2003 г. Минск: БНТУ, 2003, 189.
- [6] Кузьменок Н. М. *Гетероциклические соединения. Лабораторный практикум по органической химии для студентов химико-технологических специальностей* / Кузьменок Н. М. [и др.]. Минск: БГТУ, 2003, 80.