

И.К.Леонова,  
А.И.Зеленский,  
Г.Ф.Рябцева

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ВУЛКАНИЗОВАННОМ НАПОЛНЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Вулканизованный органической перекисью полиэтилен низкой плотности имеет высокие механические и химические свойства, термо- и теплостойкость порядка  $250^{\circ}\text{C}$ , что дает возможность широкого применения его во многих областях техники, и в частности в кабельной промышленности [1,2].

Вопросам стойкости к процессам старения этого перспективного материала до сих пор уделено мало внимания, хотя и известно, что широко применяемые в промышленности стабилизаторы полиэтилена (например, диафен НН) малоэффективны в вулканизованном полиэтилене [3,4].

Введение наполнителя создает условия для многократной рекристаллизации полимера после термоокислительной деструкции, а наличие остатков перекиси ускоряет процессы старения полиэтилена. Все это требует исследований по изучению и изысканию новых эффективных стабилизаторов для вулканизованного наполненного полиэтилена.

В данной работе в качестве наполнителя вулканизованного полиэтилена исследовалась белая сажа марки БС-120. Она хорошо диспергируется в полимере, и благодаря большой удельной поверхности достигается высокое наполнение вулканизованного полиэтилена. Определен оптимальный состав композиции, имеющей максимальные прочностные свойства: белой сажи - 32, перекиси дикумила - 4,5%. В качестве стабилизаторов вулканизованного наполненного полиэтилена исследовались антиоксиданты фенольного типа пространственно-затрудненной структуры, синтезированные В.В.Ершовым с сотрудниками в Институте химической физики АН СССР.

Известно [5], что наибольшей эффективностью обладают фенольные производные с трет-бутильными заместителями в орто-, орто-положении к гидроксилу и заместителями различной природы в пара-положении к оксигруппе, отделенными от фенольного кольца минимум одной метиленовой группой. К по-

добным стабилизатором относятся эфиры 3,5-ди-трет-бутил-4-окси-фенилпропионовой кислоты, каковыми и являются применяемые вещества: 1,2-этилиден-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-окси-фенил-пропионат), промышленное название "фенозан 27"; 2,2-ди-этилендио-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-окси-фенилпропионат), "фенозан 30"; 2,2-диэтиленгликоль-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-окси-фенилпропионат), "фенозан 28"; эквимолекулярный комплекс бутилового спирта (1 моль: 1 моль) и пентаэритрил-тетраakis (3,5-ди-трет-бутил-4-окси-фенилпропионата), "фенозан 23".

Каждый фенозан вводился от 0, до 3,5 вес. % в вулканизованный наполненный полиэтилен. Все композиции вулканизовались при  $T=175^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин, при давлении  $300\text{ кг/см}^2$ . Оказалось, что для каждого фенозана оптимальные концентрации, дающие максимальный ингибирующий эффект, различны. Были определены индукционные периоды окисления кислородом всех композиций с различным содержанием фенозана. Для оптимальных концентраций фенозанов, определенных по прочностным характеристикам композиций до и после термо- и светостарения, индукционные периоды окисления довольно высокие - от 210 до 470 мин при жестких условиях - температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , давлении 300 мм рт. ст. Результаты представлены в табл. 1.

Все композиции с различным содержанием фенозанов подвергались ускоренному термостарению при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 120 ч и светостарению - ультрафиолетовому облучению лампой ТНК-500 - в течение 75 ч. По изменению относительного удлинения до и после термо- и светостарения были подсчитаны коэффициенты старения для всех композиций. По коэффициентам термостарения композиции с различными фенозанами располо-

Т а б л. 1. Индукционные периоды окисления кислородом при  $200^{\circ}\text{C}$ , давлении 300 мм рт.ст.

Фенозан 27		Фенозан 28		Фенозан 23		Фенозан 30	
концентрация, %	время, мин	концентрация, %	время, мин	концентрация, %	время, мин	концентрация, %	время, мин
1,6	190	2,2	360	2,6	140	1,4	165
1,8	210	2,4	395	3,0	470	1,6	200
2,0	210	2,6	395	3,4	480	1,8	360
2,2	260	2,8	400	3,6	485	2,0	360
2,4	365	3,0	440	-	-	2,2	360
						2,4	360

жились следующим образом, начиная с самого высокого: 1,8% - фенозана 27; 1,6 - фенозана 30; 3 - фенозана 28; 3% - фенозана 23.

По коэффициентам светостарения композиции с фенозанами расположились в том же порядке:

Можно предложить следующий механизм действия фенозанов. Фенолы с различной скоростью реагируют с радикалами  $RO_2^{\cdot}$ ,  $RO^{\cdot}$ ,  $R^{\cdot}$ . Первой стадией этих реакций является образование феноксильного радикала [6]. Если образовались устойчивые феноксильные радикалы, они могут погибнуть в повторной реакции с указанными выше радикалами, давая хинолидные неактивные соединения. Если же возникли нестабильные феноксильные радикалы, то они способны погибнуть либо в реакции с указанными радикалами, либо с образованием замещенных фенолов, либо за счет реакции димеризации. При наличии заместителей в орто-или пара-положении фенола, содержащих атомы водорода в  $\alpha$ -положении, возможны иные причины гибели возникающих феноксильных радикалов. Например, в реакции диспропорционирования в этом случае возникает исходный фенол и соответствующий метиленхинон, которые также способны реагировать с радикалами  $RO_2^{\cdot}$ ,  $RO^{\cdot}$ ,  $R^{\cdot}$ . Таким образом, в зависимости от исходного строения фенола возможен многократный процесс взаимодействия фенольных соединений с радикалами окисляющей среды, а при двух и более фенольных фрагментах в молекуле стабилизирующей добавки - сшивки радикалов полимера.

Выводы. Исследованные в вулканизованном наполненном полиэтилене пространственно-затрудненные фенолы типа "фенозан" в зависимости от своего строения дают высокий ингибирующий эффект при окислении композиции, имеют высокие коэффициенты старения по сравнению с нестабилизированными и сохраняют свой цвет, что дает возможность окрашивать изделия в различные тона. Следовательно, фенозаны являются высокоэффективными термо- и светостабилизаторами вулканизованного наполненного полиэтилена. Разработанные композиции можно рекомендовать для промышленных испытаний.

#### Л и т е р а т у р а

1. Аллигер Г., Сетун И. Вулканизация эластомеров. М., 1967, с. 78.
2. Окада Масаоми и др. Композиция на основе сшитого полиэтилена. Пат. № 48-17456 от 29.05.73. Япония.
3. Зеленский А.И. Стабилизация окрашенного вулканизованного полиэтилена - В сб.: Химия и химическая техно-

логия. Вып. II. Минск, 1977, с. 10. 4. Евдокимов Е.И. и др. Вулканизуемая композиция на основе гомо- или сополимера этилена. Авт.свид. № 484227, 1975. 5. Матвеева Е.Н., Кириллова Э.И., Демидова В.М. Старение и стабилизация карбоцепных полимеров. - Пластмассы, 1976, № 2, с. 6-10. 6. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы М., 1972.