

ХИМИЯ

УДК 541.64: 678.041.2

Л. Ю. СМОЛЯК, Н. Р. ПРОКОПЧУК, Ю. П. ЛОСЕВ, Ю. В. КОЧЕТКОВА

ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА КЛАССА ПОЛИДИСУЛЬФИДОВ С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ СИНЕРГИЗМОМ

(Представлено академиком В. С. Комаровым)

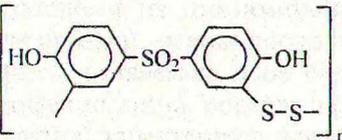
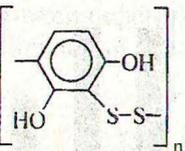
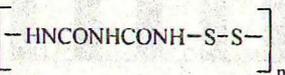
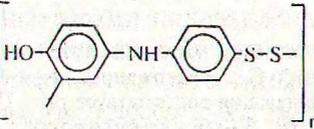
К традиционным стабилизаторам полиолефинов относятся несколько классов химических веществ: пространственно-затрудненные фенолы и амины, а также серо- и фосфорсодержащие соединения. Серосодержащие соединения относятся к классу разрушителей гидроперекисей (ГП). Этот тип стабилизаторов ингибирует стадию разветвления цепи, реагируя с ГП группами и препятствуя их распаду на радикалы [1].

Цель настоящей работы — получение ряда новых веществ класса полидисульфидов (ПДС) и исследование их эффективности в качестве термостабилизаторов для полиэтилена.

ПДС получены по реакции конденсации однохлористой серы с рядом окси- и аминосодержащих соединений [2, 3]. Реакцию конденсации проводят в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром в среде индифферентного растворителя — *o,m,n*-ксилола при температуре 80—85 °С. Однохлористая сера очищается перегонкой.

Структура ПДС идентифицирована методами определения элементарного состава, молекулярной массы, температуры плавления и инфракрасной спектроскопии. Характеристика полученных ПДС представлена в таблице.

Объектом исследования был нестабилизированный полиэтилен (ПЭ) высокого давления производства ПО «Полимир» (г. Новополоцк), марка 10803-020.

Полидисульфид	Условия получения		Т _{пл.} , °С	Молекулярная масса, г/моль
	Время, ч	Выход, мас. %		
4,4'-диоксибензилсульфона 	65	65	171—172	2350
резорцина 	45	95	175—179	1850
биурета 	24	87	131—133	1450
<i>n</i> -оксибензиламина 	12	95	155—160	3200

В качестве образца для сравнения был использован промышленный термостабилизатор полиолефинов класса фенилендиаминов Диафен НН — N, N-ди(нафтил-2)фенилендиамин-1,4 [4].

Для оценки эффективности стабилизаторов использовались методы исследования кинетики окисления композиций в среде кислорода и расчета энергии активации термоокислительной деструкции по методу Бройдо по данным термогравиметрического анализа. Методики приготовления композиций и испытаний описаны нами ранее [5, 6].

О способности веществ ингибировать процессы окислительной деструкции свидетельствует увеличение индукционного периода (ИП) и снижение изменения давления кислорода после 360 мин термоокисления полимера — $\Delta P_{O_2}(360)$ в сравнении с чистым ПЭ. Промышленный термостабилизатор Диафен НН показывает ИП — 45 мин и $\Delta P_{O_2}(360)$ — 22 Тор в наиболее эффективной концентрации 0,25 мас.%. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости ИП (а) и значения поглощенного к концу опыта кислорода (б) по результатам исследования кинетики окисления композиций. Здесь и далее концентрация ПДС [С] — в молях S на 1 кг полимера.

Как видно из рисунка, наибольшую эффективность исследованные вещества класса ПДС проявляют в концентрации 0,03 моль/кг. Наиболее эффективными являются ПДС биурета и *n*-оксидифениламина. ПДС 4,4'-диоксидифенилсульфона является термостабилизатором средней силы. ПДС резорцина проявляет слабую способность ингибировать термоокислительную деструкцию полиэтилена, его введение вообще не приводит к существенному появлению ИП.

Заметно, что при увеличении концентрации стабилизаторов до 0,04 моль/кг происходит значительное снижение эффективности, что свидетельствует о том, что найденная концентрация в 0,03 моль/кг является оптимальной для этого класса соединений. В массовых процентах это составляет от 0,25% для полидисульфида биурета до 0,4—0,45% для *n*-оксидифениламина и 4,4'-диоксидифенилсульфона.

На рис. 2 представлены результаты расчета энергии активации термоокислительной деструкции стабилизированных композиций по методу Бройдо.

Как видно из рис. 2, результаты расчета энергии активации подтверждают высокую эффективность ПДС биурета и *n*-оксидифениламина. ПДС 4,4'-диоксидифенилсульфона и резорцина проявляют слабые термостабилизирующие свойства, уступая Диафен НН.

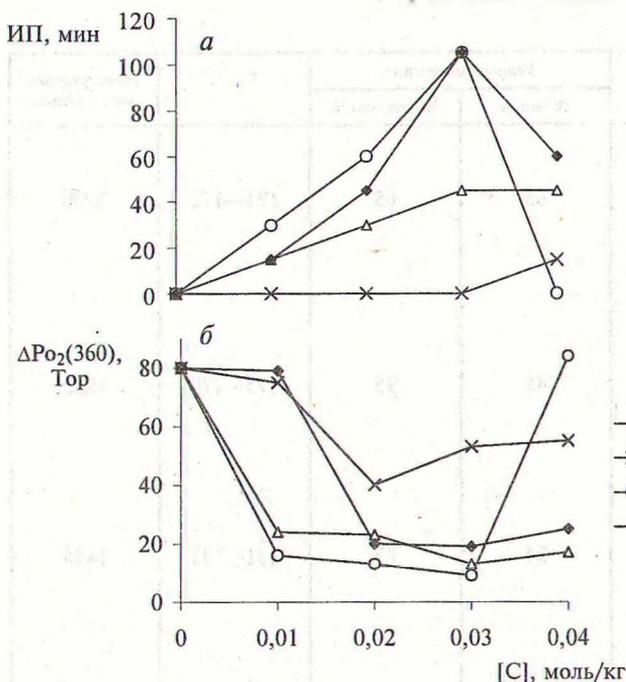


Рис. 1. Результаты исследования кинетики окисления композиций в чистом кислороде (полидисульфиды: 1 — 4,4'-диоксидифенилсульфона, 2 — резорцина, 3 — биурета, 4 — *n*-оксидифениламина)

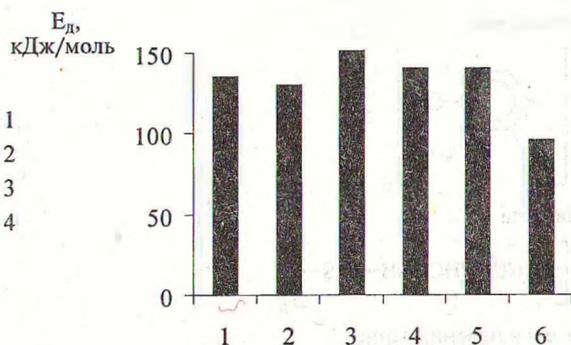


Рис. 2. Энергии активации термоокислительной деструкции композиций ПЭ, содержащих: 1—4 — 0,03 моль/кг ПДС (нумерация соответствует рис. 1), 5 — 0,25% Диафен НН, 6 — без стабилизатора

По результатам двух независимых методов исследования можно расположить исследованные вещества в ряд по убыванию термостабилизирующей эффективности следующим образом: ПДС биурета > ПДС *n*-оксидифениламина > Диафен НН ≈ ПДС 4,4'-диоксидифенилсульфона > ПДС резорцина.

Причина такого различия в эффективности соединений класса ПДС заключается, на наш взгляд, в проявлении внутримолекулярного синергизма в веществах, содержащих помимо дисульфидного мостика аминные группы. Как известно, вторичные ароматические амины, в которых атом азота экранирован объемными заместителями, являются ингибиторами окислительной деструкции полимеров типа InH [1] и взаимодействуют со свободными полимерными радикалами нейтрализуя их по реакции $R^\bullet + InH \rightarrow RH + In^\bullet$ и образуя малоактивные радикалы. К такому типу стабилизаторов относится и Диафен НН.

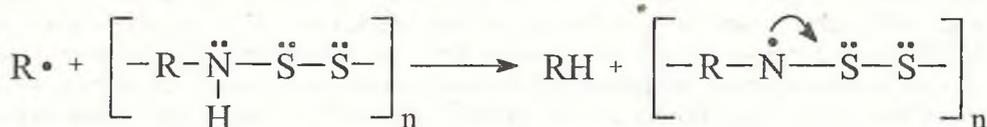
Напротив, серосодержащие соединения действуют по отличному от аминов механизму, отрывая кислород от ГП и тем самым дезактивируя ее (разрушители ГП). В инфракрасном спектре поглощения исследованных соединений, выделенных из ПЭ после термоокислительной деструкции, появляются полосы поглощения в области 1120–1160 и 1310–1350 cm^{-1} , характерные для сульфоновой группы $-SO_2-$.

В ряду исследованных соединений можно выделить ПДС резорцина и 4,4'-диоксидифенилсульфона, которые не содержат в своем составе аминогрупп, а также ПДС биурета и *n*-оксидифениламина, содержащие такие группы. Рассматривая попарно исследованные соединения мы можем сделать определенные выводы о влиянии строения молекулы на эффективность стабилизаторов:

1. Вещества, не содержащие в своем составе $-NH-$ групп — ПДС резорцина и 4,4'-диоксидифенилсульфона — проявляют слабую и среднюю эффективность. Более высокая эффективность ПДС 4,4'-диоксидифенилсульфона определяется, по-видимому, менее жесткой структурой молекулы, дающей определенную подвижность сегментам и улучшающей совместимость стабилизатора с полимером в сравнении с жесткой системой сопряжений сера — ароматическое кольцо для ПДС резорцина. ПДС 4,4'-диоксидифенилсульфона близок по эффективности к Диафен НН, стабилизатору аминного типа.

2. Вещества, содержащие в своем составе $-NH-$ группы наряду с дисульфидным мостиком, проявляют более высокую эффективность, что объясняется, по-видимому, эффектом внутримолекулярного синергизма этих групп, действующих по различным механизмам. На примере ПДС 4,4'-диоксидифенилсульфона и ПДС *n*-оксидифениламина видно, что при введении в состав молекулы $-NH-$ группы, способной реагировать со свободными радикалами, термостабилизирующая эффективность вещества существенно возрастает.

3. Рассматривая пару ПДС *n*-оксидифениламина и биурета следует отметить, что обычные алифатические амины не проявляют эффективности в качестве ингибиторов, т. к. образующиеся из них аминорадикалы не экранированы заместителями и являются достаточно активными, чтобы продолжать радикальный процесс окисления полимера. Таким образом, в рассматриваемой паре следовало бы ожидать более высокой эффективности ПДС *n*-оксидифениламина, содержащего классическую экранированную ароматическими кольцами $-NH-$ группу, характерную для наиболее эффективных промышленных стабилизаторов (в т. ч. Диафен НН). Тем не менее ПДС биурета не уступает и даже превосходит в эффективности ПДС *n*-оксидифениламина. Причиной такого роста эффективности, на наш взгляд, является делокализация электронной плотности по системе сопряжений $-N-S-S-$.



Помимо этого, молекула ПДС биурета не содержит ароматических колец, что улучшает ее совместимость с ПЭ.

Таким образом, исследованные вещества класса полидисульфидов являются термостабилизаторами полиэтилена. Эффективность их определяется строением молекулы и существенно возрастает при введении в молекулу группы $-NH-$, что объясняется возникновением внутримолекулярного синергизма между дисульфидной и аминной группами. Исследованные вещества класса ПДС проявляют наибольшую эффективность при концентрации 0,03 моль/кг (0,25–0,45 мас.%).

Полученные результаты позволяют рекомендовать вещества данного класса, в частности ПДС биурета и *n*-оксидифениламина для использования в качестве промышленных термостабилизаторов ПЭ.

Summary

Some polydisulfide class substances have been investigated as thermostabilizers of polyethylene. Concentration influence on efficiency has been investigated, and optimal concentration has been found. The influence of molecular structure of polydisulphides on their efficiency has been shown and discussed. Synergetic action of -S-S- and -NH- groups in one molecule has been observed, and mechanism that explained high efficiency of aliphatic polydisulphide of biuret has been proposed.

Литература

1. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986.
2. Лосев Ю. П., Бирюкова Н. М., Лосев В. И., Матюхин Н. Н., Зайцев А. А. / А. с. СССР 1561492.
3. Лосев Ю. П., Лосев В. И., Лебедев В. Т. / А. с. СССР 1722026.
4. Химические добавки к полимерам (справочник). М., 1981.
5. Смаляк Л. Ю., Пракапчук М. Р., Пракапович У. П., Климаўцова І. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 108–111.
6. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім навук. 1999. № 2. С. 93–95.

*Белорусский государственный технологический университет,
Белорусский государственный университет*

Поступило 29.07.2002