

УДК 541.64:536.4:678.048

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. Р. ПРОКОПЧУК<sup>1+</sup>, Л. Ю. СМОЛЯК<sup>1</sup>, И. Н. СВИБОВИЧ<sup>1</sup>, Г. ХАПУГАЛЛЕ<sup>1</sup>, В. П. ПРОКОПОВИЧ<sup>2</sup>,  
И. А. КЛИМОВЦОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.  
<sup>2</sup> НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская 14, 220028 г. Минск, Беларусь.

*В процессах фото- и термоокислительной деструкции полиэтиленовых, полипропиленовых и полиамидных пленок, а также термоокислительного старения и многократных деформаций резины на основе натурального каучука исследованы синтезированные с использованием новых технологий соединения класса пространственно-затрудненных аминов. Показана более высокая эффективность некоторых синтезированных стабилизаторов в сравнении с промышленными, а также возможность применения бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата в качестве стабилизатора полимеров различных классов.*

### Введение

Пространственно-затрудненные амины (ПЗА) – новый высокоэффективный класс фото- и термостабилизаторов, который в последнее время находит применение в производстве основных крупнотоннажных полимеров (полиолефинов, полистирольных и АБС-пластиков, полиамидов, полиэфиров, полиуретанов, синтетических и натуральных каучуков и др.) [1].

Стабилизаторы такого типа обладают малой летучестью при переработке полимеров, хорошо совмещаются с ними и не мигрируют на поверхность изделий при эксплуатации, выдерживают обработку изделий (волокон) горячей водой с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Зарубежные производители стабилизаторов широко проводят работы по синтезу таких веществ. Следует отметить разработки швейцарской фирмы Ciba Geigy (серия Tinuvin и Chimassorb), западно-германской фирмы BASF (серия Uvinul) и др.

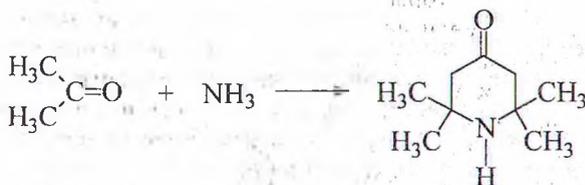
В лаборатории двойного подчинения НИИ ФХП БГУ – БГТУ, занимающейся стабилизацией пластмасс, резины и волокон, ведется поиск эффективных и недорогих отечественных стабилизаторов класса ПЗА.

### Экспериментальная часть

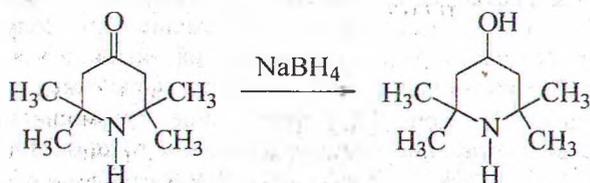
Разработанная нами технология получения ПЗА включает несколько стадий.

Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетра-

метил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. В отличие от существующих способов [1] (повышенная температура, выход лишь 25%) нами предлагается проведение конденсации при комнатной температуре с выходом целевого продукта 60–70%.



На второй стадии проводится восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона боргидридом натрия до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола безавтоматическим методом в водно-щелочной среде, т. е. без использования органических растворителей, тогда как по существующим методам [1, 2] восстановление проводят в спиртовом растворе с последующим экстрагированием продукта диэтиловым эфиром.



Третья стадия синтеза – реакции 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола, в результате которых получают ПЗА различной структуры. По-

лученные ПЗА обладают различной эффективностью при стабилизации полимеров.

Одним из наиболее эффективных синтезированных нами соединений является стабилизатор на основе бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталата (ТС-8). Он получается взаимодействием диметилтерефталата с 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинолом в среде толуола в присутствии катализаторов переэтерификации основного характера ( $\text{KOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ). Продолжительность синтеза 5–6 ч, выход продукта составляет 90% (перекристаллизация из метанола). При промышленной реализации данного синтеза стоимость готового продукта будет в 1,5–2 раза меньше, чем импортных аналогов. Используемое сырье (ацетон и аммиак) доступно и недорого, диметилтерефталат является крупнотоннажным реагентом, используемым Могилевским ПО «Химволокно».

Полученные стабилизаторы исследовали при термо- и фотоокислительной деструкции полиэтилена (ПЭ) марки 10803-020, полипропилена (ПП) марки Hostalen PPU, полиамида-6 (ПА-6) марки ПА-6-210/310 с относительной вязкостью 3,1 ед. производства ГПО «Химволокно», а также при термоокислительной деструкции и многократном растяжении резин на основе натурального каучука (НК).

Методика получения и испытаний ПЭ и ПП пленок описана в работах [3, 4]. По результатам механических испытаний определялось время до 50%-ой потери относительного удлинения  $\tau_{50}(\varepsilon)$  для ПЭ и прочности  $\tau_{50}(\sigma)$  для ПП.

Стабилизаторы и вулканизирующую группу в резиновые смеси вводили на лабораторных вальцах. Смеси вулканизовали на гидравлическом вулканизационном прессе с электрообогревом плит по оптимальным режимам. Влияние противостарителей на свойства резин исследовали по стандартным методикам согласно ГОСТ 270-75 – определение прочностных свойств, ГОСТ 9.024-74 – определение теплостойкости по показателю старения и ГОСТ 261-79 – определение динамической выносливости.

Полиамидные пленки отливали из растворов ПА-6 в муравьиной кислоте по следующей методике: 2 г полимера с относительной вязкостью 2,8 ед. растворяли при комнатной температуре в 28 мл кислоты, затем в раствор добавляли 6 мг стабилизатора и тщательно его перемешивали. Полученный раствор тремя порциями разливали в чашки Петри, которые выдерживали в термошкафу в течение 1 ч при 80 °С. Ускоренное термоокислительное старение пленок проводили в термошкафу при 177 °С в течение 2 ч, а УФ-старение под лампой ДРТ-375 на расстоянии 40 см в течение 22 ч. Прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве пленок определяли на приборе УМИВ-3 при зажимной длине образца 25 мм и скорости перемещения захватов 5 мм/мин.

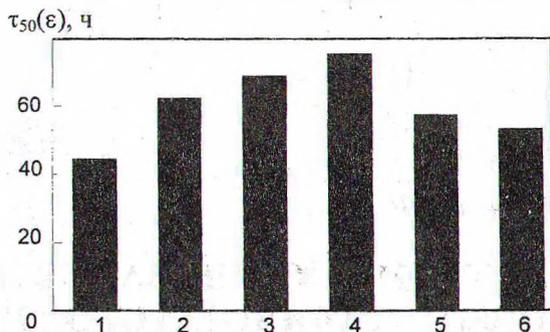


Рис. 1. Влияние стабилизаторов (0,4%) пленок ПЭ на потерю их относительного удлинения после УФ-облучения: 1 – без стабилизатора; 2 – ТС-8; 3 – ТС-47; 4 – ТС-66; 5 – Chimassorb 944 L/D; 6 – Uvinul 5050 H

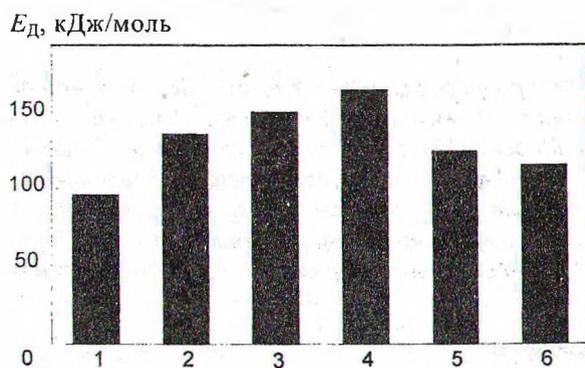


Рис. 2. Влияние стабилизаторов (0,4%) на энергию активации термоокислительной деструкции композиции ПЭ. Обозначения те же, что и на рис. 1

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты испытаний ПЭ в процессах фотостарения.

Видно, что ТС-8 и ТС-66 превосходят по эффективности промышленные аналоги класса ПЗА. Стабилизация ПЭ-пленок позволяет увеличить срок их службы в 2–3 раза.

Полученные данные о высокой эффективности синтезированных ПЗА в качестве фотостабилизаторов ПЭ подтверждается их исследованиями в процессах термостарения ПЭ по данным термогравиметрического анализа (ТГА) и фотостарения ПП.

Из рис. 2 видно, что ТС-8, ТС-47 и ТС-66 являются термостабилизаторами ПЭ и по эффективности действия превосходят аналоги класса ПЗА.

На рис. 3 представлены результаты исследований свойств ПП в процессе фотостарения.

Исследуемые стабилизаторы позволяют увеличить сроки службы изделий из ПП в 4–5 раз. ТС-8 и ТС-47 превосходят аналоги класса ПЗА и рекомендуемый для стабилизации ПП данной марки стабилизатор концерна Hoechst–Hostavin-System VN 53984.

По данным предварительных исследований, проведенных с использованием стандартной рези-

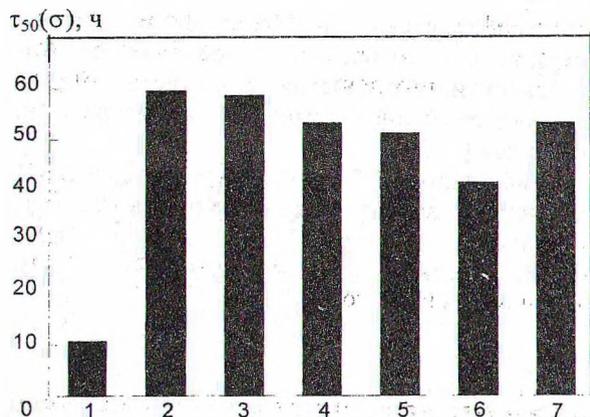


Рис. 3. Влияние стабилизаторов (0,4%) пленок ПП на потерю их прочности после УФ-облучения. 1–6 – обозначения те же, что и на рис. 1; 7 – Hostavin-System VN 53984

новой смеси и результатов, представленных в табл. 1, видно, что ТС-8, введенный в индивидуальном виде, ингибирует процесс термоокисления резин (100 °С, 216 ч, воздух) и по ингибирующему действию превосходит диафен ФП, широко применяемый в резиновой промышленности.

Однако при исследовании усталостной выносливости (250 циклов/мин,  $E_{\text{дин}} = 200\%$ , в отсутствие статической составляющей) установлено, что резина с ТС-8 уступает резине с диафеном ФП при одинаковом их содержании. Поскольку диафен ФП, согласно литературным данным [6], является одним из наиболее эффективных противометаллов, имело смысл исследовать в комбинации с ним ТС-8 с целью повышения усталостной выносливости резин (табл. 1).

Суммарное содержание комбинации стабилизаторов составило 2,0 мас. ч. Соотношение содержания диафена ФП и ТС-8 в рамках комбинации составило 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1.

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания диафена ФП в комбинации с ТС-8 эффективность защитного действия при термоокислении снижается, а показатель усталостной выносливости растет. Следовательно, при необходимости повысить термостабильность или усталостную выносливость резины, можно варьировать соотношение диафена ФП и ТС-8 в пределах суммарного содержания комбинации 2,0 мас. ч.

Практический интерес представляют исследования наполненных резин, непосредственно применяющихся в промышленности, т. к. введение наполнителя оказывает значительное влияние на деформационно-прочностные свойства вулканизаторов. Поэтому для дальнейших испытаний использовали промышленную резиновую смесь на основе НК, используемую для изготовления левого колеса протектора СКГШ.

Промышленная резиновая смесь содержит в качестве химических стабилизаторов комбинацию

Таблица 1. Влияние содержания стабилизатора (мас. ч) на свойства стандартной резины

Показатель (после старения)	ТС-8 2	Диафен ФП + ТС-8 2				Диафен ФП 2
		1:4	2:3	3:2	4:1	
Коэффициент сохранения прочности, $K_f$	0,9	0,79	0,46	0,42	0,33	0,62
Коэффициент сохранения относительного удлинения, $K_e$	0,9	0,93	0,83	0,77	0,78	0,86
Усталостная выносливость, $E_{\text{дин}}$ , тыс. циклов	12,0	18,0	19,0	22,0	23,0	24,0

Таблица 2. Влияние содержания стабилизатора (мас. ч) на свойства протекторной резины

Показатель	Диафен ФП + сан- тофлекс-13 1:1	ТС-8 2	Диафен ФП + ТС-8 2				Диафен ФП 2
			1:4	2:3	3:2	4:1	
$K_f$	0,47	0,33	0,28	0,45	0,43	0,38	0,37
$K_e$	0,62	0,53	0,55	0,58	0,61	0,54	0,61
$E_{\text{дин}}$ , тыс. циклов	28,6	14,3	28,5	30,5	33,3	37,0	26,8

диафена ФП (1,0 мас. ч.) и сантофлекса-13 (1,0 мас. ч.). Нами была произведена их замена на комбинацию диафена ФП и ТС-8. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что ТС-8 в индивидуальном виде по эффективности действия уступает комбинации промышленных стабилизаторов. Однако резины, содержащие комбинацию диафена ФП и ТС-8 при их соотношениях 2:3 и 3:2 по коэффициентам сохранения прочности и относительного удлинения после теплового старения находятся на уровне промышленной резины, а по показателю усталостной выносливости превосходят ее.

Несмотря на существенное влияние наполнителя на свойства резин, очевидно, что ТС-8 является стабилизатором резин и в комбинации с диафеном ФП при определенных соотношениях более эффективно защищает резины от термоокисления и деструкции при многократных деформациях растяжения.

Анализ данных по гермостабильности полиамидных пленок (табл. 3) показывает, что синтезированные вещества ТС-8, ТС-66 и ТС-57 явля-

Таблица 3. Свойства пленок из ПА-6

Стабилизатор	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$K_e$ , %	$K_f$ , %
1 Отсутствует	42	23	10	9
2 Н-1	44	20	82	60
3 Си-содержащий ГПО «Химвлокно»	46	25	84	82
4 Фирма «Циммер»	43	26	81	62
5 ТС-8	44	22	59	57
6 ТС-66	43	24	56	54
7 ТС-18	47	20	26	25
8 ТС-57	43	21	52	50
9 ТС-8+Н-1 (5:1)	46	26	96	93

Примечание. Содержание стабилизатора 0,3 мас.%, термостарение при 177 °С в течение 2 ч

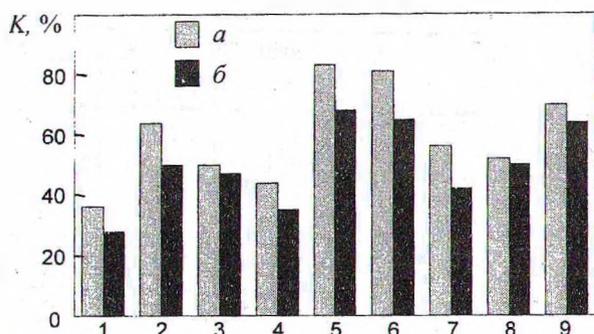


Рис. 4. Коэффициенты сохранения прочности (а) и относительного удлинения (б) пленок ПА-6 после УФ-облучения в течение 22 ч. Содержание стабилизаторов – 0,3 мас.%. Обозначения те же, что и в табл. 3

ются эффективными стабилизаторами ПА-6, незначительно уступающими лучшим термостабилизаторам, применяющимся в производстве ПА-6 ГПО «Химволокно».

ТС-57 менее эффективен по сравнению с ТС-8 и ТС-66 вследствие своей монофункциональности (содержит одну пиперидинильную группировку). ТС-18 проявляет меньшую активность в процессе подавления термоокислительной деструкции макромолекул ПА-6, т. к. он является не амином, а амидом, не способным к образованию НР, тормозящего радикальные процессы термоокислительной деструкции полимера по известному механизму [5].

Комбинация ТС-8 с Н-1 при соотношении 5:1 проявляет синергизм и может быть рекомендована в качестве недорогого термостабилизатора повышенной эффективности.

К важнейшему преимуществу исследованных ПЗА следует отнести то, что они являются одновременно фотостабилизаторами ПА-6. При этом их эффективность выше, чем импортных реагентов, применяемых ГПО «Химволокно» (рис. 4).

Ряды эффективности ПЗА как фото- и термостабилизаторов совпадают, что объясняется схожим механизмом их действия в процессах фото- и термоокислительной деструкции алифатических полиамидов [5, 7].

Комбинация ТС-8 и Н-1 при соотношении 5:1 проявляет незначительный антагонизм в процессе фотоокислительной деструкции. Однако эффективность действия этой комбинации выше, чем импортных стабилизаторов ПА-6.

## Выводы

Синтезированные нами стабилизаторы класса ПЗА можно применять для крупнотоннажных полимеров, производимых и перерабатываемых в Республике Беларусь. Промышленное производство новых стабилизаторов позволит снизить расходы на импорт, увеличить срок службы изделий и снизить их стоимость.

## Литература

1. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов // Обзор. инф., сер. «Химикаты для полимерных материалов». М.: НИИТЭХИМ (1983)
2. Синтез и области применения триацетонамина // Обзор. инф., сер. «Вспомогательные вещества для полимерных материалов». М.: НИИТЭХИМ (1977)
3. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. Термостабилизация полиэтилена пространственно-затрудненными аминами // Весці НАНБ, сер. хім. навук (1999), № 2, 93–95
4. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. Фотостабилизатор полипропилена // Доклады НАНБ, 42 (1998), № 6, 65–68
5. Step E. N., Tumo N. F., Gande M. E., Klemchuk P. P. Mechanism of polymer stabilisation by HALS. Model investigation of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers // Macromolecules, 27 (1994), 2529–2539
6. Справочник резинщика. М.: Химия (1971)
7. Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А. Новые термостабилизаторы полиамида-6 // Весці НАНБ, сер. хім. навук (1999), № 1, 114–119

Prokopchuk N. R., Smolyak L. Yu., Svibovich I. N., Hapugalle G., Prokopovich V. P., Klimovtsova I. A. Synthesis and research of the effectiveness of new stabilizers for polymeric materials.

Structurally hindered amines (HA) was synthesized by new technologies and investigated as a photo- and thermostabilizers of polyethylene, polypropylene and polycapraamide. Besides, the effectiveness of HA in thermal degradation and multiple deformations of natural rubber have been tested. A higher efficiency of bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)terephthalate compared to industrial stabilizers for different polymers was demonstrated.

Поступила в редакцию 20.09.99.

© Н. Р. Прокопчук, Л. Ю. Смоляк, И. Н. Свибович, Г. Хапугалле, В. П. Прокопович, И. А. Климовцова, 2000.