УДК 678.042

Л. А. Попова, аспирант; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
В. В. Яценко, доцент; Н. М. Кузьменок, доцент

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

The article deals to study stabilizing efficiency of the different joins in polyolefin's composition. The rough estimation of stabilizer's compatibility with polyethylene has been made. The influence of the introduced additives on ability to save physico-mechanical characteristics of composition after photooxidative ageing has been shown. The relative lengthening at breakup and toughness at sprain have been determined. Spectral studies of polyethylene's composition have been given. The results of studies were compared with results of compositions on base of the industrial stabilizer Benzon OA. Physico-mechanical characteristics of compositions have been remained on enough high level after UF irradiation during 50 hours. The paper shows that as stabilizer against photooxidative destruction of polyethylene 3-(2-metil-2,3-epoxipropionil)-4-phenyl-4,5-dihydro-(1H)-pirazol and polydisulfide of oxalildigidrazine can be used.

Введение. В настоящее время в условиях постоянного роста конкуренции на рынке, производители полимерных материалов стараются достичь как можно более высокого качества создаваемой ими продукции. В этом случае важными показателями сравнения качества выступают не только физико-механические характеристики используемых материалов, но и их долговечность. Поэтому стабилизация полимеров является неотъемлемым направлением в развитии индустрии полимеров, что подтверждается постоянно создаваемыми новыми соединениями, использующимися в качестве стабилизаторов [1−3].

Данная работа посвящена вопросам стабилизации полиолефинов. Полиолефины очень восприимчивы к воздействию УФ-излучения и окислению кислородом воздуха [4]. Для защиты от действия света применяются светостабилизаторы, действие которых основано как на поглощении фотохимически активной компоненты солнечного света или на дезактивации возбужденных молекул, уже поглотивших квант света, так и на торможении реакций, индуцированных светом. Используют также светостабилизаторы, разрушающие или дезактивирующие фотохимически активные примеси и продукты фотореакций.

В некоторых случаях старение полимера автокаталитически ускоряется под влиянием продуктов деструкции. Если деструкцию полимера инициируют или катализируют «агрессивные» вещества, содержащиеся в окружающей среде в крайне низких концентрациях, например озон, то небольшие концентрации добавок могут в течение длительного времени защищать внутренние слои полимера. Кроме снижения общей скорости старения, действие стабилизаторов может быть основано на снижении скоростей отдельных, особенно нежелательных с практической точки зрения, стадий этого процесса или на устранении некоторых его последствий.

При хранении в нестабилизированном состоянии в зависимости от доступности кислорода, воздействия света физико-механичекие свойства, особенно деформируемость изделий, из полиолефинов ухудшаются. При повышенных температурах может происходить усиление фотодеструкции. Поэтому стабилизация полиолефинов является актуальной задачей современной промышленности.

Целью данной работы явилось изучение стабилизирующей эффективности новых соединений в композициях полиолефинов.

Основная часть. Ранее нами были изучены в качестве стабилизаторов фотоокислительной деструкции ряд соединений класса полидисульфидов [5]. В данной работе рассматриваются новые, ранее не использованные в качестве стабилизаторов пятичленные гетероциклические соединения: 3-(2-метил-2,3-эпоксипро-пионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол и 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол.

Известно, что некоторые ди- и тризамещенные пиразолы являются физиологически безвредными термо- и светостабилизаторами полимеров, в частности стабилизаторы сополимеров винилиденхлорида и полиолефинов, обладают металлодезактивирующим и УФ-абсорбирующим действием. Некоторые производные имидазолина применяются в качестве пластификаторов и стабилизаторов ПВХ, повышающих термостабильность и адгезионную способность полимера [6].

Объектом исследования выступали композиции на основе полиэтилена высокого давления марки 15803-020 и ряда стабилизаторов. Для стабилизации полиэтилена (ПЭ) использовали ряд веществ, а именно: 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил) 4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол (стабилизатор 1), 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол (стабилизатор 2), полидисульфид оксалилдигидразина, Бензон ОА [7]. Бензон ОА является промышленным стабилизатором и приводится нами для сравнения с исследуемыми новыми соединениями.

В данной работе для прогноза совместимости стабилизаторов с ПЭ использовался параметр растворимости Гильдебранда δ [8]. Полученные результаты расчета параметра Гильдебранда для используемых веществ представлены ниже:

ПЭ	17,7
Полидисульфид оксалилдигидразина	34,0
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол	21,8
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол	22,1

Показателем совместимости полимера и стабилизатора согласно расчетам является разность параметров растворимости полимера и стабилизатора. Условием хорошей совместимости выступает следующее неравенство $(\delta_р - \delta_п) \le 8$. Из приведенных значений параметра растворимости Гильдебранда видно, что для всех стабилизаторов, кроме полидисульфида оксалилдигидразина, данное неравенство выполнимо. Следовательно, эти стабилизаторы обладают хорошей совместимостью с ПЭ.

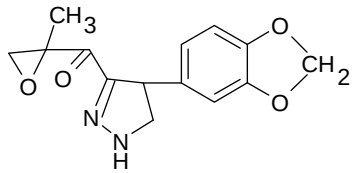
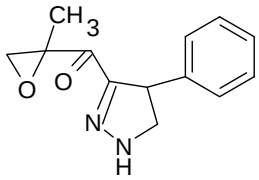
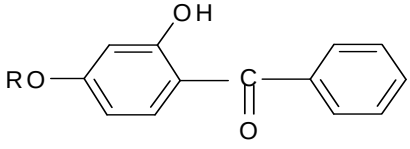
Основные характеристики стабилизаторов приведены в табл. 1.

Стабилизаторы вводились в ПЭ методом вальцевания при температуре 120−140°С, время вальцевания составляло 1−2 мин. Технологические параметры вальцевания были постоянны для всех композиций и обеспечивали получение гомогенизированной массы. Из полученного вальцованного материала прессовались пленки толщиной 120 мкм. Из пленок вырезались стандартные образцы для испытаний на разрывной машине РМИ-60. В соответствии с ГОСТ 11262−80 определялись прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после старения. Фотостарение проводилось облучением ртутно-кварцевой лампой ПРК-50, образцы экспонировались на расстоянии 400 мм при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

Необходимо отметить, что значения температур плавления исследуемых стабилизаторов меньше, чем температура разложения полиэтилена. Это обстоятельство позволяло осуществлять смешение ПЭ со стабилизаторами, находящимися в расплавленном состоянии, обеспечивая равномерность распределения добавки по всему объему полимера.

Таблица 1

Характеристика стабилизаторов

Название стабилизатора, химическая формула	Температура плавления, °С	Молекулярная масса, г/моль
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол 	116−122	274
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол 	124−127	230
Полидисульфид оксалилдигидразина *n* = 10−20	175−178	1458−2978
Бензон ОА (V)  *R* = от C_7H_{15} до C_9H_{19}	Жидкость, $T_к$ = 170°С	312−340

По результатам исследований (табл. 2) был рассчитан коэффициент старения как отношение относительного удлинения при разрыве для композиции после старения к относительному удлинению при разрыве до старения. Полученные значения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве сопоставляются с соответствующими результатами для промышленного стабилизатора Бензона ОА. Значения относительного удлинения практически не изменяются после ускоренного старения в течение 50 ч у композиций, стабилизированных 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразолом. При использовании 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола в количестве 0,5% коэффициент старения равен 1. Прочность при растяжении также изменяется незначительно и остается близкой к первоначальному ее значению при концентрациях стабилизатора 0,3 и 0,5%. Полученные данные превышают значения для промышленного стабилизатора Бензона ОА. При введении в полиэтилен 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола, сходного по строению с предыдущим стабилизатором, наблюдается, однако, ухудшение физико-механических показателей. При использовании полидисульфида оксалилдигидразина физико-механические свойства композиций ПЭ остаются на достаточно высоком уровне после облучения УФ в течение 50 ч.

С помощью метода инфракрасной спектроскопии определялась интенсивность процесса фотостарения на NEXUS ИК-Фурье спектрометре компании NICOLET [9]. Нами были исследованы ИК-спектры композиций необлученного ПЭ со стабилизатором 1 и ПЭ, облученного УФ в течение 50 ч. Данные ИК-спектра необлученного образца: интенсивные полосы поглощения при 2920 и 1452 $см^{-1}$ отвечают соответственно валентным и деформационным колебаниям связей С−Н в насыщенных алкильных радикалах.

Частота 2330 $см^{-1}$ отвечает за валентные колебания CH_2-групп. Ряд полос в области 1000−1200 $см^{-1}$ свидетельствует о валентных колебаниях связи С−О. Частоты 1377 и 1303 $см^{-1}$ можно отнести к веерным колебаниям CH_2-групп, так как они находятся на границах прогрессии полос веерных колебаний CH_2-групп в нормальных углеводородах (1175−1415 $см^{-1}$). Сглаженный дублет в области 719 $см^{-1}$ можно отнести к маятниковым колебаниям CH_2-групп. Полосы 934 и 888 $см^{-1}$ отвечают за деформационные колебания связи N−H. Широкая интенсивная полоса поглощения при 3369 $см^{-1}$ отвечает за валентные колебания N−H-группы, что соответствует химическому строению стабилизатора. Появление этих пиков подтверждает наличие стабилизатора в пленке.

Вызывает интерес интенсивность полосы поглощения при 1717 $см^{-1}$, которая свидетельствует о протекании окислительных процессов в пленке, так как соответствует наличию карбонильной группы.

При сравнении полосы поглощения при 1717 $см^{-1}$ до и после старения исследуемой композиции очевидно, что до старения эта полоса на спектре выражена очень слабо, в то время как после облучения в течение 50 ч оптическая плотность полосы поглощения увеличивается. Это свидетельствует о протекании интенсивных окислительных процессов при облучении УФ в течение 50 ч. Но при рассмотрении оптической плотности полосы, соответствующей содержанию карбонильной группы, у чистого ПЭ, облученного УФ в течение 50 ч, очевидно, что она гораздо более значительна, чем для исследуемой композиции на основе 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола (табл. 3).

Таблица 2

Фотостарение стабилизированных композиций ПЭ

Стабилизатор	[С], % мас.	Время экспозиции, ч				Коэффициент старения
		0		50		
		$\varepsilon_{рр}$, %	$\sigma_{рм}$, МПа	$\varepsilon_{рр}$, %	$\sigma_{рм}$, МПа	
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол	0,3	380	7,3	250	6,6	0,67
	0,5	400	9,1	220	6,5	0,55
3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол	0,1	490	9,2	460	8,5	0,94
	0,3	500	8,9	490	8,2	0,98
	0,5	480	8,6	480	8,4	1
Полидисульфид оксалилдигидразина	0,1	440	14,9	415	5,6	0,94
	0,3	440	11,1	410	12,1	0,94
	0,5	460	14,2	420	11,3	0,89
Бензон ОА	0,2	450	9,0	420	8,5	0,93
	0,5	455	9,0	530	8,4	0,95

Таблица 3

Кинетика процесса фотостарения

Стабилизатор	Время экспозиции, ч	Оптическая плотность поглощения	Площадь пика, отн. ед.
ПЭВД нестабилизированный	0	0,144	1,796
	50	0,282	9,647
ПЭВД + стабилизатор 1	0	0,010	0,324
	50	0,181	6,998

Полученные данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-(3,4-метилендиоксифенил)-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразол при введении его в композиции ПЭ замедляет процессы фотоокислительной деструкции, что подтверждается данными физико-механических испытаний.

Заключение. Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод, что наибольшей стабилизирующей активностью обладают композиции на основе 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-4,5-дигидро-(1*H*)-пиразола и полидисульфида оксалилдигидразина. Этот вывод подтверждается двумя независимыми методами: методом инфракрасной спектроскопии и методом испытания на растяжение.

Литература

1. Photooxidation retardants. II. Spectra-structure correlations of new additives from 3-oxo-3-phenyll-H-(2-pyriyl)-propanamide for use as photooxidation retardants in polymers / M. A. Hanna [et al.] // Acta Polymerica. – 1990. – Vol. 41, № 6. – P. 354–360.

2. Synthesis of new polymeric stabilizers for polymers / J. Q. Pan [et al.] // J. of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 78, № 2. – P. 403–411.

3. Органические производные пятивалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов (Обзор) / А. Х. Шаов [и др.] // Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 21–30.

4. Photooxidation and statabilization of photooxidized polyethylene and of its monopolymer blends / F. P. La Mantia [et al.] // J. of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 91, № 4. – P. 2244–2255.

5. Яценко, В. В. Изучение свойств композиций на основе полиэтилена высокого давления и стабилизаторов класса полидисульфидов / В. В. Яценко, Н. Р. Прокопчук, Л. А. Попова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 48–51.

6. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.

7. Химические добавки к полимерам: справочник / под ред. И. П. Масловой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 264 с.

8. Аскадский, А. А. Компьютерное моделирование полимеров: в 3 т. / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – Т. 1: Атомно-молекулярный уровень. − 544 с.

9. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – 604 с.