

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

### ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СТАБИЛИЗАТОРОВ КЛАССА ПОЛИДИСУЛЬФИДОВ

The aim of this work was to study the influence of different stabilizers of the class of polydisulfides on polyolefin's stability and on polymer's durability. The object of studying were compositions on basis PEHD of mark 10803-20 and stabilizers. Polymers were subject of actions photodegradation and thermooxidation. For definition of energy of activation thermooxidative destruction has been carried out the thermogravimetric analysis of samples, also has been carried out photoageing the received compositions within 50 hours. The intensity of process of photoageing was determined by a method of infra-red spectroscopy. Toughness at sprain and relative lengthening at break before and after ageing were also determined.

**Введение.** Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) является одним из наиболее широко применяемых термопластичных материалов. Но он, как и все полиолефины, подвержен негативному воздействию окружающей среды, особенно при нагревании в присутствии кислорода воздуха или при действии солнечного излучения. Результатом этого являются деструктивные процессы, протекающие в материале. Для ликвидации процессов термо- и фотоокислительной деструкции используют различные стабилизирующие добавки.

**Основная часть.** В данной работе объектом изучения выступали композиции на основе ПЭВД марки 10803-20 и стабилизаторов класса полидисульфидов. Композиции подвергались фотоокислительному старению. В качестве стабилизаторов были использованы следующие синтезированные вещества: I – полидисульфид бензоилгидразина [1], II – полидисульфид оксалилдигидразида [2], III – полидисульфид пурпуриновой кислоты [3], IV – полидисульфид 2-окси-3-нафтойной кислоты [4]. Эффективность действия данных стабилизаторов сравнивалась с характеристиками композиций, содержащих промышленный стабилизатор Бензон ОА [5]. Основные характеристики стабилизаторов приведены в табл. 1.

Стабилизаторы вводились в полиэтилен методом вальцевания при температуре 110–120°C, время вальцевания составляло 1–2 мин до получения гомогенизированной массы. Из полученного вальцованного материала прес-совались пленки при температуре 150–160°C, удельное давление прессования 4,4 кгс/см<sup>2</sup>, время прессования 40 с. Из пленок вырезались стандартные образцы шириной 10 мм для испытаний на разрывной машине РМИ-30. В соответствии с ГОСТ 11262-80 определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после старения. Фотостарение проводилось облучением ртутно-кварцевой лампой, образцы экспониро-

вались на расстоянии 400 мм при включенной приточно-вытяжной вентиляции.

Результаты полученных испытаний представлены в табл. 2. По результатам испытаний рассчитан коэффициент старения по формуле:

$$K_{ст} = \frac{\epsilon_{pt}}{\epsilon_{p0}},$$

где  $\epsilon_{pt}$  – относительное удлинение при разрыве для композиции после старения,  $\epsilon_{p0}$  – относительное удлинение при разрыве для композиции до старения.

В табл. 2 представлены значения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Полученные значения относительного удлинения и предела прочности сопоставляются с соответствующими результатами для промышленного стабилизатора Бензон ОА. Значения относительного удлинения практически не изменяются после ускоренного старения в течение 50 ч у композиций, стабилизированных полидисульфидом пурпуриновой кислоты. Коэффициент старения при этом практически равен 1. Прочность при растяжении также изменяется незначительно и остается близкой к первоначальному ее значению при концентрациях стабилизатора 0,3 и 0,5%.

Эффективность полидисульфида бензоилгидразина при содержании его 0,1 и 0,2% подтверждается полученными результатами физико-механических испытаний.

Для определения энергии активации термоокислительной деструкции был проведен термогравиметрический анализ образцов в воздушной среде в динамическом режиме на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей венгерской фирмы «МОМ» типа ОД-103.

Расчет значений эффективной энергии активации проводили по кривым потери массы путем их математической обработки по методу двойного логарифмирования. Скорость линейного повышения температуры до 500°C при снятии кривых потери массы составляла 5°C/мин. Навеска равнялась 100 мг.

Таблица 1

## Характеристика стабилизаторов

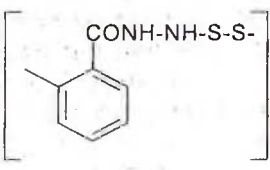
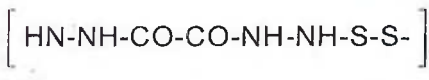
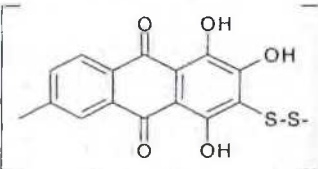
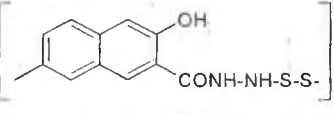
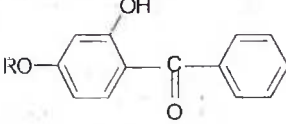
Название стабилизатора, химическая формула	Температура плавления, °С	Молекулярная масса
Полидисульфид бензоилгидразина (I)  $n = 15-25$	185-190	3600
Полидисульфид оксалилдигидразина (II)  $n = 10-20$	175-178	2500
Полидисульфид пурпуриновой кислоты (III)  $n = 15-20$	163-165	2750
Полидисульфид гидразида 2-окси-3-нафтойной кислоты (IV)  $n = 12-22$	205-208	4500
Бензон ОА (V)  $R = \text{от } C_7H_{15} \text{ до } C_9H_{19}$	Жидкость	312-340

Таблица 2

## Фотостарение стабилизированных композиций ПЭ

Стабилизатор	[С], %	Время экспозиции, ч				Коэффициент старения $K_{ст}$
		0		50		
		$\epsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	
Полидисульфид бензоилгидразина	0,1	487	14,58	485	14,63	0,99
	0,2	507,5	12,46	592,5	13,64	1,16
	0,3	467	13,82	370	5,77	0,79
	0,5	472	14,45	400	11,02	0,85
Полидисульфид оксалилдигидразина	0,1	443	14,95	415	5,65	0,94
	0,3	440	11,11	412	12,08	0,94
	0,5	465	14,22	418	11,3	0,89
Полидисульфид пурпуриновой кислоты	0,2	390	12,19	415	13,38	1,06
	0,3	440	13,07	437	12,01	0,99
	0,5	452	12,12	450	9,7	1
Полидисульфид 2-окси-3-нафтойной кислоты гидразида	0,2	435	13,09	485	13,07	1,1
	0,3	410	10,77	450	9,71	1,09
	0,5	442	11,52	417,5	8,68	0,95
Бензон ОА	0,2	450	13,0	420	12,9	0,93
	0,25	450	13,0	-	-	-
	0,5	455	13,5	530	12,2	1,16
Нестабилизированный ПЭВД		453,3	12,4	416,6	6,5	0,52

Согласно методу [6], энергия активации деструкции может быть рассчитана графическим путем из уравнения

$$\ln \ln \left( \frac{100}{100 - \Delta m} \right) = \frac{E_d}{RT} + \ln \frac{A \Delta T}{V_{\text{нагр}}}$$

где  $\Delta m$  – потеря массы образца;  $E_d$  – энергия активации термоокислительной деструкции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $\Delta T$  – разность температур, соответствующая  $\Delta m$ ;  $V_{\text{нагр}}$  – скорость нагревания.  $E_d$  определяли путем построения зависимости  $\ln \ln(100 / (100 - \Delta m))$  от  $1 / T$ , носящей линейный характер.

Из этой зависимости по углу наклона  $\alpha$  ее к оси температур находили значение эффективной энергии активации исследуемого образца по формуле

$$E_d = Rtg\alpha.$$

Условие применимости метода – первый порядок процесса разрушения полимера. Потеря массы полимера при его деструкции является процессом первого порядка при условии соблюдения линейности зависимости  $\ln \ln(100 / (100 - \Delta m))$  от  $T$ . Вследствие этого в каждом случае применения метода двойного логарифмирования нами предварительно проверялась линейность этой зависимости в интервале 350–420°C.

Точность определения величин  $E_d$ , полученная с помощью метода двойного логарифмирования по 5 независимым кривым потери массы, находится в пределах 1% с надежностью 0,95.

Полученные в ходе эксперимента данные сведены в табл. 3. Из них следует, что наибольшей энергией активации термоокислительной деструкции обладает полидисульфид пурпуриновой кислоты.

Таблица 3  
Энергия активации термоокислительной деструкции полиэтиленовых композиций

Стабилизатор	[C], %	$E_d$ , кДж/моль
Полидисульфид оксалилдигидразина	0,5	119
Полидисульфид бензоилгидразина	0,3 0,5	151 143
Полидисульфид 2-окси-3-нафтойной кислоты гидразида	0,5	155
Полидисульфид пурпуриновой кислоты	0,3 0,5	136 170

Известно, что полидисульфиды относятся к классу термостабилизаторов, поэтому представляло интерес оценить эффективность этих

стабилизаторов при фотостарении. С этой целью проводилось фотостарение полученных композиций в течение 50 ч под лампой ПРК-50 с высотой экспозиции 0,4 м. Для этого были использованы композиции на основе показавшего наилучшие результаты в качестве термостабилизатора полидисульфида пурпуриновой кислоты, а также полидисульфида 2-окси-3-нафтойной кислоты. С помощью метода инфракрасной спектроскопии определялась интенсивность процесса фотостарения на NEXUS ИК-Фурье спектрометре компании NICOLET. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кинетика процесса фотостарения

Стабилизатор	[C], %	Время экспозиции, ч	Оптическая плотность поглощения	Площадь пика
Полидисульфид 2-окси-3-нафтойной кислоты гидразида	0,2	0	0,005	0,010
		50	0,070	0,135
Полидисульфид пурпуриновой кислоты	0,3	0	0,005	0,010
		50	0,071	0,137
Полидисульфид пурпуриновой кислоты	0,2	0	0,026	0,049
		50	0,057	0,110
Полидисульфид пурпуриновой кислоты	0,3	0	0,012	0,022
		50	0,066	0,128

Исследовали оптическую плотность поглощения полосы 1720 см<sup>-1</sup> (полоса поглощения – СО-групп). Интенсивность процесса фотостарения определялась сравнением высоты и площади пика полосы 1720 см<sup>-1</sup> до и после старения композиций.

Из табл. 4 видно, что более интенсивно происходит процесс фотостарения для полидисульфида 2-окси-3-нафтойной кислоты гидразида. Это наблюдение хорошо соотносится с данными относительного удлинения и прочности для указанных композиций, так как изменение этих характеристик для композиций на основе полидисульфида 2-окси-3-нафтойной кислоты гидразида происходит быстрее, т. е. процесс окисления происходит более эффективно. Из полученных данных вытекает, что исследуемые термостабилизаторы проявляют стабилизирующую способность в процессе фотостарения.

**Заключение.** Таким образом, полидисульфиды оказались эффективными термостабилизаторами для ПЭВД, кроме того, они показали свою эффективность в процессах фотостарения. Поэтому данные стабилизаторы можно рекомендовать в качестве стабилизирующих добавок при промышленном применении.



## Літаратура

1. Полидисульфид бензоилгидразина в качестве стабилизатора термоокислительной деструкции полиэтилена: пат. 7028 Респ. Беларусь, МПК<sup>7</sup> С 08G 75/14, С 08L 23/06 / Ю. П. Лосев [и др.]; заявители и патентообладатели БГУ и БГТУ. – № а 20020419; заявл. 17.05.02; опубл. 30.12.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 2. – С. 179.

2. Полидисульфид оксалилдигидразида в качестве стабилизатора термоокислительной деструкции полиэтилена: пат. 7713 Респ. Беларусь, МПК<sup>7</sup> С 08G 75/14, С 08L 23/06 / Ю. П. Лосев [и др.]; заявители и патентообладатели БГУ и БГТУ. – № а 20030125; заявл. 17.02.03; опубл. 30.09.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 1. – С. 97.

3. Полидисульфид пурпурина в качестве светостабилизатора полиэтилена: пат. 8147 Респ. Беларусь, МПК<sup>7</sup> С 08G 75/14, С 08L 23/06 /

Ю. П. Лосев [и др.]; заявители и патентообладатели БГУ и БГТУ. – № а 20030646; заявл. 25.06.03; опубл. 30.12.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 3. – С. 92.

4. Полидисульфид гидразида 2-окси-3-нафтойной кислоты в качестве светостабилизатора полиэтилена: пат. 7715 Респ. Беларусь, МПК<sup>7</sup> С 08G 75/14, С 08L 23/06 / Ю. П. Лосев [и др.]; заявители и патентообладатели БГУ и БГТУ. – № а 20030180; заявл. 28.02.03; опубл. 30.09.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 1. – С. 97.

5. Химические добавки к полимерам: справочник / под ред. И. П. Масловой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – С. 115–116.

6. Райх, Л. Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров / Л. Райх, Д. Леви // Новое в методах исследования полимеров: сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы / под ред. З. А. Роговина [и др.]. – М.: Мир, 1968. – С. 148–199.