

А. И. Зеленский, Л. В. Туркина, Н. Н. Цыбулько

ВЛИЯНИЕ СМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Улучшить качество пластических масс и изделий из них можно путем синтеза новых видов полимеров, а также путем изыскания способов увеличения эксплуатационных свойств полимеров за счет введения в них различных добавок — ингибиторов процесса «старения» полимеров.

Под влиянием тепла, света, радиоактивных излучений, механических воздействий, особенно в присутствии кислорода, полиэтилен, как и все полимеры, «стареет», в нем происходят химические процессы, приводящие к ухудшению прочностных свойств.

Интенсивному «старению» полиэтилен подвергается в процессе переработки, когда полимер подвергается механическим воздействиям при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха.

Наблюдается термоокислительная деструкция материала. Деструктированный в процессе переработки полимер имеет при дальнейшей эксплуатации в изделии пониженные прочностные свойства и пониженную стойкость к процессам «старения».

Для увеличения срока службы в полиэтилен вводят различные добавки-стабилизаторы. Вопросы стабилизации полимерных материалов против термоокислительной деструкции привели в последние годы к исследованию для этих целей большого количества соединений, главным образом аминов, фенолов, различных серусодержащих соединений и др.

Нами был исследован целый ряд новых стабилизаторов, из которых наилучшую эффективность защиты полиэтилена к действию повышенных температур и кислорода воздуха показал диизопрпилдитиофосфат цинка или цинковая соль диалкилового эфира дитиофосфорной кислоты (ДФЗн). Подобные соединения известны и применяются в качестве эффективных масел.

Это вещество отлично от фенольных антиоксидантов, которые резко увеличивают индукционный период окисления полимерных материалов, но не оказывают существенного влияния на последующий процесс автоокисления. Диалкилдитиофосфаты металлов влияют на дальнейший ход окисления и после индукционного периода, являясь при этом активными разрушителями гидроперекисей.

Поскольку известно, что смесь антиоксидантов дает больший стабилизирующий эффект, чем каждый из стабилизаторов в отдельности, мы исследовали в данной работе действие диизопрпилдитиофосфата цинка в смеси с антоноксом и топанолом. Эти вещества применяются для стабилизации полиэтилена. Антиоксиданты и их смеси вводились в полиэтилен высокого давления марки 10802-020 путем вальцевания на лабораторных вальцах при режиме ($T = 150^\circ\text{C}$; $n = 60$ об/мин; зазор = 0,55 мм; $\tau = 10$ мин). Количество вводимых веществ и их смесей в каждом образце составляло 0,25 вес. %.

Эффективность этих смесей в качестве стабилизаторов полиэтилена высокого давления оценивалась сравнением физико-механических свойств до и после ускоренного термостарения. Ускоренное термостарение осуществлялось путем вальцевания при температуре 160°C в течение 2,4 ч. Для определения физико-механических свойств указанных композиций, которые являются одним из главных показателей степени старения, готовились пленки методом прессования при $T=160^{\circ}\text{C}$ и давлении 70 кгс/см², а затем из полученных пленок заготавливались образцы в виде двусторонних лопаточек. Испытания проводились на разрывной машине РМИ-60 в соответствии с ГОСТ 270—64. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Прочностные свойства полиэтилена высокого давления до и после ускоренного «старения» с различными добавками

Состав смеси	Исходные данные		Термостарение			
	кгс/см ²	%	2 ч		4 ч	
			кгс/см ²	%	кгс/см ²	%
Нестабилизированный полиэтилен	131,5	585,0	129,8	223,3	Пленки не получены	
Сантонокс	150,2	536,0	141,6	526,0	140,4	450,0
Топанол	131,4	510,0	141,4	292,2	Пленки не получены	
Диизопропилдитиофосфат цинка (ДТФ Zn)	170,8	558,0	144,1	486,0	125,8	453,3
Смесь 1	145,8	528,0	158,8	524,0	145,0	470,8
Смесь 2	138,1	496,0	137,9	452,0	136,6	422,0
Смесь 3	148,0	524,0	147,1	490,0	140,6	450,0

Примечание. Состав смесей антиоксидантов, вес. %:

Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
Сантонокс 0,1	Сантонокс 0,1	Сантонокс 0,05
Топанол 0,05	Топанол 0,1	Топанол 0,1
ДТФ Zn 0,1	ДТФ Zn 0,05	ДТФ Zn 0,1

Из экспериментальных данных видно, что после ускоренного термостарения физико-механические свойства исходного полиэтилена резко падают. После 4 ч вальцевания из нестабилизированного полиэтилена пленки получить не удалось. По-видимому, из-за большой деструкции полиэтилена резко увеличивается адгезия к формирующим пластинам. Аналогичная картина наблюдалась и при получении пленок из полиэтилена, стабилизированного топанолом.

Сантонокс, диизопропилдитиофосфат цинка и смеси антиоксидантов значительно ингибируют процесс термостарения. При введении указанных стабилизаторов увеличивается прочность исходного материала. Наибольшее увеличение имеют образцы, пленок при введении диизопропилдитиофосфата цинка, а также при введении сантонокса.

Наиболее эффективна смесь 1. При введении указанной смеси прочность исходного материала ($\delta=145,8$ кг/см², $\varepsilon=528\%$) выше, чем у исходного полиэтилена.

После ускоренного термостарения в течение 4 ч прочностные свойства изменились незначительно (предел прочности падает на 0,6, а относительное удлинение на 11,3%), в то время как при введении сантонокса предел прочности падает на 5,8, а относительное удлинение — на 24,5%. Таким образом, смесь стабилизирующих добавок рецептуры 1 наиболее эффективна и может быть рекомендована для использования в промышленности.