

УДК 541.64:536.4

Л. Ю. СМАЛЯК, М. Р. ПРАКАПЧУК, У. П. ПРАКАПОВІЧ,
 І. А. КЛІМАЎЦОВА

**УПЛЫЎ СЕРАЎТРЫМАЛЬНЫХ ЗАМЯШЧАЛЬНІКАЎ
 НА АКТЫЎНАСЦЬ ПРАСТОРАВА-СТРЫМАНЫХ АМІНАЎ
 У ЯКАСЦІ СТАБІЛІЗАТАРАЎ**

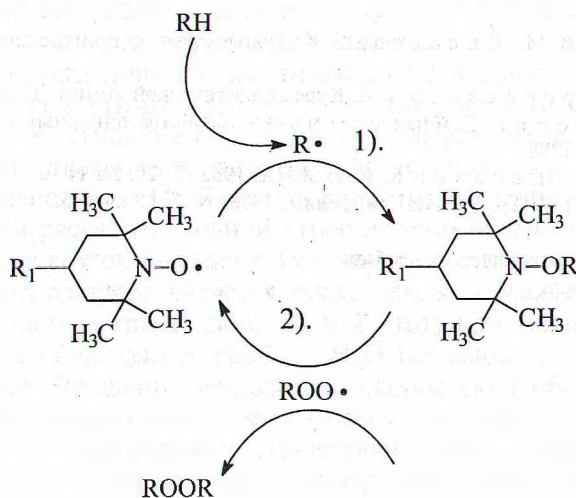
Роля стабілізатараў у працэсах тэрмаакісляльнай дэструкцыі палімераў агульнавядома [1]. Да традыцыйных тэрмастабілізатараў палімераў адносяцца некалькі класаў хімічных рэчываў: прасторава-стрыманыя фенолы, араматычныя аміны, сера- і фосфараўтрымальныя злучэнні. Усе гэтыя рэчывы звычайна ўступаюць у ланцуговую рэакцыю акіслення палімеру і інгібіруюць адну ці некалькі яе стадый, тым самым стрымліваючы рэакцыю ўвогуле.

Прасторава-стрыманыя аміны (ПСА) з'яўляюцца адносна новым і перспектыўным класам стабілізатараў палімераў. Гэты клас шырока выкарыстоўваецца ў апошні час перш за ўсё ў якасці фотастабілізатараў поліалефінаў. ПСА дзейнічаюць па хімічным механізме, таму з'яўляюцца таксама і тэрмастабілізатарамі [1].

У лабараторыі двойнога падпарадкавання НДІ ФХП БДУ-БДТУ вядзецца распрацоўка аичынных стабілізатараў класа ПСА [2]. Намі быў сінтэзаваны і выпрабаваны ў якасці тэрма- і фотастабілізатараў поліалефінаў шэраг спалучэнняў гэтага класа [2,3]. У ходзе даследаванняў была выяўлена вялікая залежнасць стабілізуючай актыўнасці ПСА ад структуры малекулы, перш за ўсё ад замяшчальнікаў пры 2,2,6,6-тэтраметылпіперыдынавым цыкле. Гэтая залежнасць дагэтуль тэрэтычна не абгрунтавана ў літаратуры, а механізм стабілізуючага дзеяння ПСА вывучаны толькі ў агульным выглядзе.

Работы па вывучэнні ўплыву замяшчальнікаў на актыўнасць ПСА дазваляць не толькі вынайсці высокаэфектыўныя стабілізатары палімераў, але і абгрунтаваць тэрэтычна прычыны іх эфектыўнасці [3].

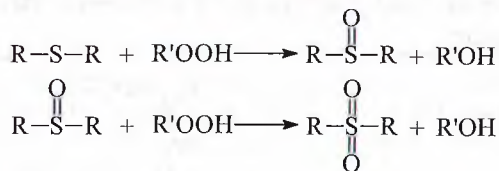
Мэтай гэтай работы была ацэнка эфектыўнасці спалучэнняў класа ПСА з сераўтрымальнымі групамі. Такія спалучэнні павінны мець якасці стабілізатараў комплекснага дзеяння, бо сумяшчаюць у складзе адной малекулы дзве групы (амін і сера), якія могуць актыўна інгібіраваць працэсы тэрмаакісляльнай дэструкцыі.



Прыведзены на схеме механізм дзеяння ПСА [1] заключаецца ў рэакцыях вытворных аміну — стабільных нітраксільных радыкалаў (НР) з свабоднымі палімернымі радыкаламі R• і ROO•. Пры гэтым у ходзе рэакцый (1) і (2) НР рэгенеруецца, што і абумоўлівае высокую эфектыўнасць стабілізатараў класа ПСА.

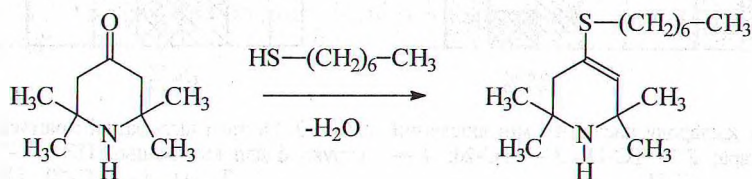
Сераўтрымальная спалучэнні адносяцца да класа разбуральнікаў гідраперакісаў (ГП). Гэты тып стабілізатараў інгібуе стадыю разгалінавання ланцуговай рэакцыі акіслення тым, што ўзаемадзейнічае з ГП групамі і перашкаджае іх распаду на радыкалы.

Такія ўласцівасцямі валодаюць сульфіды і сульфаксіды:

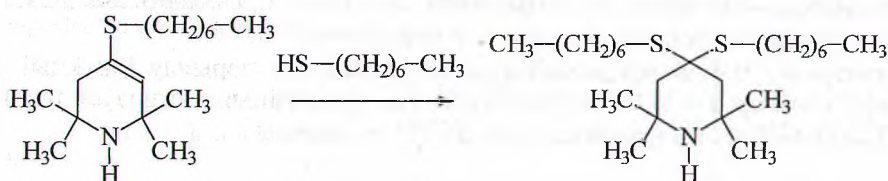


Эксперыментальная частка. Методыка сінтэзу сераўтрымальных ПСА добра вывучана [4], але даследаванні іх эфектыўнасці ў залежнасці ад структуры не праводзіліся.

Зыходным рэагентам для сінтэзу ПСА з'яўляецца трыацетонамін (2,2,6,6-тэтраметыл-4-піперыдын). Сінтэз сераўтрымальных спалучэнняў ажыццяўляецца наступным чынам:

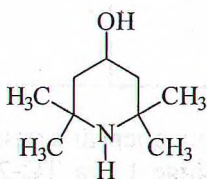


2,2,6,6-тэтраметыл-4-гептылтыя-
1,2,5,6-тэтрагідрапірыдын (ТС-20)



2,2,6,6-тэтраметыл-4,4-дыгептыл-
тыяпіперыдын (ТС-21)

Для параўнання быў даследаваны прасцейшы ПСА — 2,2,6,6-тэтраметылпіперыдын-4-ол (ТС-11).



Аб'ектам даследаванняў быў поліэтылен (ПЭ) нізкай шчыльнасці маркі 10803-020 вытворчасці ВА «Палімір» (г.Наваполацк).

Спалучэнні ТС-11, ТС-20 і ТС-21 уводзіліся ў палімер у канцэнтрацыі 0,4 і 0,8 % па масе на лабараторных вальцах з абагрэвам пры тэмпературы 160 ± 5 °С. Навеска палімеру — 30 г.

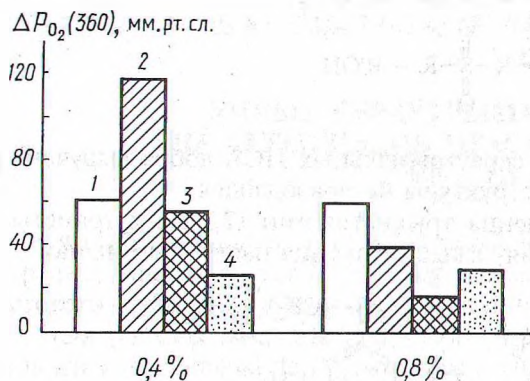
Для ацэнкі эфектыўнасці стабілізатараў былі выкарыстаны два агульнавядомыя метады: вызначэнне перыяду індукцыі акіслення і тэрмагравіметрычны аналіз.

Перыяд індукцыі вызначаўся пры наступных умовах: ціск кіслароду 350 мм рт. сл, тэмпература 200 °С, маса навескі 1 г. Па выніках вопыту знаходзілі таксама змяненне ціску кіслароду пасля 360 мін тэрмаакіслення палімеру — $\Delta PO_2(360)$. Аб здольнасці рэчываў да інгібі-

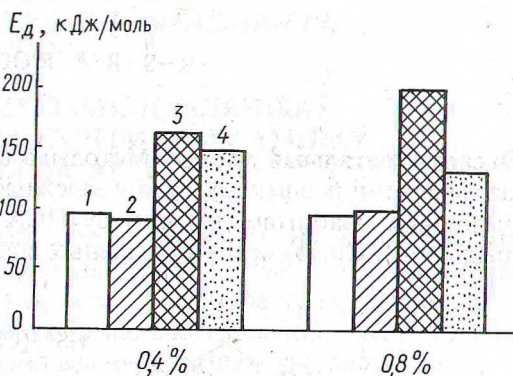
равання працэсаў акіслення палімеру сведчыць павелічэнне перыяду індукцыі і зніжэнне $\Delta P_{O_2}(360)$ у параўнанні з чыстым ПЭ.

Тэрмагравіметрычны аналіз (ТГА) праводзіўся пры хуткасці пад'ёму тэмпературы 5 град/мін у інтэрвале 20—500 °С на дэрыватографе ОД-103 фірмы МОМ (Венгрыя), навеска 200 мг, шкала вагаў 100 мг. Па даных ТГА разлічвалася энергія актывацыі працэсу тэрмаакісляльнай дэструкцыі E_d метадам Брайдо [5], разлік праводзіўся ў інтэрвале 280—400 °С.

Вынікі і іх абмеркаванне. На мал. 1 паказана велічыня змянення ціску кіслароду пасля 360 мін акіслення палімеру — $\Delta P_{O_2}(360)$. Чым больш кіслароду ўступіла ў рэакцыю, тым глыбей ідуць працэсы тэрмаакісляльнай дэструкцыі ў палімеры, тым меншы інгібіруючы эффект праяўляе ўведзены стабілізатар.



Мал. 1. Змяненне ціску кіслароду пасля 360 мін акіслення ПЭ: 1 — без стабілізатара; 2 — ТС-11; 3 — ТС-20; 4 — ТС-21



Мал. 2. Энергія актывацыі працэсу тэрмаакісляльнай дэструкцыі для кампазіцый ПЭ: 1 — без стабілізатара; 2 — ТС-11; 3 — ТС-20; 4 — ТС-21

З мал. 1 відаць, што пры канцэнтрацыі 0,4 % толькі ТС-21 прыкметна зніжае велічыню $\Delta P_{O_2}(360)$. Пры канцэнтрацыі 0,8 % усе з даследаваных рэчываў адметна зніжаюць колькасць паглынутага палімерам кіслароду, прычым лепш за іншых праяўляе сябе ТС-20. Для ТС-21 велічыня $\Delta P_{O_2}(360)$ практычна не змяняецца ў параўнанні з 0,4 %.

Пры канцэнтрацыі 0,4 % усе кампазіцыі акісляліся без перыяду індукцыі (гл. табліцу). Пры ўвядзенні ў палімер 0,8 % стабілізатараў ва ўсіх кампазіцыях назіраўся перыяд індукцыі, прычым для ТС-11 і ТС-21 — невялікі, а для ТС-20 — значны.

Вынікі даследавання перыяду індукцыі для ПЭ кампазіцый

Кампазіцыя	Перыяд індукцыі, хвілін
ПЭ	0
ПЭ+0,4 % ТС-11	0
ПЭ+0,8 % ТС-11	15
ПЭ+0,4 % ТС-20	0
ПЭ+0,8 % ТС-20	60
ПЭ+0,4 % ТС-21	0
ПЭ+0,8 % ТС-21	15

На мал. 2 прадстаўлены вынікі разліку энергій актывацыі.

Як відаць, ТС-11 практычна не змяняе E_d , а ТС-20 і ТС-21 значна павышаюць яе пры абедзвюх канцэнтрацыях. Эфект ад увядзення ТС-21 не ўзмацняецца з павелічэннем канцэнтрацыі, наадварот, энергія некалькі змяншаецца ў адрозненне ад ТС-20, для якога павелічэнне канцэнтрацыі суправаджаецца павелічэннем тэрмастабілізуючага дзеяння.

Атрыманая вынікі даследаванняў дазваляюць зрабіць некаторыя высновы:

Прасцейшы ПСА — 2,2,6,6-тэтраметылпіперыдын-4-ол (ТС-11) з'яўляецца слабым тэрмастабілізатарам пры 0,8 %, а пры канцэнтрацыі 0,4 % пагоршвае трываласць палімеру да акіслення. Увядзенне ў склад малекулы ПСА сераўтрымальных груп значна павышае яго здольнасць да інгібіравання працэсаў тэрмаакісляльнай дэструкцыі ПЭ.

Спалучэнне з дзвюма сераўтрымальнымі групамі (ТС-21) добра інгібіруе акісленне ужо пры 0,4 %, але пры павышэнні канцэнтрацыі далейшага росту эфектыўнасці не назіраецца,

больш за тое, ідзе некаторае зніжэнне энергіі актывацыі і $\Delta PO_2(360)$, што сведчыць аб перадазіроўцы.

Уласцівасці ТС-20 як тэрмастабілізатара павялічваюцца ад 0,4 да 0,8 % і перавышаюць ТС-21. Гэты эфект, відавочна, аб'умоўлены сумесным інгібіруючым дзеяннем груп аміну і серы.

Аналізуючы розніцу паміж эфектыўнасцю ТС-20 і ТС-21, можна зрабіць вывад, што дзве сераўтрымальныя групы ў складзе ПСА не дазваляюць аміну поўнасцю выявіць свае інгібіруючыя ўласцівасці. Зыходзячы з механізму дзеяння, можна выказаць меркаванне, што сераўтрымальныя групы рэагуюць з ГП, якія неабходны для рэгенерацыі НР у каталітычным цыкле.

Трэба адзначыць некаторую розніцу ў выніках, атрыманых двума выкарыстанымі метадамі. Яна аб'умоўлена тым, што перыяд індукцыі вызначаецца пры тэмпературы 200 °С, у той час як разлік энергіі актывацыі пачынаецца з 280 °С. Гэта адбываецца на выніках даследавання ў тым выпадку, калі рэчыва пачынае праяўляць інгібіруючыя ўласцівасці толькі пры высокатэмпературным акісленні палімеру.

Такім чынам, вынікі даследаванняў спалучэнняў піперыдынавага рада з рознымі замяшчальнікамі паказалі, што 2,2,6,6-тэтраметылпіперыдын-4-ол (ТС-11), які мае ў складзе групу —ОН, малаэфектыўны ў працэсах інгібіравання тэрмаакісляльнай дэструкцыі ПЭ. Сераўтрымальныя ПСА, 2,2,6,6-тэтраметыл-4-гептылтыя-1,2,5,6-тэтрагідрапірыдын (ТС-20) і 2,2,6,6-тэтраметыл-4,4-дыгептылтыяпіперыдын (ТС-21) з'яўляюцца высокаэфектыўнымі тэрмастабілізатарамі ПЭ. З іх найбольшы інгібіруючы эфект праяўляе ПСА з адной сераўтрымальнай групай — ТС-20.

*Беларускі дзяржаўны
тэналагічны ўніверсітэт,
НДІ фізіка-хімічных праблем
Белдзяржуніверсітэта*

*Паступіла ў рэдакцыю
10.02.99*

Summary

Compounds of the group of sterically hindered amines with sulphur-containing substitutes have been studied as inhibitors of thermal-oxidative degradation of polyethylene. The influence of the number of the groups -S-R in the stabilizer molecule on its properties has been demonstrated.

Літаратура

1. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М. 1986.
2. Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р. // Тр. первой междунар. науч. практ. конф. РЭКнефтехим-1. Новополоцк, 1998. С. 95—99.
3. Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Материалы конф. Мн., 1998. С. 157—159.
4. Синтез и области применения производных триацетонамина. Обзорная информация. Сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». М., 1977.
5. Прокопчук Н. Р. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 4. С. 119—121.